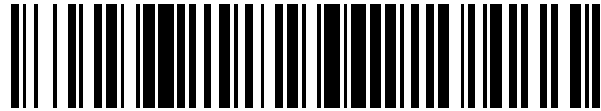


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 948**

51 Int. Cl.:

B22F 3/115 (2006.01)
B22F 7/08 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01)
H01J 37/34 (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2010 E 10723660 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2417280**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de una diana por proyección térmica**

30 Prioridad:

10.04.2009 FR 0952394

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.02.2014

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN COATING SOLUTIONS (100.0%)
Z.I Courtine 50 Rue du Mourrelet
84093 Avignon Cedex 9, FR**

72 Inventor/es:

BILLIERES, DOMINIQUE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 444 948 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 elaboración de una diana por proyección térmica

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de elaboración de una diana destinada a ser utilizada en los procedimientos de deposición al vacío, en atmósfera neutra o reactiva, en particular, por pulverización catódica asistida por campo magnético, por pulverización o por fuente de iones.

10 Se conocen distintas técnicas que conducen a la fabricación de dianas algunos de los cuales a partir de la conformación de polvos. Así, las dianas en cuestión pueden resultar de un proceso de fundición (en el caso de dianas metálicas), de sinterización de polvos seguida de técnicas de conformado (en el caso de dianas metálicas), a menudo en caliente y luego ensamblado sobre un soporte, o directamente de ensamblado de segmentos sinterizados, o más clásicamente de una técnica de proyección térmica, y más concretamente de una técnica de proyección por antorcha de plasma (o comúnmente denominada plasma spray (pulverizador) en inglés).

15 Estas dianas están destinadas a ser empleadas en el seno de procedimientos generalmente empleados a escala industrial para la deposición de capas finas, en particular, sobre sustrato de vidrio, tal como, por ejemplo, el procedimiento de pulverización catódica asistido por campo magnético, denominado procedimiento "magnetron". En este procedimiento, se crea un plasma bajo un vacío promovido en la cercanía de una diana que incluye los elementos químicos a depositar. Las especies activas del plasma, al bombardear la diana, arrancan dichos elementos, que se depositan sobre el sustrato formando la capa fina deseada.

20 En el caso específico de una diana destinada a la deposición de molibdeno, se utiliza un procedimiento de deposición denominado "no reactivo" en el que el plasma está formado solamente por un gas que asegura la pulverización, preferentemente un gas noble de tipo Ar, Kr, Xe o Ne. Este procedimiento se emplea para sustratos de gran dimensión y puede permitir la deposición de capas finas sobre sustratos, por ejemplo, hojas de vidrio plano, de más de 6 m de lado.

Estas dianas son de geometría plana o tubular.

25 Las dianas planas ofrecen la ventaja de poder ser integradas en cátodos de arquitectura relativamente simple con respecto a los cátodos dedicados a las dianas rotativas que son mucho más complejos, por el contrario, las dianas planas tienen una tasa de utilización que es generalmente inferior o igual a 50%, lo que no es el caso de las dianas rotativas que tienen una tasa de utilización claramente superior a 50%.

30 En el caso específico de las capas finas de metal refractario tal como, por ejemplo, el tungsteno o el molibdeno, siendo este último un metal especialmente costoso, se utilizan preferentemente dianas rotativas, de geometría cilíndrica, tal como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.356.073 ya que estas dianas presentan un rendimiento material (que representa la proporción de material pulverizado con respecto a la cantidad de material disponible sobre la diana para realizar una capa fina) superior a 70%, preferentemente superior a 75%. Sin embargo, se conocen también otras geometrías variadas de dianas magnetron: planas (discos, cuadradas, rectangulares) y la invención es aplicable también a otras geometrías distintas que las cilíndricas.

35 Además existe también otros procedimientos de deposición al vacío alternativos a la pulverización magnetron y que utilizan una diana: se trata de la pulverización por láser (de pulsos o no: ablación láser), de la pulverización por haz de iones por ejemplo. Estos procedimientos pueden también sacar beneficio de la utilización de una diana según la invención.

40 En lo que se refiere más concretamente a las dianas magnetrones en molibdeno u otros metales refractarios, numerosas invenciones se han presentado, referentes a los procedimientos siguientes y siendo el objeto de solicitudes de patentes enumeradas más abajo:

- Solicitudes de patente europea nº 1784518 - de patente de EE.UU. nº 20080193798 - de patente internacional nº WO2006/041730:

45 Prensado luego sinterización de un lingote o de una preforma (bajo una presión de 200 a 250 MPa y a una temperatura de 1780 a 2175°C) y luego conformado en caliente (a aproximadamente 900°C) de esta preforma por laminado o extrusión, o forja. Generalmente este procedimiento comprende también un tratamiento térmico bajo hidrógeno o bajo atmósfera reductora para reducción de la tasa de óxido en la diana, así como eventualmente un recocido de relajación de esfuerzos

50 - Se conoce por otra parte por la solicitud de patente internacional nº W020061171451 la construcción total o parcial, o la restauración de dianas por proyección de tipo "cold spray (pulverización en frío)", que consiste en la proyección de una mezcla gas + polvo llevado a velocidad supersónica, sin que se lleve el polvo a un estado de fusión, lo que difiere de procedimientos de proyección térmica.

Por otra parte, la solicitud de patente europea nº 1712962 describe la utilización de chorros criogénica dirigidos hacia un sustrato durante una deposición por proyección térmica.

En el caso específico de las capas finas a base de óxido resistente, estas últimas se obtienen generalmente a partir de la pulverización magnetrón reactiva de dianas metálicas y realizando la oxidación del material in situ por la presión parcial de oxígeno introducido en la cámara de deposición o a partir de la pulverización en modo RF de una diana metálica o de cerámica.

- 5 En efecto, el procedimiento de pulverización magnetrón DC (Corriente (Directa) continua) supone que el material de la diana permita la evacuación de las cargas eléctricas a su superficie. Esto excluye habitualmente las dianas de cerámica de composiciones resistivas.

10 La invención permite realizar dianas magnetrón a base de óxidos denominados resistivos, con la ventaja de reducir mucho su resistividad por la introducción de lagunas de oxígeno de tal manera que permita una utilización de la diana en procedimiento de pulverización DC (corriente continua) y no reactiva.

La pulverización en modo DC (corriente continua) no reactiva resulta entonces posible y permite las siguientes ventajas:

- 15
- procedimiento más estable (no hay histéresis en presión de oxígeno, no hay inestabilidad vinculada a la formación de una película resistiva en superficie de la diana inicialmente conductora, fuente de arcos parásitos)
 - velocidades de pulverizaciones más elevadas (típicamente multiplicadas por un factor de 1,3 a 3 según los casos) serían posibles por el modo magnetrón DC no reactivo.

20 Tales dianas pueden ser realizables, para algunas composiciones por sinterización bajo atmósfera reductora. La invención permite realizar tales dianas con además las ventajas vinculadas a la elaboración por proyección por plasma a saber:

- 25
- posibilidad de realizar dianas cilíndricas de grandes dimensiones monolíticas
 - posibilidad sobre estas dianas de realizar sobreespesores locales en los extremos ("Dog-Bones" (dianas de "huesos de perro"))
 - excelente unión del tubo soporte sin fase intermedia fusible lo que permite la utilización de las dianas bajo potencias más fuertes, por lo tanto, velocidades de deposición de capa fina más elevadas.

