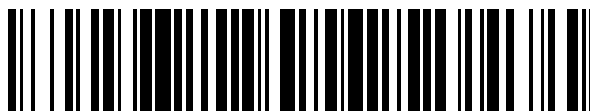


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 204**

51 Int. Cl.:
C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06819672 .4**
96 Fecha de presentación: **22.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1969155**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54 Título: **Procedimiento de realización de un revestimiento a base de un óxido cerámico adaptado a la geometría de un sustrato que presenta unos motivos en relieve**

30 Prioridad:
23.11.2005 FR 0553554

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BÂTIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**LEBRETTE, SÉVERINE;
BOY, PHILIPPE;
BELLEVILLE, PHILIPPE y
MONTUILLIOUT, YVES**

74 Agente/Representante:
PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 393 204 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

Procedimiento de realización de un revestimiento a base de un óxido cerámico adaptado a la geometría de un sustrato que presenta unos motivos en relieve

5

Campo técnico

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de realización de un revestimiento a base de un óxido cerámico adaptado a la geometría de un sustrato que presenta unos motivos en relieve, en particular unos motivos de tamaño micrométrico.

10

El campo técnico general de la invención puede definirse, por lo tanto, como el de los revestimientos cerámicos para un sustrato.

15

Los revestimientos tienen, por ejemplo, como función modificar las propiedades de un sustrato, como las propiedades mecánicas, las propiedades térmicas, las propiedades eléctricas, las propiedades químicas y las propiedades ópticas.

20

Los revestimientos de sustrato encuentran, por lo tanto, su aplicación en numerosos sectores como la microelectrónica, la óptica o incluso la energía.

25

De este modo, en el campo de la microelectrónica, la tendencia es avanzar hacia unos sistemas de tamaño cada vez más pequeño, que implican la aplicación de estructuras en relieve para aumentar en particular la superficie activa de estas estructuras. La realización de este tipo de estructuras requiere saber revestirlas con unas delgadas capas cerámicas, que presentan por lo general unas propiedades dieléctricas.

30

En el campo de la energía, en particular el de las pilas de combustible, la tendencia es avanzar hacia unos sistemas portátiles, cuyo tamaño es de unos milímetros y que comprende unos componentes cuyas dimensiones críticas son del orden de entre 0,1 y 10 μm . Su fabricación exige la realización de revestimientos sobre sustratos con una geometría compleja, como los revestimientos de LiCoO_2 que hacen la función de cátodo.

35

Por último, en el campo de la óptica, en particular en los sistemas fotónicos, también se tiende a la miniaturización, en particular, de las redes de difracción. Estas redes de difracción también se presentan por lo general, en los sistemas fotónicos, en forma de túneles que presentan en su superficie unos motivos de tamaño micrométrico. La realización de revestimientos cerámicos sobre estos sistemas contribuye por lo general a aportar una mayor resistencia a estos sistemas ópticos.

40

Ya sea en el campo de la microelectrónica, de la energía o de la óptica, los revestimientos cerámicos se deben presentar con un espesor uniforme sobre los sustratos sobre los que se depositan y esto de tal modo que se garantice la uniformidad de las propiedades que aportan estos revestimientos.

Los procedimientos de depósito de revestimiento de óxido se pueden clasificar en dos categorías: esto es, por una parte, los procedimientos por vía seca y, por otra parte, los procedimientos por vía húmeda.

45

Por vía seca, se distinguen principalmente en la literatura, para los depósitos de revestimientos sobre sustratos con motivos micrométrico, el depósito químico en fase vapor (conocido por las siglas CVD por "Chemical Vapor Deposition"), el depósito físico en fase vapor (conocido por las siglas PVD por "Physical Vapor Deposition") una variante específica del cual es la implantación iónica.

50

El depósito químico en fase vapor es un método en el cual los compuestos volátiles del material que se va a depositar se transforman en especies reactivas, como los radicales generados por microondas, por antorchas de plasma, etc., que forman de este modo una fase vapor, que reacciona con el sustrato calentado, para dar un revestimiento. Los compuestos volátiles del material que se va a depositar se diluyen eventualmente en un gas portador, como el dihidrógeno. Este método presenta un determinado número de ventajas entre las cuales se pueden citar una buena selectividad de los depósitos y una buena adaptabilidad en las cadenas de producción. No obstante, este método presenta los siguientes inconvenientes:

55

- los revestimientos que se obtienen son poco densos;

60

- a menudo están contaminados por unos gases muy reactivos resultantes de la reacción química (hidrógeno, halógenos);

- presentan una mala adherencia al sustrato;

65

- los revestimientos presentan una mala adhesión al nivel de las aristas de los motivos en relieve.

Un método más ventajoso puede consistir en realizar los revestimientos mediante el depósito físico en fase vapor, como la evaporación, la pulverización y la ablación. Por ejemplo, la evaporación simplemente consiste en evaporar o sublimar el material que se va a depositar dentro de un crisol al vacío calentándolo a altas temperaturas. El material evaporado se deposita por condensación sobre el sustrato que hay que recubrir y se forma una capa sobre el sustrato. Aunque este método permita obtener unas capas más densas, este método resulta difícil de llevar a cabo, por los aparatos que hay que utilizar y por su coste elevado, y no garantiza un espesor de capas uniforme sobre los sustratos que presentan motivos en relieve.

En resumen, ya sea mediante CVD o PVD, los revestimientos sobre sustratos que presentan unos motivos con un tamaño micrométrico que se obtienen mediante estas técnicas no presentan un espesor uniforme a lo largo de todo el depósito y presentan, en particular, unos sobreespesores al nivel de las aristas de los motivos en relieve. Esto puede generar, cuando los sustratos revestidos de este modo están destinados a utilizarse como componentes electrónicos, variaciones de capacitancia así como el riesgo de rotura al nivel de las aristas de los motivos en relieve.

