

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 544**

21 Número de solicitud: 201231604

51 Int. Cl.:

C23C 14/30 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.10.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.05.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070690

71 Solicitantes:

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

**Serrano, nº 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**GUARDIOLA SALMERON, Consuelo;
CALVO ANGOS, Jose;
LOZANO FANTOBA, Manuel;
FLETA CORRAL, Celeste;
PELLEGRINI, Giulio y
GARCIA FUENTES, Francisco Ignacio**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA EL DEPOSITO DE CAPAS GRUESAS DE BORO**

57 Resumen:

Procedimiento para el depósito de capas gruesas de boro.

Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física con haz de electrones, caracterizado porque comprende: a) obtener un sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión, b) proteger el sustrato, c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar, d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115°C, e) depositar ^{10}B mediante EBPVD sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado, f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B , y g) enfriar el sustrato; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm . Así como el producto obtenido por dicho procedimiento y su uso como detector de neutrones.

ES 2 461 544 A1

PROCEDIMIENTO PARA EL DEPÓSITO DE CAPAS GRUESAS DE BORO**DESCRIPCIÓN****5 Campo técnico de la invención**

La presente invención pertenece al campo de la fabricación de detectores de neutrones. Más concretamente, se refiere a un procedimiento para el depósito de capas gruesas de boro, es decir, de capas con un espesor igual o superior a 1 μm de isótopos de ^{10}B , por el proceso de evaporación física (PVD) con un haz de electrones como fuente de energía. Las capas depositadas con el procedimiento aquí presentado muestran alta uniformidad, estabilidad temporal y termomecánica, y muy buena adhesión al sustrato.

La principal aplicación de la invención es la creación de detectores de neutrones depositando la capa gruesa de boro sobre un detector, como por ejemplo un semiconductor o láminas de detectores de gases.

15 Antecedentes de la invención

En los últimos años el interés por los recubrimientos de boro se ha incrementado exponencialmente debido al posible uso del isótopo ^{10}B en la detección de neutrones. Tradicionalmente, entre los métodos activos de detección en el área de detectores de neutrones, los detectores de gas de ^3He han sido la opción predominante. Sin embargo, está previsto que las reservas de ^3He se consuman en las próximas décadas. Por lo tanto, el desarrollo de detectores alternativos es cada vez más necesario.

Los detectores de semiconductores (SD) se han posicionado como los mejores candidatos para sustituir a los detectores de gas de ^3He , dadas sus ventajosas y versátiles características. Para optimizar los SD en la detección de neutrones es preciso lograr recubrimientos relativamente gruesos, del orden de micrómetros, para cubrir o rellenar las estructuras de tales detectores. No obstante, el depósito de materiales como el boro o el litio, materiales utilizados habitualmente en SD para la detección de neutrones, es complicada, laboriosa e incluso peligrosa, ya que el boro es explosivo bajo ciertas condiciones ambientales. Todas estas circunstancias hacen que el depósito estable de boro todavía sea en la actualidad un campo de investigación en desarrollo con creciente demanda, habiéndose convertido en un hito en la fabricación de detectores de neutrones eficientes.

A continuación se listan algunas de las propiedades del boro a tener en cuenta cuando se lleva a cabo un proceso de evaporación física o química (PVD o CVD):

35

Tabla I

Punto de ebullición/sublimación:	2550 °C	
Punto de fusión:	2079 °C	
Resistividad:		
	0°C	$1,8 \cdot 10^6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
	20°C	$10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
	700°C	$10^{-1} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$
Conductividad térmica a 20°C:	0,274 W/cm/K	
Densidad a 20°C:	2,34 g/cm ³	
Calor específico a 25°C:	0,25 Cal/g/K	
Calor de fusión:	5,3 Cal/g mol	

Es importante señalar que el boro puede presentar riesgo de incendio: por ejemplo es inflamable en presencia de chispas y llamas, y es reactivo con agentes oxidantes y ácidos entre otros. Además, el boro en forma de polvo es capaz de producir una explosión. Por lo tanto, debe tomarse extrema precaución cuando se utiliza este elemento.