30 En el caso específico de las capas finas a base de óxido resistivo, estas últimas se obtienen generalmente a partir de la pulverización de dianas elaboradas a partir de un procedimiento de sinterización. La pieza monolítica sinterizada está destinada a continuación a ser soldada en un soporte de diana en el caso de dianas de pequeñas dimensiones, o sinterización de segmentos o tejas que serán yuxtapuestas a continuación durante la operación de unión sobre el soporte de diana en el caso de dianas de grandes tamaños (conduciendo entonces a dianas con juntas).

35 La vía de la proyección térmica (en particular, de proyección por plasma), utilizada para el AZO (se podrá referir a la solicitudes de patente japonesas nº 701433 y/o 7026373) y/o a la patente de EE.UU. nº 20070137999 para fabricaciones a base de ITO, incluye en el caso de estos materiales, la desventaja de presentar bajos rendimientos de material por el hecho de que la vaporización del material proyectado se traduce directamente a pérdidas de materiales.

El procedimiento objeto de la invención permite:

- 40
- minimizar estas pérdidas y hacer que el procedimiento sea viable para estas composiciones
 - reducir los esfuerzos internos en las dianas elaboradas por el procedimiento en cuestión, sin necesidad de aumentar la porosidad, lo que permite construir dianas que tienen espesores más importantes que el estado de la técnica por proyección por plasma (por ejemplo espesor de 6 mm para AZO).

45 La presente invención se interesa por un modo de realización de una diana a base de un compuesto elegido, en particular, entre metales refractarios, o de óxidos resistivos, o de óxidos volátiles, por plasma pulverizador ofreciendo resultados utilizando al menos iguales, o incluso superiores a los obtenidos por procedimientos de fabricación tradicional.

En el sentido de la invención, se entiende por "óxidos resistivos" a la familia de óxido cuya resistividad volumétrica es superior a 105 $\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C, óxidos entre los cuales se pueden citar a las siguientes familias:

- 50
- a) Óxidos de estructura de tipo Perovskita de fórmula de tipo ABO_3 donde A y B son elementos o ensamblajes de elementos tal que la suma de las valencias del o de los elementos que constituyen A y de la valencia del o de los elementos que constituye B sean iguales a 6. Se pueden listar las familias de los elementos siguientes que constituirían A y B:

ES 2 444 948 T3

- Valencia de 1 (K, Rb,...) asociada a un elemento de valencia 5 (Nb, Ta, V, ...)
- Valencia de 2 (Sr, Ba, Pb,...) asociada a un elemento de valencia 4 (Ti, Zr, Hf, Sn, Ge, Ce,)
- Valencia de 3 (La, Y, Sc, Bi,...)

A título de ejemplo, se encuentran en esta familia los óxidos siguientes:

- 5
- Titanatos tales como BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})\text{O}_3$. El BaTiO_3 presenta una resistividad volumétrica del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente.
 - Niobatos tal como PMN ($\text{Pb}_{(\text{Mg}^{1/3}\text{Nb}_{2/3})}\text{O}_3$),
 - b) Óxidos de estructura de tipo Columbita/Trirutilo de tipo AB_2O_6 : donde B es Nb o Ta y A es un elemento de valencia 2 (Sr, Ba, Pb,...) o un grupo de estos elementos.

10 Como ejemplo, se puede citar el Niobato SBN (Sr, Ba) NbO_6

c) Óxidos refractarios y resistivos:

Otros óxidos tales como Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , BeO ,... presentan también una fuerte resistividad volumétrica a temperatura ambiente, superior a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C .

Se refieren también a algunos compuestos mixtos de estos óxidos tales como:

- 15
- las soluciones sólidas ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$),
 - los compuestos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$), YAG por ejemplo, LaAlO_3 (Aluminato de lantano), ..
 - compuestos de tipo $\text{D}_x\text{T}_y\text{O}_z$ donde D = Zr, Hf, Ce, Ti y donde T = Al, Y, La, por ejemplo Titanato de Lantano (LaTiO_x)
- 20
- compuestos $\text{D}_x\text{T}_y\text{V}_z\text{O}_z$ donde D = Zr, Hf, Ce, donde T = Al, Y, y donde V = Ta, Nb, o V, por ejemplo ($\text{ZrAlNb})\text{O}_x$

En el sentido de la invención, se entiende por "óxidos volátiles" a la familia de óxidos cuyas temperaturas de inicio de vaporización T_{vap} y de fusión T_{f} responden al siguiente criterio:

$$T_{\text{vap}} < T_{\text{f}} + 400^\circ\text{C}$$

25 Entre estos óxidos, se pueden citar los óxidos puros siguientes, con los valores de las temperaturas de fusión (procedente de la literatura) y de inicio de vaporización (procedentes de la literatura o determinadas por Análisis Termogravimétrico ATG):

Óxidos	$T_{\text{f}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{vap}} (^\circ\text{C})$
ZnO	1975	≈ 1430
SnO_2	1630	$\approx 1800\text{-}1900$
BaO	1918	≈ 2000
CdO	1500	≈ 1000
In_2O_3	1910	≈ 850
MoO_3	795	≈ 1155
Compuestos		
ITO	1900	≈ 2000
...

Se pueden citar también los compuestos derivados de los óxidos puros siguientes tales como:

- 30
- AZO (Óxido de Zinc dopado con Aluminio)
 - MZO (Óxido de Zinc - Óxido de Molibdeno)
 - GZO (Óxido de Zinc dopado con Galio)
 - ATO (Óxido de Estaño - Óxido de Antimonio)
 - FTO (Óxido de Estaño - Flúor)

Así como las mezclas de estos óxidos como, por ejemplo, el óxido mixto de estaño y de cinc.

En el sentido de la invención, se entiende por metales refractarios, los metales elegidos entre la lista de los metales refractarios: Tungsteno, Tantalio, Niobio, Titanio, Vanadio, Hafnio, Circonio, Renio, Rodio

así como las aleaciones refractarias definidas en lo que están constituidas por una aleación AB donde:

- 5 A y B pertenecen a la siguiente lista de elementos: Mo, W, Ta, Nb, Ti, V, Hf, Zr, Re, Rh

Así como a las aleaciones de tipo AM donde:

A pertenece a la lista: Mo, W, Ta, Nb, Ti, V, Hf, Zr, Re

M pertenece a la lista: Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au

- 10 A tal efecto, el modo de realización, objeto de la invención, de una diana por proyección térmica, por proyección por plasma por medio de una antorcha de plasma, incluyendo dicha diana al menos un compuesto elegido entre metales refractarios, u óxidos resistivos, u óxidos volátiles, caracterizado porque se proyecta por proyección térmica sobre al menos una porción de superficie de la diana, al menos una fracción de dicho compuesto en forma de una composición de polvo de dicho compuesto, bajo atmósfera controlada, y porque se utilizan chorros enfriadores criogénicos potentes dirigidos hacia la diana durante su construcción y repartidos alrededor de la antorcha.

- 15 Se recuerda que se consideran por definición como criogénicos los fluidos cuya temperatura es inferior o igual a -150°C.

La utilización durante la proyección por plasma de chorros enfriadores criogénicos (chorros de líquido criogénicos o chorros mixtos gases/líquido criogénicos o chorros de gas criogénicos) permite mejorar la calidad de la diana asegurando una triple función:

- 20
- un enfriamiento inmediato de la zona proyectada evitando con ello cualquier posibilidad de modificación química para los compuestos refractarios y para los óxidos resistivos, del material proyectado,
 - una limpieza potente de la superficie proyectada con el fin de asegurar una excelente cohesión limpia entre las partículas y los pasos sucesivos
 - reducir los esfuerzos internos aumentando al mismo tiempo el rendimiento del material

- 25 Por otra parte, la utilización de una antorcha de plasma y de una mezcla de gas de plasma permiten obtener una fuerte reducción en vuelo de las partículas de polvo proyectada, reduciendo así la tasa de oxígeno presente en la diana comparativamente al presente en el polvo ($T_{oc} < T_{op}$ donde T_{oc} es la tasa de oxígeno presente en la diana y T_{op} es la tasa de oxígeno presente en el polvo), para los compuestos refractarios o los compuestos resistivos.