Algunos autores han utilizado el procedimiento sol-gel para formar unas soluciones de depósito para sustratos que presentan unos motivos en relieve (Journal of the European Ceramic Society, 199, 18 (3), págs. 255-260 [1]; Journal of Materials Research, 2003, 18 (5), págs. 1.259-1.265 [2]). No obstante, de lo que se trata en estos documentos es de realizar unos moldes (es decir, la huella negativa) del sustrato y en ningún caso de realizar un revestimiento con un espesor uniforme que se adapte a la forma del sustrato.

Así pues, existe una necesidad real de un procedimiento de realización de un revestimiento adaptado a la geometría de un sustrato que presenta unos motivos en relieve, que no presente los inconvenientes que se encuentran en la técnica anterior con las técnicas por vía seca.

Exposición de la invención

El objetivo de la invención se consigue mediante un procedimiento de realización de un revestimiento de óxido cerámico adaptado a la geometría de un sustrato que presenta unos motivos en relieve, que comprende:

- una etapa de depósito sobre dicho sustrato de una capa de solución sol-gel precursor de dicha cerámica mediante inmersión - retirada,

- una etapa de tratamiento térmico de dicha capa para transformarla en dicha cerámica;

repitiéndose dichas etapas eventualmente una o varias veces, que se caracteriza porque la solución sol-gel precursor de dicha cerámica se prepara mediante un procedimiento que comprende de forma sucesiva las etapas siguientes:

a) preparar una primera solución mediante la puesta en contacto del o de los precursores moleculares de metales y/o metaloides destinados a entrar en la composición de la cerámica con un medio que comprende un disolvente que comprende al menos dos funciones -OH y eventualmente un monoalcohol alifático,

b) dejar en reposo la solución que se obtiene en la etapa a) durante un periodo suficiente necesario para la obtención de una solución que presenta una viscosidad prácticamente constante,

c) diluir con una tasa predeterminada la solución que se obtiene en la etapa b) con un disolvente que presenta una viscosidad más baja que la del disolvente que comprende al menos dos funciones -OH que se utiliza en la etapa a).

De acuerdo con la invención, se entiende por disolvente miscible un disolvente que se puede mezclar con el disolvente que comprende al menos dos funciones -OH y, llegado el caso, con el monoalcohol alifático formando una mezcla homogénea, y esto en cualquier proporción a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de la atmósfera circundante por lo general comprendida entre 20 y 25 °C.

El procedimiento de la invención, que aplica la tecnología sol-gel para formar la solución de depósito, presenta las siguientes ventajas:

- permite realizar unos revestimientos sobre unas superficies complejas de diferentes tamaños y sin necesitar maquinaria pesada;

- permite obtener unos depósitos homogéneos en su composición;

- debido a que la mezcla de las especies se desarrolla a escala molecular, se pueden realizar con facilidad mediante este procedimiento unos óxidos complejos que comprenden, por ejemplo, tres elementos o más y controlar la estequiometría.

Además, el procedimiento de la invención permite de manera ventajosa obtener unos revestimientos que se adaptan a la geometría del sustrato, es decir unos revestimientos que presentan un espesor prácticamente uniforme a lo largo de todo el depósito por medio en particular de las propiedades de estabilidad de la solución sol-gel que se obtiene de forma previa al depósito.

5 De acuerdo con la invención, los óxidos cerámicos que forman el revestimiento se pueden seleccionar entre los óxidos con una estructura perovskita, como el circonato-titanato de plomo (conocido por las siglas PZT), el titanato de bario, el titanato de bario y de estroncio (conocido por las siglas BST), el titanato de plomo, de niobio y de cinc (conocido por las siglas de PZNT), el niobato de cinc y de plomo (conocido por las siglas PZN), el niobato de magnesio y de plomo (conocido por las siglas PMN), el titanato de plomo (conocido por las siglas PT), el niobato de potasio y de calcio, el titanato de bismuto y de potasio (conocido por las siglas BKT), el titanato de bismuto y de estroncio (conocido por las siglas SBT), el tantalato de potasio (conocido por las siglas KLT), las soluciones sólidas de PMN y PT.

15 Los óxidos cerámicos que forman el revestimiento también se pueden seleccionar entre los óxidos simples, como el SiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y Ta_2O_5 .

De este modo, el procedimiento de la invención comprende la preparación de una solución sol-gel estable. Esta preparación comprende, en una primera etapa, la puesta en contacto de uno o varios precursores moleculares de metales y/o de metaloides destinados a formar parte de la composición de la cerámica con un medio que comprende un disolvente que comprende al menos dos funciones -OH y eventualmente un monoalcohol alifático.

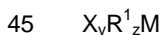
El metal se puede seleccionar dentro del grupo formado por los metales alcalinos, como K, los metales alcalino-terrosos, como Mg, los metales de transición, los metales lantánidos y los metales denominados post-transicionales de las columnas IIIA y IVA de la tabla periódica de los elementos. Los metales de transición se pueden seleccionar entre el Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt. Los metales lantánidos se pueden seleccionar entre el La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb. Los metales post-transicionales se pueden seleccionar entre los elementos del grupo IIIA Al, Ga, In y Tl y los elementos del grupo IVA Ge, Sn y Pb.

Los metaloides se pueden seleccionar entre el Si, Se, Te.

Los precursores moleculares de metal y/o de metaloide se pueden presentar en forma de sales inorgánicas de metal o metaloide como los halogenuros (fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros), los nitratos o los oxalatos.

Los precursores moleculares de metal y/o de metaloide también se pueden presentar en forma de compuestos organometálicos de metal o metaloide, como los alcóxidos que responden a la fórmula $(\text{RO})_n\text{M}$, en la cual M designa el metal o el metaloide, n representa el número de ligandos enlazados con M, este número que corresponde también a la valencia de M y R representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que puede comprender entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo aromático que comprende entre 4 y 14 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenilo.