Un parámetro importante al hacer recubrimientos es el coeficiente de adherencia: la probabilidad de que una partícula que choca sobre un sustrato permanezca en la superficie. Un coeficiente de alta adherencia significa que la partícula se queda en el punto de incidencia, y uno bajo implica que sólo las partículas con mucha energía cinética se pegarán al sustrato mientras que las demás se desprenden. Este coeficiente es generalmente inferior para el método de CVD que para el proceso de PVD, dando lugar mediante a esta segunda técnica a una mayor tasa de depósito. Por otro lado, el depósito de boro con CVD hace uso de compuestos de boro con elevada toxicidad, tales como por ejemplo diborano (B_2H_6) o decaborano ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$). Por lo tanto, esta técnica conlleva unos requisitos de seguridad y reglamentos de manejo complicados. Por su parte, el PVD es una técnica ampliamente utilizada en la fabricación de circuitos integrados de semiconductores y la eliminación de la contaminación, y permite altas tasas de depósito y uniformidad en las capas depositadas. El proceso de PVD se

50

aplica por medio de dos técnicas seguras: evaporación por haz de electrones y de bombardeo iónico [H. Xiao, Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology, 2001 Prentice Hall].

5 En el área tecnológica de depósito de películas, uno de los principales problemas es la pobre adhesión de los recubrimientos. Con el fin de mejorar la adherencia de las películas depositadas, se ha descrito la adición de alguna capa de adherencia extra, esto es, una película adicional que mejora la adherencia entre la película principal y el sustrato, pudiéndose utilizar siempre que esta última no tenga efecto sobre el funcionamiento del dispositivo sobre el cual se deposita. Esa capa de adherencia es normalmente de pocos nanómetros, de 10 a 100 nm. Algunos de los elementos más comunes que se utilizan en capas de adherencia situadas entre sustrato y película principal son el titanio y el cromo [S. Franssila, Introduction to Microfabrication, 2004 Wiley & Sons].

15 Otro problema en las capas depositadas es el estrés al depositarse sobre los sustratos. El estrés es causado por el desajuste entre el material depositado y el sustrato, ya sea debido a la expansión térmica entre la película depositada y el sustrato, llamado estrés extrínseco, o a la microestructura de la película y al proceso de depósito en sí mismo, lo que se conoce como estrés intrínseco. Las deformaciones térmicas se reducen en gran medida si los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el material depositado son similares.

20 La ecuación (1) indica la forma de cálculo del estrés extrínseco en función de los coeficientes de expansión térmica:

$$s = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \frac{\Delta T}{1 - \nu} \quad (1)$$

25 Siendo E_f el módulo de Young de la capa evaporada, ΔT la diferencia de temperatura entre el depósito y la medición, α_f y α_s los coeficientes de expansión térmica de la capa y el sustrato, respectivamente, y ν el coeficiente de Poisson de la película. En la situación real ΔT puede ser más compleja que lo indicado anteriormente, por ejemplo, la relajación de la tensión puede ocurrir durante el depósito a alta temperatura. El estrés puede ser de compresión o de tracción. Por convenio, el de compresión será el negativo.

30 A continuación se listan los coeficientes de expansión térmica de los principales materiales que pueden ser usados en PVD con haz de electrones-Gun (EBG), también llamado EBPVD:

Tabla II

Boro	$6,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Silicio	$2,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Titanio	$8,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Cromo	$6,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Alúmina (Al_2O_3)	$6,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Aluminio	$25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Óxido de Silicio (SiO_2)	$2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Tántalo	$6,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Nitruro de Silicio (Si_3N_4)	$0,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

35 Pocos estudios sobre recubrimientos con boro con EBPVD se han desarrollado con anterioridad en profundidad. En 1985 Labov *et al.* [S. Labov, S. Bowyer, G. Steele, Applied Optics, Vol. 24, No. 4, February 1985] informaron de la evaporación de películas de boro natural con 100 nm de espesor. Posteriormente, en 1989, G.E. Thomas propuso una técnica para producir películas de boro [G.E. Thomas, Nucl. Instr. and Met. A 282 (1989) 124–127], pero sin información suficiente como para reproducirlas. Veinte años más tarde, en 2008, Vidal-Dasilva *et al.* [M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Méndez, J.A. Aznárez, J. I. Larruquert, Applied Optics, Vol. 47, No. 16, 2008] presentaron el análisis de capas aún más delgadas, de decenas de nanómetros.