Por otra parte, el procedimiento objeto de la invención incluye los aspectos siguientes, más clásicos:

- 30
- se realiza un movimiento relativo entre la antorcha de plasma y la diana,
 - se realiza una preparación de superficie de la diana antes de la deposición de dicho compuesto,
 - la preparación de superficie incluye una etapa de chorro de abrasivos (comúnmente denominado chorreo con arena) sobre la porción de superficie de la diana en cuestión o alternativamente una etapa de fabricación de estrías adaptadas al acoplamiento de la subcapa,
- 35
- la preparación de superficie incluye a continuación la proyección de una capa de un material de acoplamiento (subcapa) a nivel de la porción de superficie de la diana en cuestión,

En otros modos de realización de la invención, se puede eventualmente recurrir por otro lado a una y/o a otras de las siguientes disposiciones:

- 40
- la proyección del compuesto refractario y resistivo se realiza en el seno de un recinto que haya sido purgado o aclarado y luego llenado con un gas inerte, hasta una presión que puede ir de 50 mbares a 1100 mbares, de tal manera que se crea en su seno una atmósfera empobrecida en oxígeno
 - todo o parte de los chorros enfriadores son de carácter oxidante.
 - se utiliza una subcapa de acoplamiento, estando esta última depositada antes de la proyección térmica de dicho compuesto a nivel de la porción de superficie de la diana en cuestión.
- 45
- se procede a una regulación térmica de la diana en la proyección por plasma.

ES 2 444 948 T3

- se utiliza una composición de polvo de dicho compuesto proyectada que incluye polvos de granulometría $5 < D_{10} < 50 \mu\text{m}$; $25 \mu\text{m} < D_{50} < 100 \mu\text{m}$ y $40 \mu\text{m} < D_{90} < 200 \mu\text{m}$
 - incluye una etapa subsiguiente de tratamiento térmico bajo atmósfera reductora destinada a reducir la tasa de oxígeno presente en la diana al final de la etapa de proyección térmica
- 5
- se utilizan varios inyectores de dicho compuesto para inyectar en distintos puntos del chorro térmico distintos materiales para los cuales se ajustan independientemente los parámetros de inyección en función de los materiales inyectados en cada inyector.

En el caso en que la diana incluye un elemento de adición o un ensamblaje de varios materiales, los distintos elementos pueden ser aportados por uno de los siguientes medios:

- 10
- utilización de un polvo de aleación previa en el cual cada grano de polvo es de la composición deseada para la diana, eventualmente ligeramente diferente para tener en cuenta eventuales pérdidas desiguales por volatilización durante la proyección térmica del polvo
 - utilización de 2 o varios polvos, siendo cada uno inyectado por un canal diferente en el chorro térmico durante la etapa de proyección térmica
- 15
- la diana es de geometría plana
 - la diana es de geometría tubular.
 - la diana incluye sobre-espesores de material en cada uno de sus extremos.
 - la diana comprende una o varias piezas sobre las cuales el compuesto se deposita, dicha o dichas piezas es o son bien sea un soporte plano adaptable sobre una máquina de pulverización o bien piezas intermedias unidas a continuación sobre este soporte.
- 20
- los sobreespesores son del orden de 25 a 50% del espesor nominal de la capa de compuesto.
 - la diana presenta una densidad superior a 85%, preferentemente superior a 90%,
 - el espesor nominal (e) está comprendido entre 1 y 25 mm, preferentemente comprendido entre 6 y 14 mm.
 - la diana presenta una pureza de al menos 99,5%.
- 25
- la diana se construye sobre un material de apoyo que ofrece características compatibles con las propiedades esperadas de una diana magnetrón en utilización (resistividad mecánica suficiente, conductividad térmica suficiente, resistencia a la corrosión por el agua de enfriamiento en utilización de la diana,...), tal como, por ejemplo, del cobre o de aleaciones cuprosas, o en acero inoxidable austenítico, tal como, por ejemplo, el X2CrNi 18-9 o el X2CrNiMo 17-12-2
- 30
- Como ejemplos no restrictivos, la invención puede ser ilustrada por las siguientes figuras:
- las figuras 1a, 1b y 1c son vistas que muestran la microestructura en corte de una diana de Mo obtenida por el procedimiento de elaboración según la invención,
 - las figuras 1d y 1e son vistas que ilustran la microestructura en corte de una diana de tungsteno obtenida por el procedimiento de elaboración según la invención
- 35
- la figura 2 es una vista que ilustra microestructura en corte de una diana de titanato de bario (óxido resistivo) obtenida por el procedimiento de elaboración según la invención
 - la figura 3 es una vista que ilustra microestructura en corte de una diana de óxido mixto de aluminio y de cinc (óxido volátil) obtenida por el procedimiento de elaboración según la invención

Otras características y ventajas de la invención aparecerán durante la descripción que sigue

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION:

El soporte sobre el cual se construirá la diana puede estar constituido de Cobre, de aleación cuprosa, de acero inoxidable u otra aleación habitualmente compatible con la realización de dianas magnetrón. En la presente invención, ninguna exigencia particular unida al procedimiento descrito en la invención es requerida acerca del soporte si no es que deberá responder a las exigencias habituales relativas a las dianas magnetrón, exigencias en términos de geometría, resistencia mecánica, inercia química frente al agua de enfriamiento.

45

Preparación de superficie del soporte

Después de haber sido desengrasada, la superficie del soporte se prepara por chorro de granos abrasivos. Estos granos pueden ser de distinta naturaleza: granos de Corindón (Alúmina blanca fundida), de Corindón Marrón, de Abrasivo Alúmina-Circona, de abrasivos elaborados a partir de escorias de fusión (tipo Vasilgrit), de granate Almandina, o también de granalla de acero o de fundición angular (lista no exhaustiva).

Preferentemente, se utilizan los abrasivos siguientes: Corindón (Alúmina blanca fundida), Alúmina-Circona (por ejemplo AZ 24 de Saint-Gobain Coating Solutions) (este material se prefiere por su alta tenacidad que limita la fracturación de los granos y por consiguiente la inclusión de fracciones de granos en la superficie, inclusiones dañinas para la adherencia del revestimiento). Los diámetros medios de los granos de abrasivos están comprendidos preferentemente entre 180 y 800 μm según el tipo de abrasivo. La finalidad de esta operación es asegurar una rugosidad de superficie apta para asegurar una adherencia correcta de la subcapa de unión o del material constitutivo de la diana

Un método alternativo consiste en realizar un mecanizado de estrías que permitirá también una buena adherencia de la subcapa y luego de la capa funcional o del material constitutivo de la diana

15 Realización de una subcapa de unión por proyección térmica

Con el fin de optimizar la adherencia mecánica de la capa funcional de la diana, una subcapa de unión es realizada por proyección térmica. Esta operación puede recurrir a los procedimientos clásicos de proyección térmica entre los siguientes procedimientos: proyección por plasma (de polvo), proyección por arco eléctrico (por cable), proyección por llama de gas oxi (cable o polvo según equipos), proyección por procedimiento HVOF (High Velocity Oxy Fuel, Combustible oxi de alta velocidad), procedimiento de proyección por cañón de detonación, procedimiento de proyección por gas eventualmente precalentado cargado de polvo (Cold Spray pulverizador de frío). Esta operación se puede realizar al aire libre sin que eso perjudique a la invención.