Los precursores moleculares de metal o de metaloide también se pueden presentar en forma de compuestos organometálicos de fórmula:



en la cual:

50 - M representa un metal o un metaloide;

- X representa un grupo hidrolizable seleccionado entre los grupos halógeno, acrilato, acetoxi, acilo, OR' con R' representando un grupo alquilo, lineal o ramificado, que puede comprender entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo aromático que comprende entre 4 y 14 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenilo;

55 - R¹ representa un grupo no hidrolizable seleccionado entre los grupos alquilo, lineales o ramificados, que pueden comprender entre 1 y 10 átomos de carbono, eventualmente perfluorados, pudiendo comprender los grupos aromáticos entre 4 y 14 átomos de carbono;

- y y z son unos enteros seleccionado de tal modo que (y+z) sea igual a la valencia M.

60 Además de los precursores moleculares ya mencionados, la primera solución de la etapa a) puede contener, por otra parte, uno o varios compuestos polimerizables, como unos monómeros etilénicos, por ejemplo el estireno.

De este modo, cuando el revestimiento que se desea realizar es un revestimiento de PZT, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de las soluciones sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de plomo, unos precursores moleculares de circonio y unos precursores moleculares de titanio.

- 5 A título de ejemplo, se pueden utilizar como precursores de plomo unas sales orgánicas de plomo, por ejemplo unos acetatos, unas sales minerales de plomo, por ejemplo unos cloruros o incluso unos compuestos organometálicos del plomo, como unos alcoholatos que comprenden un número de átomos de carbono que va de 1 a 4. De preferencia, el precursor de plomo que se utiliza es una sal orgánica hidratada, por ejemplo el acetato de plomo trihidratado. Este precursor presenta la ventaja de ser estable, muy común y barato. No obstante, cuando se utiliza este precursor, es preferible proceder a la deshidratación de este último. En efecto, la presencia de agua en la mezcla de las soluciones sol-gel entre sí pueden implicar una hidrólisis prematura de los precursores metálicos seguida de una polimerización y, por lo tanto, una solución sol-gel inestable en el tiempo.
- 10 Por ejemplo, la deshidratación del acetato de plomo trihidratado se puede realizar mediante destilación de este último en el disolvente que comprende al menos dos funciones -OH que se utiliza para realizar la mezcla de las soluciones sol-gel.
- 15 De preferencia, los precursores de titanio son unos alcóxidos, por ejemplo el isopropóxido de titanio. Del mismo modo, los precursores de circonio son de manera preferente unos alcóxidos, por ejemplo el n-propóxido de circonio.
- 20 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de BST, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de bario, unos precursores moleculares de estroncio y unos precursores moleculares de titanio.
- 25 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de PZNT, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de plomo, unos precursores moleculares de circonio, unos precursores moleculares de niobio y unos precursores moleculares de titanio.
- 30 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de PMN, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de plomo, unos precursores moleculares de magnesio y unos precursores moleculares de niobio.
- 35 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de PT, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de plomo y unos precursores moleculares de titanio.
- 40 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de BKT, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de bismuto, unos precursores moleculares de potasio y unos precursores moleculares de titanio.
- 45 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de SBT, los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de estroncio, unos precursores moleculares de bismuto y unos precursores moleculares de titanio.
- 50 Cuando el revestimiento que se desea obtener es un revestimiento de SiO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 o Al_2O_3 , los precursores moleculares que hay que utilizar para la preparación de la solución sol-gel son respectivamente unos precursores moleculares de silicio, de hafnio, de tantalio, de circonio o de aluminio.
- 55 Los precursores que se han mencionado con anterioridad entran en contacto con un medio que comprende un disolvente que comprende al menos dos funciones -OH y eventualmente un monoalcohol alifático.
- 60 El disolvente que comprende al menos dos funciones -OH que se utiliza en la etapa a) y eventualmente en la etapa c) puede ser un alquien glicol, con un número de átomos de carbono que va de 2 a 5. Este tipo de disolvente contribuye a facilitar la solubilización de los precursores y, además, desempeña la función de agente estabilizador de la solución sol-gel. Un disolvente que comprende al menos dos funciones -OH que se puede utilizar es el etilenglicol o incluso la dietanolamina.
- 65 Como complemento del disolvente que comprende al menos dos funciones -OH, el medio de la etapa a) puede comprender también un monoalcohol alifático, que puede, por ejemplo, comprender entre 1 y 6 átomos de carbono. Un monoalcohol alifático que comprende entre 1 y 6 átomos de carbono también se puede utilizar como disolvente de dilución en la etapa c). A título de ejemplo de monoalcohol alifático, se puede citar el n-propanol.
- La puesta en contacto de los precursores moleculares con el medio que comprende un disolvente que comprende al menos dos funciones -OH se puede hacer de diferentes formas y dependerá de la clase de los precursores, siendo lo esencial obtener una solución sol-gel con un aspecto homogéneo.
- Por ejemplo, cuando la solución sol-gel es un precursor de una cerámica PZT, la puesta en contacto puede consistir en preparar una primera solución sol-gel a base de plomo en un disolvente diol, mediante la disolución de un

- precursor molecular a base de plomo en este disolvente diol, al cual se añade una segunda solución sol-gel mixta a base de titanio y de circonio, pudiendo prepararse dicha solución sol-gel mixta mediante la disolución de un precursor molecular a base de circonio y de un precursor molecular a base de titanio en el mismo diol o en un disolvente compatible con dicho diol, esto es un disolvente miscible con dicho diol, como es el caso de los monoalcoholes alifáticos por ejemplo el propanol. Se precisa que la solución sol-gel a base de plomo se presenta, de preferencia, inicialmente con un exceso de un 10 % con respecto a la estequiometría. La mezcla de dichas soluciones sol-gel se puede someter a continuación a reflujo, sometida a agitación, a una temperatura cercana a la temperatura de ebullición de la mezcla reactiva. El reflujo permite garantizar de manera ventajosa una homogeneización de las soluciones sol-gel mezcladas entre sí.
- Una vez que se obtiene la solución sol-gel al final de la etapa a), la solución sol-gel se deja en reposo, de acuerdo con la invención, durante un periodo adecuado hasta que se obtenga una solución que presenta una viscosidad prácticamente constante. Por lo general, la etapa b) se realiza, de preferencia, a temperatura ambiente, por ejemplo durante un periodo que se puede escalar entre una semana y cuatro meses. Durante esta fase denominada de maduración los precursores de metales y/o de metaloides solubilizados se condensan hasta un estado de equilibrio. Esta condensación se traduce en un aumento de la viscosidad de la solución sol-gel, hasta que se alcanza un valor prácticamente constante en función del tiempo, cuando se consigue el estado de equilibrio. En la práctica, la solución preparada en a) se deja en reposo, por lo general, a temperatura ambiente y en ausencia de cualquier calentamiento. De forma paralela, la viscosidad de la solución se mide a intervalos regulares. Una vez que esta presenta una viscosidad prácticamente constante, que se consigue por lo general al cabo de un periodo que va de 1 semana a 4 meses, la solución se disuelve según una tasa predeterminada de dilución (etapa c). Esta tasa de dilución la elegirá el experto en la materia de acuerdo con el uso considerado de la solución sol-gel, y en particular de acuerdo con el espesor de revestimiento que se desea tras el depósito y el tratamiento de esta solución sobre un sustrato, y también de acuerdo con la técnica de depósito.
- Esta dilución puede consistir en diluir la solución sol-gel que se obtiene al final de la etapa b) mediante un factor de dilución que se escala de 1 a 20.
- De acuerdo con la invención, el disolvente de dilución debe ser miscible con el disolvente de preparación de la solución de la etapa a). Algunos ejemplos de disolventes que comprenden al menos dos funciones -OH que se pueden considerar son el etilenglicol y el propileno glicol.
- El disolvente se selecciona entre los disolventes que presentan una viscosidad más baja que la del disolvente que se utiliza en la etapa a). Algunos disolventes que responden a esta especificación son, por ejemplo, los monoalcoholes alifáticos que comprenden entre 1 y 6 átomos de carbono, como los que se han definido con anterioridad.
- Una vez preparada, la solución sol-gel se deposita sobre un sustrato en forma de una capa.
- En lo que se refiere a la técnica de inmersión-retirada, el sustrato se sumerge dentro de la solución sol-gel preparada previamente y luego se retira a una velocidad adecuada para obtener un depósito satisfactorio, como se ha definido con anterioridad. La ventaja de esta técnica es que se pueden tratar varios sustratos al mismo tiempo, lo que permite un aumento de la productividad.
- De acuerdo con la invención, el sustrato destinado al depósito es un sustrato que comprende unos motivos en relieve, por ejemplo de tamaño micrométrico. Se precisa que por motivos de tamaño micrométrico se entiende, por lo general, unos motivos en relieve que presentan unas medidas (como la altura y la anchura) que van de 1 a 100 μm , estando separados también estos motivos por una distancia que va de 1 a 100 μm .
- Estos motivos en relieve se pueden presentar, en particular, en forma de láminas, por ejemplo de forma paralelepípedica, que presentan, por ejemplo, una profundidad, una altura y una distancia de tamaño micrométrico. Este sustrato se puede presentar en forma de una oblea (o *wafers*) de silicio, recubierta eventualmente por una capa de metalización, cuando el campo de aplicación es la microelectrónica.
- Una vez que el depósito de la solución sol-gel se realiza sobre una cara del sustrato, el procedimiento de la invención comprende un tratamiento térmico de la o las capas depositadas, de tal modo que las transforme en la cerámica deseada. Este tratamiento térmico se puede desarrollar de diferentes maneras, según si el procedimiento de la invención comprende el depósito de una o de varias capas.
- De manera general, este tratamiento térmico comprende:
- una etapa de secado de cada capa depositada, de tal modo que se gelifique la capa y eventualmente se elimine una parte del disolvente;
 - eventualmente, una etapa de pirólisis de cada capa depositada, de tal modo que se eliminen los compuestos orgánicos de la capa;

- eventualmente, una etapa de relajación de cada capa depositada, de tal modo que se eliminen las tensiones que se generan durante la contracción de la capa;

5 - eventualmente, una etapa de densificación de la capa o del conjunto de las capas depositadas.

El tratamiento térmico se puede limitar a una simple etapa de secado, si esta basta para obtener una ceramización de la capa. Es, en particular, el caso de las capas de óxido simple, como el SiO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 o Al_2O_3 .

10 Para las capas a base de óxidos con estructura perovskita, el tratamiento térmico precisa, por lo general, una etapa de secado, una etapa de pirólisis, una etapa de relajación y una etapa de densificación.

De este modo, cada capa de solución depositada experimenta, de acuerdo con la invención, una etapa que consiste en una etapa de secado de la capa depositada de tal modo que se garantice la gelificación de la capa. Esta etapa está destinada a garantizar la evaporación de una parte del disolvente de la etapa a) y de una parte del disolvente de dilución y eventualmente de los productos secundarios, por ejemplo los ésteres, resultantes de las reacciones entre los precursores metálicos. Al final de esta etapa, la solución sol-gel depositada se transforma en una capa de gel con un espesor constante que se adhiere a la superficie del sustrato. La temperatura y duración eficaces para garantizar la gelificación las puede determinar sin dificultad el experto en la materia por medio, por ejemplo, de técnicas de espectrometría UV-visible.