El material de subcapa de unión se puede elegir entre los materiales clásicos utilizados generalmente como subcapa:

- 25 - Ni o aleaciones a base de Níquel: NiAl, NiCr, NiCrAl, Fe o aleaciones ferrosas: FeCrAl, Aceros FeCrC, FeMnC, aceros inoxidables austeníticos X2CrNi 18-9 o X2CrNiMo 17-12-2, etc...
- Cu o aleaciones Cuprosas tales como CuAl, CuAlFe, CuZn,....
- Mo o aleaciones de Mo: MoCu, etc.

La lista anterior no es exhaustiva, la elección del material de subcapa pudiendo depender del material del tubo soporte y del equipo de proyección (y de la disponibilidad del material de aportación bajo la forma idónea).

30 Construcción de la capa funcional de la diana objeto de la invención, preferentemente por proyección por plasma

La capa funcional de la diana se construye por proyección térmica, preferentemente por proyección por plasma (plasma spraying), en las siguientes condiciones particulares: para 1 y 2

- 35 - Proyección por plasma realizada en un recinto cuya atmósfera está controlada, es decir, por ejemplo cuya tasa de oxígeno y de nitrógeno es baja, estando la atmósfera constituida mayoritariamente de gas neutro y cuya presión está comprendida entre 50 mbares y 1100 mbares
- Proyección por plasma que utiliza una mezcla de gas de plasma neutro o más o menos reductora que permitirá reducir la tasa de oxígeno inicialmente presente en superficie de las partículas de polvo durante su fusión y en curso de vuelo hacia el substrato, lo que es el caso por ejemplo cuando el compuesto es un material refractario, o cuando el compuesto es un óxido resistivo.
- 40 - Utilización de boquillas que permiten el soplado de chorros potentes, criogénicos líquidos o gaseosos, de un fluido inerte (caso de los metales refractarios u óxidos resistivos) o de un fluido inerte u oxidante (caso de los óxidos volátiles), siendo los chorros repartidos alrededor de la antorcha
- Movimientos relativos entre antorcha - diana que permite modular eventualmente los espesores construidos sobre la diana y, en particular, en los extremos de esta última por la realización de sobreespesores comúnmente denominados en inglés "dog-bone" (hueso de perro).
- 45 - Recurso a uno e incluso a varios inyectores de polvo que permiten una mejor repartición del polvo en el seno del chorro de plasma.
- Antorcha de plasma que puede ser:
 - 50 o una antorcha de plasma soplada de corriente continua disponible en el mercado

- o una antorcha de plasma RF de acoplamiento por inducción

El polvo utilizado para realizar la diana presente las características típicas siguientes

- Granulometría definida tal que como:

- 5 o $D_{10}\%$ (diámetro tal que 10% de las partículas son de tamaño inferior a este diámetro) comprendido entre 5 y 50 μm
- o $D_{50}\%$ (diámetro mediano) comprendido entre 25 y 100 μm
- o $D_{90}\%$ (diámetro tal que 90% de las partículas son de tamaño inferior a este diámetro) comprendido entre 40 y 200 μm

- Pureza conforme a los objetivos de pureza de la diana, preferentemente superior a 99,5%

- 10 - Tasa de oxígeno: < 1500 ppm, preferentemente < 1000 ppm, e incluso < 500 ppm, para los metales refractarios

El procedimiento objeto de la invención permite la obtención de una calidad de diana superior a la obtenida clásicamente por proyección y que presenta una microestructura laminar: se podrá hacer referencia a las figuras 1a, 1b, 1c para el molibdeno; a las figuras 1d, 1e para el tungsteno, a la figura 2 para el óxido resistivo, y a la figura 3 para el óxido volátil

- 15 - obtención de una diana en metal refractario que tiene una tasa de oxígeno inferior a 500 ppm directamente, sin etapa subsiguiente tal como un tratamiento térmico bajo atmósfera reductora a alta temperatura.

El hecho de no utilizar etapa posterior de tratamiento térmico ofrece la ventaja de utilizar todo tipo de material soporte (tubo para diana tubular o soporte plano para dianas planas) e incluso soportes que tienen un coeficiente de dilatación claramente diferente del material constitutivo de la diana (metal refractario u óxido resistivo), tales como los aceros inoxidable austeníticos, lo que sería proscrito en el caso de un tratamiento térmico subsiguiente destinado a reducir la tasa de oxígeno.

- 20 - obtención de una diana en metal refractario que tiene una tasa de oxígeno inferior a 500 ppm directamente, sin etapa subsiguiente tal como un tratamiento térmico bajo atmósfera reductora a alta temperatura.

Por supuesto, un tratamiento térmico se puede también realizar de manera opcional con el fin de reducir aún la tasa de oxígeno en la diana así realizado.

- 25 Caso de dianas planas:

La presente invención permite realizar dianas planas según el siguiente procedimiento:

- Soporte de diana plana, adaptado al montaje para la utilización en el magnetrón
- En el caso en que el soporte de diana es de forma compleja y debe ser reciclable después del uso de la diana, la construcción del material diana no se realizará directamente sobre el soporte de diana sino sobre una o varias placas intermedias (denominadas "tejas") las cuales se soldarán sobre el soporte.
- 30 - La construcción del material diana (por ejemplo a base de molibdeno) sobre el soporte o sobre la o las teja(s) se realizará siguiendo el mismo procedimiento que más arriba.
- La unión o de la o de las teja(s) se podrá efectuar antes de la construcción del material diana (si la rigidez mecánica del soporte es importante) o después de la construcción del material diana sobre las tejas en el caso en que el soporte no ofrezca una rigidez suficiente. En este último caso, las dimensiones de las tejas serán determinadas para minimizar los riesgos de deformación de aquellas durante la operación de construcción del material diana por proyección por plasma.
- 35

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN:

- 40 Este ejemplo 1 (figuras 1a, 1b y 1c) de realización se refiere a una diana tubular a base de un metal refractario, en particular, a base de molibdeno, destinada a ser utilizada en pulverización magnetrón de cátodo rotativo. Se emplea el procedimiento siguiente:

- Tubo soporte de acero inox austenítico TAL como, por ejemplo, el X2CrNi 18-9 o el X2CrNiMo17-12-2
- Preparación de superficie del tubo soporte por proyección de abrasivo Alúmina-Circona AZ grit (con granalla) 24
- 45 - Realización de la subcapa de acoplamiento por el procedimiento Arco Eléctrico (Twin Arc wire spraying), realizado al aire, subcapa de acoplamiento de composición NiAl (95% Níquel - 5% Aluminio). En el ejemplo descrito, el espesor de la subcapa de acoplamiento es de 200 μm nominal.