Por ejemplo, la etapa de secado, de acuerdo con la invención, se puede realizar a temperatura ambiente durante un periodo que va de 1 a 10 minutos. En otras palabras, esta etapa de depósito consistirá en dejar la capa en reposo durante un periodo adecuado, inmediatamente después del depósito, para que esta se seque. Esta etapa de secado también se puede realizar a una temperatura que va de 40 a 80 °C, por ejemplo utilizando una placa de calentamiento. En ese caso, esta etapa se calificará, en la parte experimental, como etapa de prepirólisis.

Tras el secado, cada capa experimenta por lo general una etapa de pirólisis que se realiza a una temperatura y con una duración eficaces para eliminar por completo los compuestos orgánicos de la capa depositada y en particular los disolventes de preparación y de dilución de la solución sol-gel y los compuestos que se generan por la reacción de los precursores moleculares entre sí. La temperatura y duración eficaces las puede determinar sin dificultad el experto en la materia por medio de técnicas como la espectroscopia IR (Infrarroja).

La duración de la pirólisis para una temperatura dada, corresponde a una duración que permite la obtención de un espesor de capa constante. El espesor de capa se controla, por ejemplo, mediante las técnicas de perfilometría. La etapa de pirólisis se detiene al obtener una capa homogénea en espesor y exenta de compuestos orgánicos.

Por ejemplo, cuando la capa depositada (o el conjunto de las capas depositadas) es un precursor de una cerámica PZT, esta etapa de pirólisis se puede realizar a una temperatura que va de alrededor de 300 a alrededor de 400 °C, de preferencia entre 350 y 370 °C, y con una duración que va de alrededor de 5 minutos a 10 minutos.

Tras la etapa de pirólisis, cada capa depositada puede experimentar una etapa de relajación, con el fin de liberar las tensiones que se generan durante la contracción de la capa, en particular las que se acumulan al nivel de los motivos en relieve. Se precisa que por contracción se entiende la reducción de las medidas de la capa depositada, tras el secado y eventualmente la pirólisis de esta. Esta etapa se puede realizar manteniendo la capa depositada a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de pirólisis, por ejemplo superior en entre 10 y 30 °C, durante un periodo que puede ir de 10 a 30 minutos.

Por ejemplo, cuando la capa es un precursor de una cerámica PZT, la temperatura de relajación es superior en entre 10 y 30 °C a la temperatura de pirólisis, pero no debe, de preferencia, superar los 400 °C, de tal modo que se evite la formación de una fase piroclorada.

Por último, la capa depositada o el conjunto de las capas depositadas se puede someter a una etapa de densificación (o recocido) con una duración y a una temperatura eficaces para permitir la cristalización de la capa depositada o del conjunto de las capas depositadas. La cristalización de la capa corresponde a la obtención de una capa con un espesor estabilizado y con una estructura cristalizada, del tipo perovskita. La temperatura y la duración de recocido se seleccionan de tal modo que se obtenga esta cristalización, fácilmente verificable mediante un análisis estructural, como el análisis por difracción de rayos X.

60 De preferencia, la densificación se realiza a una temperatura que va de alrededor de 500 a alrededor de 800 °C con una duración comprendida entre alrededor de 30 segundos y alrededor de 1 hora, en particular entre 1 minuto y 10 minutos.

El recocido se puede realizar mediante diferentes técnicas. De preferencia, el recocido se realiza mediante un modo de calentamiento rápido, que se obtiene, por ejemplo, con la técnica del "recocido térmico rápido" (comúnmente conocido por las siglas RTA por "Rapid Thermal Annealing" o RTP por "Rapid Thermal Process").

Después de este tratamiento térmico, los revestimientos térmicos son homogéneos, continuos, se adaptan a la geometría del sustrato y se adhieren estrechamente al sustrato.

5 El coeficiente de adecuación, definido por la relación de los espesores en el fondo de los motivos y en la punta o en los laterales de los motivos es cercano a 1. Este resultado, añadido a la simplicidad de aplicación de la técnica sol-gel, su coste y su aumento de la productividad es un buen augurio para el uso de este método en el medio industrial.

10 Las etapas de depósito de la solución sol-gel y de tratamiento térmico se pueden repetir una o varias veces, hasta que se obtiene un revestimiento que presenta el espesor deseado, por ejemplo, un espesor que va de 30 a 200 nm.

Este procedimiento de revestimiento encuentra su aplicación en particular para la realización de compuestos electrónicos, por ejemplo unas capacitancias que pueden ir de 100 nF/mm² a 1 μF/mm².

15 A continuación se va a describir la invención en relación a los siguientes ejemplos que se dan a título ilustrativo y no excluyente.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura única ilustra un corte transversal de una parte de un sustrato que presenta unos motivos en forma de láminas provisto de un revestimiento y que ilustra las medidas necesarias para la determinación de los coeficientes de adecuación.

Exposición detallada de unos modos particulares de realización

25 Los ejemplos que se dan a continuación ilustran, en una primera etapa, la preparación de soluciones sol-gel que se utilizan para la realización de revestimientos adaptados, a continuación en una segunda etapa, la realización de revestimientos adaptados sobre unos sustratos que presentan unos motivos en relieve en forma de láminas.

30 La adecuación del revestimiento con respecto a la geometría del sustrato viene determinada por los coeficientes de adecuación (b/a) y (b/c), en los que:

- a corresponde al espesor del revestimiento en la punta de la lámina;

35 - b corresponde al espesor del revestimiento en el fondo de la lámina;

- c corresponde al espesor del revestimiento a media altura en el lateral de la lámina.

40 Estas medidas a, b y c están representadas en la figura 1. Cuanto más cerca estén los coeficientes de adecuación (b/a) y (b/c) de 1, se considerará como más ideal la adecuación del revestimiento.

De forma práctica, para determinar estos coeficientes de adecuación, el sustrato se exfolia, en una primera etapa, tras el tratamiento térmico de acuerdo con la línea de observación deseada y a continuación se observa la superficie de contacto revestimiento/sustrato mediante microscopía electrónica de barrido.

45 **Ejemplo 1**

En este ejemplo se describe el protocolo experimental de preparación de una solución sol-gel precursor de una cerámica de circonato-titanato de plomo (PZT) así como el procedimiento de depósito mediante inmersión-retirada de esta solución sobre unas obleas de silicio metalizadas cuya superficie presenta unos motivos micrométricos en relieve con el objetivo de obtener unos revestimientos perfectamente adaptados a la geometría del sustrato. Los motivos que se utilizan en este ejemplo son unas láminas de 1 μm de profundidad, 2 μm de ancho y separadas por 2 μm.

a) Preparación de la solución sol-gel con una composición nominal $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$

55 En una primera etapa, se procede a la preparación de una solución que comprende un precursor de plomo. Para ello, en un recipiente rematado por un sistema de destilación, se pesan 751 g (1,98 mol) de acetato de plomo hidratado y 330,2 g de etilenglicol. La mezcla se homogeneiza durante 30 minutos a 70 °C de tal modo que el acetato de plomo se pueda disolver por completo. A continuación se aumenta la temperatura de la solución homogénea para deshidratar el precursor de plomo mediante su destilación. Durante la destilación, la solución se vuelve amarilla. El destilado que se recupera tiene una concentración de plomo del orden de 2,05 mol/kg.

60 Bajo un corriente de argón y sometida a agitación, se agitan 225,1 g (0,792 mol) de isopropóxido de titanio con 264 g de l-propanol. Todavía en las mismas condiciones, a continuación se añaden 401,5 g (0,858 mol) de propóxido de circonio al 70 % en l-propanol y a continuación 458,7 g de etilenglicol. Se deja la mezcla sometida a agitación durante 20 minutos a temperatura ambiente.

5 Se vierten, en un matraz de tres bocas, 883 g (1,815 mol) de la solución de alcóxido de plomo previamente preparada, es decir con un exceso de un 10 % para paliar la pérdida de óxido de plomo durante el tratamiento térmico. Bajo una corriente de argón, se añade rápidamente la solución Ti/Zr en el matraz de tres bocas sometida a una fuerte agitación (600 rpm). Al finalizar la adición, se instala sobre el sistema un condensador rematado con un espacio de secado. Se lleva a reflujo la mezcla durante 2 horas (101 °C). Tras el reflujo, la solución que se obtiene presenta una concentración con un equivalente en masa de PZT del orden de un 26 %.

10 A continuación se conserva la solución a temperatura ambiente durante su fase de maduración. Al cabo de una semana de maduración esta se diluye mediante la adición de metanol, de tal modo que se obtenga una solución que presenta una concentración de un 15 % en equivalente de masa de PZT. La viscosidad que se obtiene entonces es del orden de 3 mPa.s. La dilución permite estabilizar la viscosidad de la solución durante varios meses.

b) Depósito de un revestimiento adaptado sobre el sustrato

15 El sustrato es una oblea de silicio de 6 pulgadas de diámetro, recubierto por una capa de sílice que se obtiene mediante oxidación térmica. Este se metaliza mediante la pulverización con una capa de platino con un espesor del orden de 100 nm. La superficie de la oblea presenta unos motivos en relieve de tipo láminas, cuya profundidad es de 1 μm y la anchura es del orden del micrómetro.

20 La solución diluida preparada previamente se deposita mediante inmersión-retirada sobre la oblea.

25 De manera más precisa, la oblea, cuya cara posterior se ha protegido con una película adhesiva, se coloca un minuto dentro de la solución sol-gel y a continuación se retira a una velocidad de retirada ajustada entre 2 y 10 cm.min⁻¹. Una vez que se ha retirado la oblea del baño de tratamiento, se la somete a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico comprende las siguientes etapas:

30 - una primera etapa llamada de "prepirólisis", que consiste en calentar la oblea sobre la placa de calentamiento durante un periodo que va de 2 a 10 min a una temperatura de 50 °C, estando destinada esta etapa a reducir el tiempo de secado con respecto a un secado clásico a temperatura ambiente;

- una etapa de pirólisis a una temperatura de 360 °C durante entre 5 y 10 minutos, estando destinada esta etapa a eliminar los residuos de compuestos orgánicos y a iniciar la fase de cristalización sin atrapar residuos;

35 - una etapa de relajación a una temperatura de 390 °C durante un periodo que va de 10 a 20 minutos destinada a permitir una relajación de las tensiones que se generan durante la contracción de la película de PZT;

- una etapa de densificación a una temperatura de 600 °C durante un periodo que va de 5 a 10 minutos destinada a cristalizar la película en una fase perovskita.

40 Para determinar la adecuación del depósito a la superficie de la oblea, la superficie de contacto depósito/sustrato se observa mediante microscopía electrónica de barrido. Para ello, la muestra se exfolia tras el tratamiento térmico de acuerdo con la línea de observación deseada.

45 El espesor del revestimiento se ha estimado en 90 nm con unos coeficientes de adecuación (b/a) igual a 1,4 y (b/c) igual a 1,3.