- Elaboración de la capa activa de molibdeno sobre la diana por proyección por plasma en las siguientes condiciones:

- 5
 - o Antorcha de plasma que confiere características particulares de velocidad de chorro de plasma y por lo tanto de partículas proyectadas
 - o Diana dispuesta en un recinto.
 - o Creación de una atmósfera inerte en el recinto por ejemplo por bombeo y luego llenado
 - o Utilización de chorros enfriadores criogénicos dirigidos hacia la diana y repartidos alrededor de la antorcha
- 10
 - o El polvo utilizado para la realización de la diana es un polvo de Molibdeno que presenta las siguientes características:
 - Polvo de tipo aglomerado-sinterizado de Molibdeno
 - Granulometría $D_{50} = 80 \mu\text{m}$
 - Pureza 99,95% con, en particular: 20 ppm de Fe y 600 ppm de Oxígeno
 - o Proyección por plasma llevada con los siguientes parámetros:
 - Se utilizó una antorcha de plasma con los parámetros siguientes para la realización de la diana del ejemplo:

Parámetros	Caudal Ar (slpm)	Caudal H ₂ (slpm)	Intensidad de arco (A)	Distancia proyección (mm)	Caudal polvo (gr/min)
Valores utilizados	50	15	600	160	160

- 15
 - o Acabado de superficie por pulido o mecanizado para la obtención de una rugosidad tal que $R_{\text{max}} < 15 \mu\text{m}$
- 20 Tal como se indica anteriormente, gracias al procedimiento específico objeto de la presente invención, la tasa de oxígeno en la diana obtenida es de 450 ppm, inferior a la tasa de 600 ppm inicialmente presente en el polvo.

Se presentan algunos resultados complementarios según este protocolo de realización de una diana de molibdeno, con composiciones diferentes de polvo y comparados a un resultado sin chorro criogénico según la invención en la tabla siguiente:

Ref. ensayo	Procedimiento	Tasa de O en el polvo	Tasa de N en el polvo	Tasa de O en la diana	Tasa de N en la diana
A	Según la invención	657	18	340	20
B	Según la invención	657	18	240	20
C	Según la invención	922	26	340	23
D	Según la invención	526	29	360	18
Ref. ensayo	Procedimiento	Tasa de O en el polvo	Tasa de N en el polvo	Tasa de O en la diana	Tasa de N en la diana
E	Según la invención	526	29	360	19
F	Según la invención	706	31	580	30
G	Sin chorros enfriadores	560	29	960	83

- 25 Tal como lo muestran los resultados, el procedimiento de pulverización por plasma con chorros enfriadores criogénicos repartidos alrededor de la antorcha de plasma permite reducir la tasa de oxígeno en la diana con respecto a la tasa de oxígeno en el polvo de salida. Es así inútil elegir el polvo de salida muy puro, sobre todo teniendo en cuenta que sólo es posible, en la práctica, evitar que el polvo no contenga una determinada cantidad de oxígeno. El procedimiento según la invención es así especialmente ventajoso.
- 30 Se presenta a continuación un ejemplo 2 de realización de una diana a base de un compuesto refractario. Se trata aquí del tungsteno (se hace referencia a las figuras 1d, 1e)

ES 2 444 948 T3

El ejemplo de realización se refiere a una diana plana de Tungsteno destinada a ser utilizada en pulverización magnetrón en modo DC (corriente continua).

Se emplea el procedimiento siguiente:

- 5 - Construcción de la diana sobre placa soporte intermedia de Cobre, destinada a ser soldada a continuación en el soporte de diana
- Preparación de superficie de la placa soporte por proyección de abrasivo Alúmina-Circona AZ grit (con granalla) 36
- Realización de la subcapa de acoplamiento por proyección por plasma de una aleación CuAl (90/10), subcapa de espesor 150 μm .
- 10 - Elaboración de la capa activa de tungsteno sobre la diana por proyección por plasma en las siguientes condiciones:
 - o Antorcha de plasma que confiere características particulares de velocidad de chorro de plasma y por lo tanto de partículas proyectadas
 - o Diana dispuesta en un recinto
 - 15 o Ciclo de bombeo (hasta la obtención de un vacío de $5 \cdot 10^{-2}$ kPa) seguido de un relleno de Argón del recinto (hasta 1 atm) de tal manera que se obtenga una atmósfera inerte (compuesta de Argón con presión parcial de oxígeno $< 1 \cdot 10^{-2}$ kPa) en el recinto
 - o Utilización de chorros enfriadores criogénicos dirigidos hacia la diana y repartidos alrededor de la antorcha
 - 20 o El polvo utilizado para la realización de la diana es el polvo de Tungsteno que presenta las siguientes características:
 - Granulometría $D_{50} = 25 \mu\text{m}$
 - Pureza 99,95%
 - o Proyección por plasma llevada con los siguientes parámetros:
 - 25 ▪ Se utiliza una antorcha de plasma con los parámetros siguientes para la realización de la diana del ejemplo:

Parámetros	Caudal Ar (slpm)	Caudal H ₂ (slpm)	Intensidad de arco (A)	Distancia proyección (mm)	Caudal polvo (gr/min)
Valores utilizados	60	14	550	130	120

- o Acabado de superficie por pulido o fabricación para obtención de una rugosidad tal que $R_{\text{max}} < 15 \mu\text{m}$
- 30 La diana obtenida presenta las otras siguientes características notables:

Densidad = 88%

Resistividad eléctrica:

Resistividad volumétrica teórica de W a 20°C	5,5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Resistividad volumétrica medida sobre la diana por el método ASTM F76 (Van DER Pauw) a 20°C	9,55 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$

Ejemplo 3 de realización de una diana magnetrón de Óxido resistivo (se hace referencia a la figura 2)

- 35 El ejemplo de realización se refiere a una diana, plana, de Titanato de Bario BaTiO_{3-x} destinada a ser utilizada en pulverización magnetrón en modo DC (corriente continua).

Se emplea el procedimiento siguiente:

- Construcción de la diana sobre placa soporte intermedia de Cobre, destinada a ser soldada a continuación en el soporte de diana

- Preparación de superficie de la placa soporte por proyección de abrasivo Alúmina-Circona AZ grit (con granalla) 36
- Realización de la subcapa de acoplamiento por proyección por plasma de una aleación CuAl (90/10), subcapa de espesor 150 μm .
- 5 - Elaboración de la capa activa de BaTiO_{3-x} sobre la diana por proyección por plasma en las siguientes condiciones:
 - o Antorcha de plasma que confiere características particulares de velocidad de chorro de plasma y por lo tanto de partículas proyectadas
 - o Diana dispuesta en un recinto.
 - 10 o Ciclo de bombeo (hasta la obtención de un vacío de $5 \cdot 10^{-2}$ kPa) seguido de un relleno de Argón del recinto (hasta 1 atm) para obtener una atmósfera inerte (compuesta de Argón con presión parcial de oxígeno $< 1 \cdot 10^{-2}$ kPa) en el recinto
 - o Utilización de chorros enfriadores criogénicos dirigidos hacia la diana y repartidos alrededor de la antorcha
 - 15 o El polvo utilizado para la realización de la diana es el polvo de Titanato de Bario que presenta las siguientes características:
 - Polvo de tipo aglomerado
 - Granulometría $D_{50} = 70 \mu\text{m}$
 - Pureza 99,5% (impureza SrO excluida)
 - 20 o Proyección por plasma llevada con los siguientes parámetros:
 - Se utilizó una antorcha de plasma con los parámetros siguientes para la realización de la diana del ejemplo:

Parámetros	Caudal Ar (slpm)	Caudal H_2 (slpm)	Intensidad de arco (A)	Distancia proyección (mm)	Caudal polvo (gr/min)
Valores utilizados	35	15	500	120	35

- o Acabado de superficie por pulido o mecanizado para la obtención de una rugosidad tal que $R_{\text{max}} < 15 \mu\text{m}$

Característica esencial y ventaja de la diana así producida:

Resistividad volumétrica teórica de BaTiO_3	$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$
Resistividad volumétrica medida sobre la diana a 20°C	$4,5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$

El procedimiento objeto de la invención permite una reducción muy fuerte de la resistividad del material de la diana mediante la creación de lagunas de oxígeno.