Ejemplo 2

50 En este ejemplo se describe el protocolo experimental de preparación de una solución sol-gel precursor de una cerámica de circonato-titanato de plomo (PZT) así como el procedimiento (no conforme con la invención) de depósito mediante el revestimiento por centrifugación de esta solución sobre unas obleas de silicio metalizadas cuya superficie presenta unos motivos micrométricos en 3 dimensiones con el objetivo de obtener unos revestimientos perfectamente adaptados a la geometría del sustrato. Los motivos que se utilizan en este ejemplo son unas láminas de 1 μm de profundidad, 2 μm de ancho y separados por 2 μm.

a) Preparación de la solución sol-gel con una composición nominal $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$

60 En una primera etapa, se procede a la preparación de una solución que comprende un precursor de plomo. Para ello, en un recipiente rematado por un sistema de destilación, se pesan 751 g (1,98 mol) de acetato de plomo hidratado y 330,2 g de etilenglicol. La mezcla se homogeneiza durante 30 minutos a 70 °C de tal modo que el acetato de plomo se pueda disolver por completo. A continuación se aumenta la temperatura de la solución homogénea para deshidratar el precursor de plomo mediante su destilación. Durante la destilación, la solución se vuelve amarilla. El destilado que se recupera tiene una concentración de plomo del orden de 2,05 mol/kg.

65 Bajo una corriente de argón y sometida a agitación, se añaden 225,1 g (0,792 mol) de isopropóxido de titanio a 264 g de l-propanol. Todavía en las mismas condiciones, a continuación se añaden 401,5 g (0,858 mol) de propóxido de

circonio al 70 % en l-propanol y a continuación 458,7 g de etilenglicol. Se deja la mezcla sometida a agitación durante 20 minutos a temperatura ambiente.

5 Se vierten, en un matraz de tres bocas, 883 g (1,815 mol) de la solución de alcóxido de plomo previamente preparada, es decir con un exceso de un 10 % para paliar la pérdida de óxido de plomo durante el tratamiento térmico. Bajo una corriente de argón, se añade rápidamente la solución Ti/Zr en el matraz de tres bocas sometida a una fuerte agitación (600 rpm). Al finalizar la adición, se instala sobre el sistema un condensador rematado con un espacio de secado. Se lleva a reflujo la mezcla durante 2 horas (101 °C). Tras el reflujo, la solución que se obtiene presenta una concentración con un equivalente en masa de PZT del orden de un 26 %.

10 A continuación se conserva la solución a temperatura ambiente durante su fase de maduración. Al cabo de una semana de maduración se diluye mediante la adición de etilenglicol, de tal modo que se obtenga una solución que presenta una concentración de un 10 % en equivalente de masa de PZT. La viscosidad que se obtiene entonces es del orden de 25 mPa.s. La dilución permite estabilizar la viscosidad de la solución durante varios meses.

15 **b) Depósito (no conforme con la invención) de un revestimiento adaptado sobre el sustrato**

20 El sustrato es una oblea de silicio de 6 pulgadas de diámetro, recubierto por una capa de sílice que se obtiene mediante oxidación térmica. Este se metaliza mediante la pulverización con una capa de platino de un espesor del orden de 100 nm. La superficie de la oblea presenta unos motivos en relieve de tipo láminas, cuya profundidad es de 1 μm y la anchura es del orden del micrómetro.

25 La solución diluida preparada previamente se filtra a 0,2 μm y se deposita mediante revestimiento por centrifugación sobre la oblea. La velocidad de giro se regula a 4.500 rpm. Tras el depósito, la capa experimenta el tratamiento térmico siguiente:

30 - una primera etapa llamada de "prepirólisis", que consiste en calentar la oblea sobre la placa de calentamiento durante un periodo que va de 2 a 10 min a una temperatura de 50 °C, estando destinada esta etapa a reducir el tiempo de secado con respecto a un secado clásico a temperatura ambiente;

- una etapa de pirólisis a una temperatura de 360 °C durante entre 5 y 10 minutos, estando destinada esta etapa a eliminar los residuos de compuestos orgánicos y a iniciar la fase de cristalización sin atrapar residuos.

35 Se repite 6 veces el depósito seguido de un tratamiento térmico tal y como se ha indicado con anterioridad.

La oblea recubierta con 6 capas experimenta un tratamiento térmico final que comprende:

40 - una etapa de relajación a una temperatura de 390 °C durante un periodo que va de 10 a 20 minutos, estando destinada esta etapa a permitir la relajación de las tensiones que se generan durante la contracción de la película de PZT;

- una etapa de densificación a una temperatura de 600 °C durante entre 5 y 10 minutos destinada a cristalizar la película en una fase perovskita.

45 Para determinar la adecuación del depósito a la superficie de la oblea, la superficie de contacto depósito/sustrato se observa mediante microscopía electrónica de barrido. Para ello, la muestra se exfolia tras el tratamiento térmico de acuerdo con la línea de observación deseada.