- 30 Por lo tanto, la diana objeto del ejemplo se pudo utilizar en modo magnetrón DC, y permitió realizar capas de BaTiO_3 estequiométrico por utilización de una presión parcial moderada en magnetrón (que no produce los mismos inconvenientes que en magnetrón reactivos con alto valor de presión parcial, por ejemplo, los fenómenos de histéresis en pO_2)

Ejemplo 4: Ejemplo de realización de diana magnetrón de Óxido Volátil (haciendo referencia a la figura 3)

- 35 El ejemplo de realización se refiere a una diana tubular destinada a ser utilizada en pulverización magnetrón de cátodo rotativo. Se emplea el procedimiento siguiente:
- Tubo soporte de acero inox austenítico tal como, por ejemplo, el X2CrNi 18-9 o el X2CrNiMo 17-12-2
 - Preparación de superficie del tubo soporte por proyección de abrasivo Alúmina-Circona AZ grit (con granalla) 24
 - 40 - Realización de la subcapa de acoplamiento por el procedimiento de Plasma Pulverizador (proyección por plasma), realizado bajo aire, subcapa de acoplamiento de composición NiAl (80% Níquel - 20% Aluminio).

En el ejemplo descrito, el espesor de la subcapa de acoplamiento es de 150 μm nominal.

- Elaboración de la capa activa de AZO ($\text{ZnO} - 2\% \text{Al}_2\text{O}_3$) sobre la diana por proyección por plasma en las siguientes condiciones:
 - o Antorcha de plasma que confiere características particulares de velocidad de chorro de plasma y por lo tanto de partículas proyectadas
 - o Diana dispuesta en un recinto
 - o Utilización de chorros enfriadores
 - o El polvo utilizado para la realización de la diana es el polvo de AZO que presenta las siguientes características:
 - Granulometría $D_{50} = 50 \mu\text{m}$
 - Pureza 99,9%
 - o Proyección por plasma llevada con los siguientes parámetros:
 - Se utilizó una antorcha de plasma con los parámetros siguientes para la realización de la diana del ejemplo:

Parámetros	Caudal Ar (slpm)	Caudal H_2 (slpm)	Intensidad de arco (A)	Distancia proyección (mm)	Caudal polvo (gr/min)
Valores utilizados	45	15	700	70-110	45

- o Acabado de superficie por pulido o mecanizado para obtención de una rugosidad tal que $R_{\text{max}} < 15 \mu\text{m}$

El procedimiento objeto de la invención permite realizar una diana de AZO de espesor 6 mm., sin fisura, y monolítico, sin juntas entre segmentos.

La diana obtenida presenta una densidad del 92% ($5,15 \text{ gr/cm}^3$ para una densidad teórica de AZO de 5,57)

PROPIEDADES Y VENTAJAS DE LA INVENCION

- Las dianas objeto de la presente invención presentan las siguientes propiedades y ventajas:
 - o mejor tasa de utilización de la materia de las dianas tubulares obtenidas por antorcha de plasma con respecto a las obtenidas por los procedimientos de sinterización (y/o conformado en caliente) debido a que el procedimiento objeto de la presente invención ofrece la posibilidad de depositar un sobre-espesor en los extremos de dianas para compensar la sobre-erosión localizada en las zonas que corresponden al viraje de bajo radio de curvatura del campo magnético creado por los cátodos y sus imanes. Esto permite alcanzar rendimientos del material de dianas superiores al 75%, e incluso 80% mientras que los rendimientos siguen siendo inferiores a 75% sobre dianas de perfil plano. Como corolario, a causa de la utilización de este tipo de diana, en particular, en el caso particular del Molibdeno puro, se obtienen capas, cuyo perfil de homogeneidad del R_{cuadrado} según una dimensión característica del sustrato a la superficie del cual la capa se deposita no desvía más de +/- 2% (por ejemplo sobre un sustrato de anchura de 3,20 m). Esta medida se realiza con la ayuda de un aparato de tipo "nagy" mediante medición sin contacto.
 - o Amplia gama de espesor de material sobre la diana entre 1 y 25 mm: se puede elegir el espesor de la diana en función del tiempo de vida deseado de ésta (viniendo este espesor en realidad determinado por el tiempo de producción previsto sin paro de la línea)
 - o en el caso de dianas tubulares, es posible polarizar la diana en modo de AC (alternative current (corriente alterna)) o DC (direct current (Corriente directa)) con potencias superiores a 30 kW/m (ganancia en velocidad de deposición), sin riesgo de fisura por gradiente térmico entre el tubo soporte y la diana) o de fusión de soldadura.
 - o a causa del espesor de material reducido a un valor estrictamente necesario para el usuario, es posible limitar la tensión necesaria para sostener la descarga a alta potencia y hacer así esta diana compatible con las alimentaciones eléctricas magnetrón corrientes.

En el caso de las dianas a base de óxido resistivo según la invención, las ventajas son los siguientes

- 5 - posibilidad de realizar dianas de cerámica que permiten la obtención de capas finas resistivas por pulverización magnetrón no reactiva, que requiere la utilización de presión parcial de oxígeno moderada (no hay efecto de histéresis en utilización). Las dianas de cerámica obtenidas por el procedimiento objeto de la invención presentan una resistividad muy reducida con respecto a la resistividad teórica del compuesto
- posibilidad de realizar dianas cilíndricas de grandes dimensiones monolíticas
- posibilidad sobre estas dianas de realizar sobreespesores locales en los extremos (“Dog-Bones, Huesos de perro”)
- excelente unión al tubo soporte sin fase intermedia fusible

10 En el caso de las dianas a base de óxido volátil según la invención, ofrecen las siguientes ventajas:

- minimizar las pérdidas vinculadas al rendimiento del material y de hacer que el procedimiento sea viable para este tipo de composición
- 15 - reducir los esfuerzos internos en las dianas elaboradas por el procedimiento en cuestión, sin necesidad de aumentar la porosidad, lo que permite construir dianas que tienen espesores más importantes que los del estado de la técnica anterior por proyección por plasma (por ejemplo 6 mm para AZO).

En el caso de dianas tubulares o planas monolíticas realizadas gracias a la presente invención, y por contraste con las dianas que incluyen segmentos ensamblados, los riesgos siguientes son considerablemente reducidos:

- 20 ○ riesgo de aparición de fenómeno de arcing (arco) que genera partículas parásitas, así como el riesgo de desolidarización de fragmentos del material diana de su soporte, que se conoce para ser una fuente de contaminación de las capas de molibdeno.
- riesgo de pulverización del material de soldadura o el material del soporte de diana mediante los intersticios entre segmentos.
- riesgo de fallo térmico o mecánico de la unión (soldadura o pegamento conductor) en el soporte.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de realización de una diana por proyección térmica, por proyección por plasma por medio de una antorcha de plasma, incluyendo dicha diana al menos un compuesto elegido entre los metales refractarios, los óxidos resistivos, los óxidos volátiles caracterizado porque se proyecta por proyección térmica sobre al menos una porción de superficie de la diana, al menos una fracción de dicho compuesto en forma de una composición de polvo de dicho compuesto, bajo atmósfera controlada, y porque se utilizan chorros enfriadores criogénicos potentes dirigidos hacia la diana durante su construcción y repartidos alrededor de la antorcha de plasma.
- 10 2.- Procedimiento de realización según la reivindicación 1, caracterizado porque la proyección del compuesto se realiza en el seno de un recinto que se haya purgado o aclarado y luego llenado con el gas inerte, hasta una presión que puede ir de 50 mbares a 1100 mbares, de tal manera que se crea en su seno una atmósfera empobrecida en oxígeno.
- 15 3.- Procedimiento de realización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la proyección térmica se realiza por una antorcha de plasma y porque la mezcla de gas de plasma utilizada es reductora (apta para reducir la tasa de compuesto oxidado inicialmente presente en el polvo), incluyendo preferentemente la composición de la mezcla de plasma más de un 10% de Hidrógeno u otro gas de plasma reductor.
- 20 4.- Procedimiento de realización según la reivindicación 1 caracterizado porque todo o parte del los chorros enfriadores son de carácter oxidante.
- 5.- Procedimiento de realización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una subcapa de acoplamiento, estando esta última depositada antes de la proyección térmica de dicho compuesto a nivel de la porción de superficie de la diana en cuestión.
- 6.- Procedimiento de realización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se procede a una regulación térmica de la diana durante la proyección por plasma.
- 25 7.- Procedimiento de realización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una composición de polvo de dicho compuesto proyectada que incluye polvos de granulometría $5 < D_{10} < 50 \mu\text{m}$; $25 \mu\text{m} < D_{50} < 100 \mu\text{m}$, et $40 \mu\text{m} < D_{90} < 200 \mu\text{m}$
- 8.- Procedimiento de realización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 7, caracterizado porque incluye una etapa subsiguiente de tratamiento térmico bajo atmósfera reductora destinada a reducir la tasa de oxígeno presente en la diana después de la etapa de proyección térmica.
- 30 9.- Procedimiento de realización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan varios inyectores de dicho compuesto para inyectar en distintos puntos del chorro térmico distintos materiales para los cuales se ajustan independientemente los parámetros de inyección en función de los materiales inyectados en cada inyector.