50 El espesor del revestimiento se ha estimado en 90 nm con unos coeficientes de adecuación (b/a) igual a 1,4 y (b/c) igual a 1,3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de realización de un revestimiento de óxido cerámico adaptado a la geometría de un sustrato que presenta unos motivos en relieve, que comprende:
- 5 - una etapa de depósito sobre dicho sustrato de una capa de solución sol-gel precursor de dicha cerámica mediante inmersión-retirada,
- una etapa de tratamiento térmico de dicha capa para transformarla en dicha cerámica;
- 10 repitiéndose dichas etapas eventualmente una o varias veces, que se caracteriza porque la solución sol-gel precursor de dicha cerámica se prepara mediante un procedimiento que comprende de forma sucesiva las etapas siguientes:
- 15 a) preparar una primera solución mediante la puesta en contacto del o de los precursores moleculares de los metales y/o metaloides destinados a entrar en la composición de la cerámica con un medio que comprende un disolvente que comprende al menos dos funciones -OH y eventualmente un monoalcohol alifático,
- b) dejar en reposo la solución que se obtiene en la etapa a) durante un periodo suficiente necesario para la obtención de una solución que presenta una viscosidad prácticamente constante,
- 20 c) diluir con una tasa predeterminada la solución que se obtiene en la etapa b) con un disolvente que presenta una viscosidad más baja que la del disolvente que comprende al menos dos funciones -OH que se utiliza en la etapa a).
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el óxido cerámico se selecciona entre el circonato-titanato de plomo (conocido por las siglas PZT), el titanato de bario, el titanato de bario y de estroncio (conocido por las siglas BST), el titanato de plomo, de niobio y de cinc (conocido por las siglas de PZNT), el niobato de cinc y de plomo (conocido por las siglas PZN), el niobato de magnesio y de plomo (conocido por las siglas PMN), el titanato de plomo (conocido por las siglas PT), el niobato de potasio y de calcio, el titanato de bismuto y de potasio (conocido por las siglas BKT), el titanato de bismuto y de estroncio (conocido por las siglas SBT), el tantalato de potasio (conocido por las siglas KLT), las soluciones sólidas de PMN y PT.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el óxido cerámico se selecciona entre el SiO₂, HfO₂, ZrO₂, Al₂O₃ y Ta₂O₅.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el precursor molecular de metal o de metaloide es una sal inorgánica de metal o metaloide.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el precursor molecular de metal o de metaloide es un compuesto organometálico de metal o metaloide.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el compuesto organometálico de metal o metaloide es un alcoxi que responde a la fórmula (RO)_nM, en la cual M designa el metal o el metaloide, n representa el número de ligandos enlazados con M, este número que corresponde también a la valencia de M y R representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que puede comprender entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo aromático que comprende entre 4 y 14 átomos de carbono.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el compuesto organometálico de metal o metaloide es un compuesto organometálico de fórmula:
- 50 $X_yR^1_zM$
- en la cual:
- 55 - M representa un metal o un metaloide;
- X representa un grupo hidrolizable seleccionado entre los grupos halógeno, acrilato, acetoxi, acilo, OR' con R' representado un grupo alquilo, lineal o ramificado, que puede comprender entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo aromático que comprende entre 4 y 14 átomos de carbono;
- 60 - R¹ representa un grupo no hidrolizable seleccionado entre los grupos alquilo, lineales o ramificados, que pueden comprender entre 1 y 10 átomos de carbono, eventualmente perfluorados, pudiendo comprender los grupos aromáticos entre 4 y 14 átomos de carbono;
- 65 - y y z son unos enteros seleccionados de tal modo que (y+z) sea igual a la valencia M.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la primera solución de la etapa a) comprende, además, uno o varios compuestos polimerizables, como unos monómeros etilénicos.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el disolvente que comprende al menos dos funciones -OH que se utiliza en la etapa a) es un alquileo glicol, que tiene un número de átomos de carbono que va de 2 a 5.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el eventual monoalcohol alifático de la etapa a) comprende entre 1 y 6 átomos de carbono.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el disolvente sol-gel preparado en la etapa a) se deja en reposo, en el marco de la etapa b), durante un periodo que va de 1 semana a 4 meses.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el disolvente de dilución es un monoalcohol alifático que comprende entre 1 y 6 átomos de carbono.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el óxido cerámico es el circonato-titanato de plomo (PZT).
- 25 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el tratamiento térmico comprende:
- una etapa de secado de la(s) capa(s) depositada(s), de tal modo que se gelifique(n) la(s) capa(s);
- 30 - eventualmente, una etapa de pirólisis de la(s) capa(s) depositada(s), de tal modo que se eliminen los compuestos orgánicos de la(s) capa(s);
- eventualmente, una etapa de relajación de la(s) capa(s) depositada(s), de tal modo que se eliminen las tensiones generadas durante la contracción de la(s) capa(s);
- eventualmente, una etapa de densificación de la(s) capa(s) depositada(s).
- 35 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual la etapa de secado se realiza a una temperatura ambiente durante un periodo que va de 1 a 10 minutos.
- 40 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual la etapa de pirólisis se realiza a una temperatura que va de alrededor de 300 a alrededor de 400 °C y durante un periodo que va de alrededor de 5 minutos a 10 minutos.
- 45 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual la etapa de relajación se realiza a una temperatura superior en entre 10 y 30 °C a la temperatura de pirólisis durante un periodo que puede ir de 10 a 30 minutos.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual la etapa de densificación se realiza a una temperatura que va de 500 a 800 °C durante un periodo que va de 1 minuto a 10 minutos.
- 50 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el cual el revestimiento presenta un espesor que va de 30 a 200 nm.
20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el cual el sustrato presenta unos motivos de tamaño micrométrico.

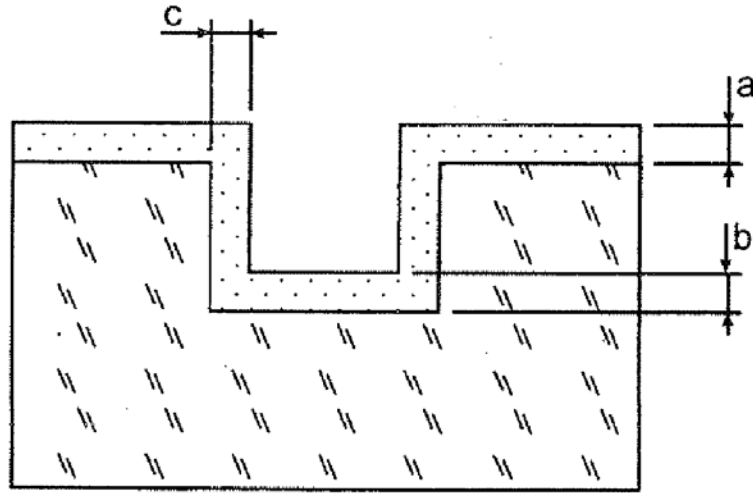


FIGURA ÚNICA