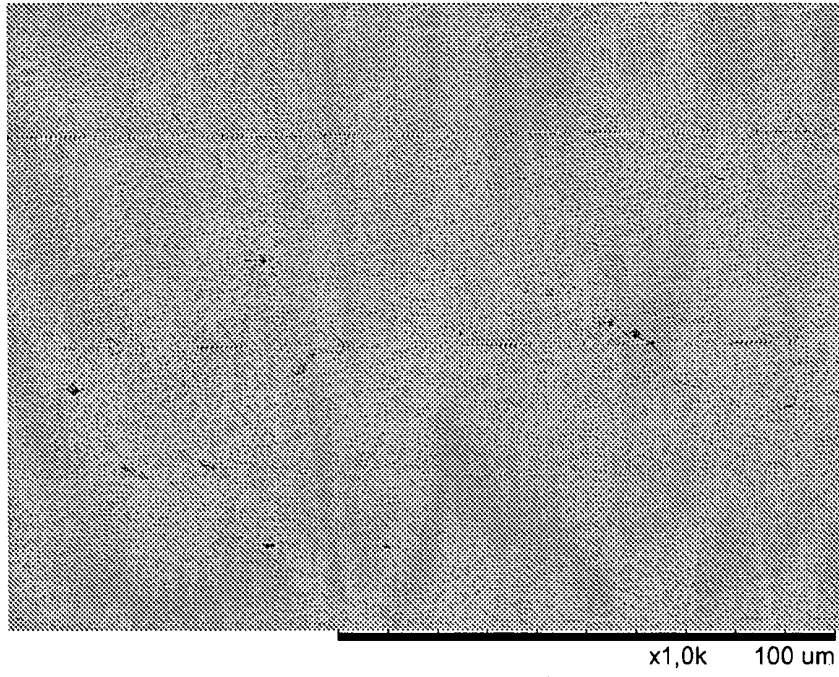


Figura 1a

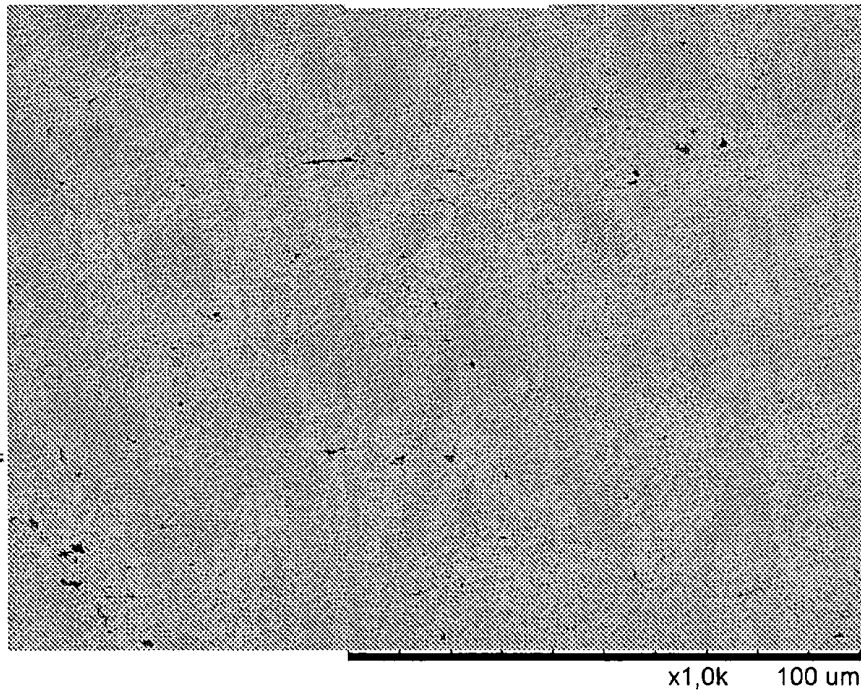


Figura 1b

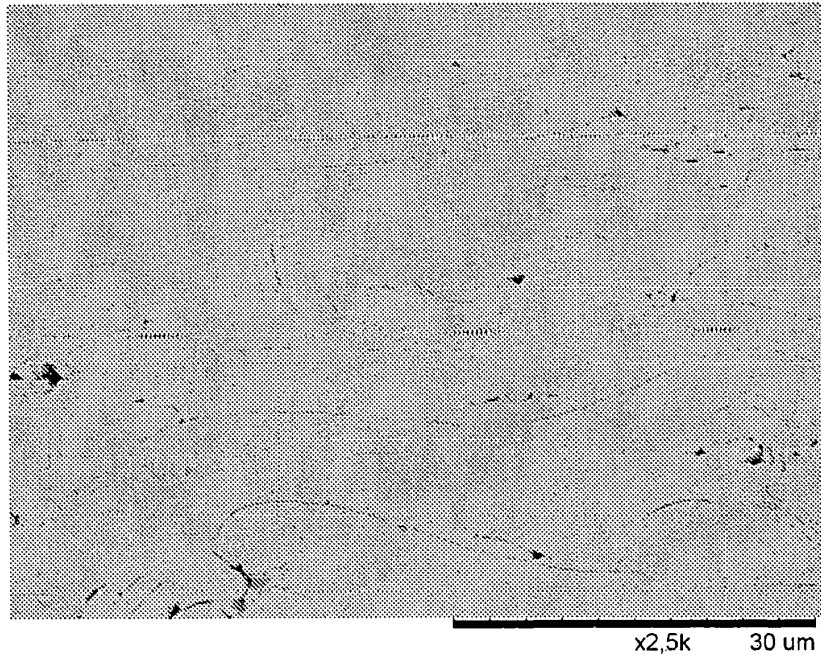


Figura 1c

Figura 1d

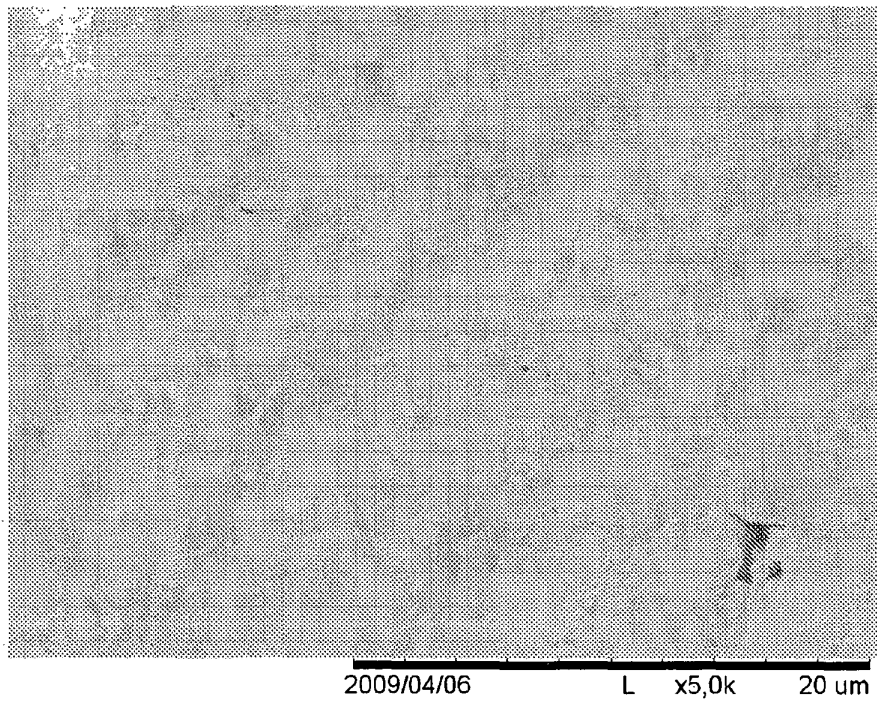
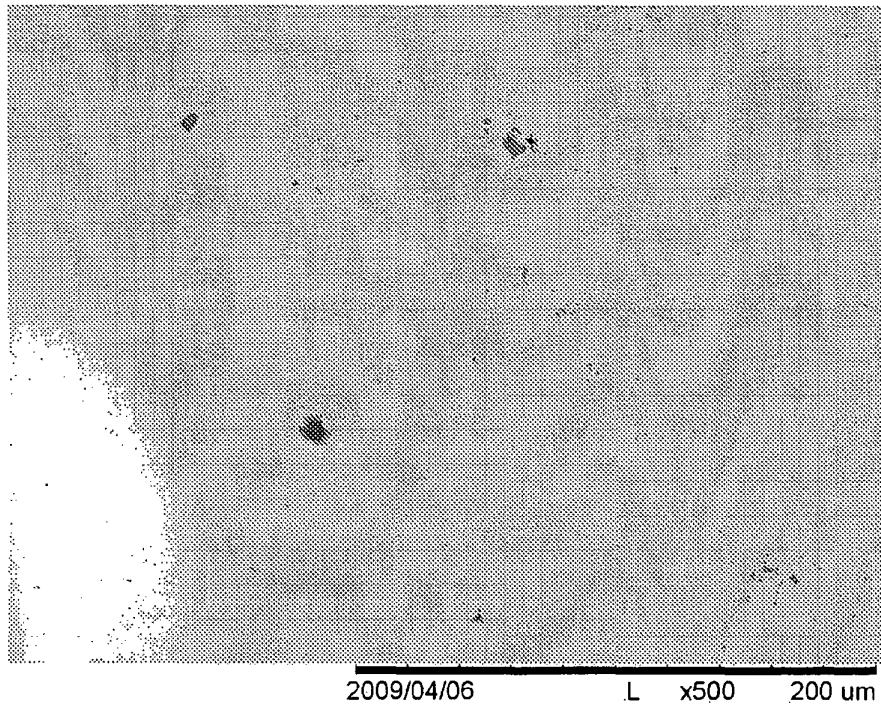


Figura 1e

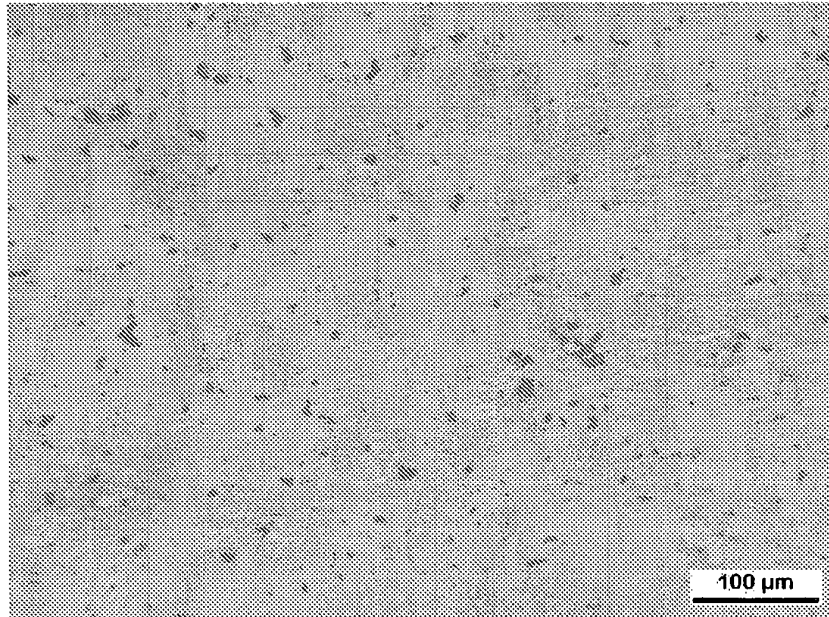


Figura 2

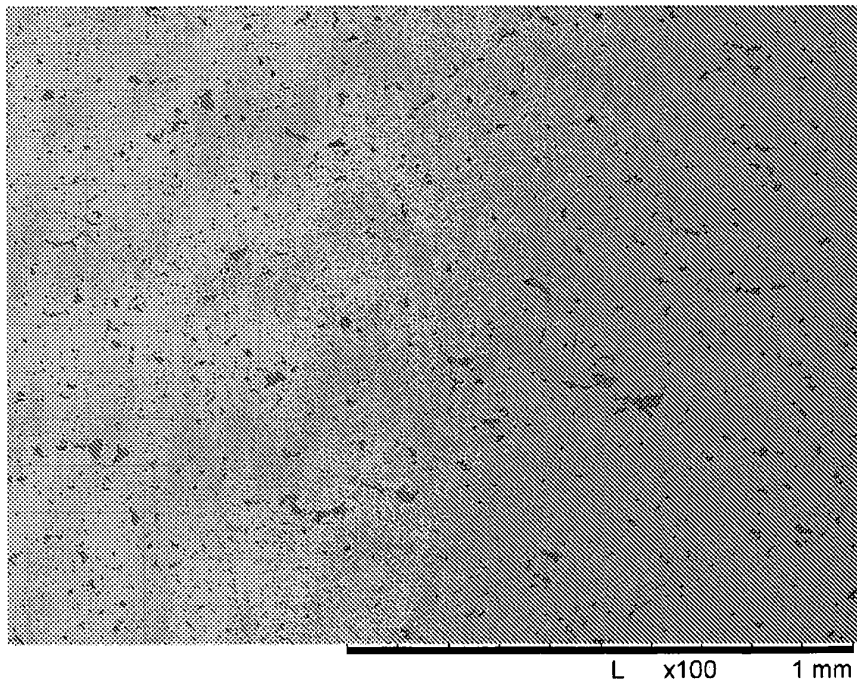


Figura 3