45 Por otro lado, dos de los grupos principales en el ámbito de detectores de neutrones de estado sólido, que han estado trabajando intensamente en el depósito de boro, han apostado por otras técnicas: por un lado, el grupo de R.J. Nikolic ha trabajado únicamente con CVD [R.J. Nikolic, C.L. Cheung, C.E. Reinhardt, T.F. Wang, Proceedings of SPIE- Vol. 6013 (2005)] mientras que el grupo de D.S. McGregor llegó a depositar 1,8 μm de boro sobre GaAs en el año 2001 [D.S. McGregor, R.T. Klann, H.K. Gersch, Y.H. Yang, Nucl. Instr. and Met. A, 466 (2001) 126–141], pero más tarde cambió de elemento, a ^6LiF , con un método de depósito por condensación [S.L. Bellinger, R.G. Fronk, W.J. McNeil, T.J. Sobering, D.S. McGregor, IEEE Trans. On Nucl. Science, Vol. 59, No. 1, 2012], sin más avances con el boro desde entonces.

En la literatura hay diversos ejemplos de depósito mediante EBPVD, pero siempre se trata de capas de espesor de centenares de nanómetros. Sin embargo, para ser usado como detector de neutrones, el recubrimiento de boro ha de tener un espesor igual o superior a 1 μm . No hay ninguna referencia bibliográfica ni patente previa que muestre cómo conseguir estas capas.

Los recubrimientos de boro con espesor igual o superior a 1 μm obtenidos por los procedimientos conocidos en el estado de la técnica presentan *peelings*, es decir, desconchado, pelado o poca adhesión, de forma que el depósito de boro se despegaba al cabo de horas o días, o al manejarlo manualmente. Estos fenómenos de *peeling* se acentúan a medida que se aumenta el espesor de la capa que se pretende obtener.

Por lo que para un experto en la materia no es evidente que se puedan obtener capas de espesor igual o superior a 1 μm con uniformidad, buena adhesión, y estabilidad temporal y ambiental, utilizando la técnica EBPVD.

Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para depositar una capa de ^{10}B con un espesor igual o superior a 1 μm , preferiblemente de espesor superior a 3 μm , por evaporación física con haz de electrones de forma repetitiva y estable. Las capas depositadas mediante el procedimiento de la invención han sido medidas y analizadas con perfilómetro, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), cámara climática, espectrometría de rayos X (EDX), y finalmente mediante un Peel-Test. Aunque no existe variación entre los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de medida utilizadas, se prefiere la utilización de un perfilómetro para determinar el espesor de la capa de boro obtenida, ya que es un método muy preciso, fiable y simple. Sin embargo, también se pueden utilizar el resto de técnicas citadas para determinar la estabilidad de la capa depositada con el tiempo.

Esta solicitud de patente presenta una técnica viable, segura y económica para depositar capas gruesas, con espesor igual o superior a 1 μm , de ^{10}B mediante la técnica de evaporación física PVD con haz de electrones-Gun (EBG), también llamada EBPVD. El procedimiento de la presente invención puede ser provechosamente utilizado para obtener sensores de partículas para detectar neutrones [C. Guardiola, C. Fleita, G. Pellegrini, F. García, D. Quirion, J. Rodríguez, M. Lozano, Ultra-thin 3D silicon sensors for neutron detection, 2012 JINST 7 P03006], un campo de investigación con numerosas áreas de aplicación, tales como física nuclear, microdosimetría, seguridad nuclear, o exploración espacial, entre otros.

Por lo tanto, para ganar adhesión se deposita una primera capa de adhesión entre el sustrato y la capa de boro, y otra capa de adhesión, igual o diferente a la anterior, sobre la capa de boro. Adicionalmente, en el procedimiento de la presente invención se pueden alternar dichas capas de adhesión en depósitos sucesivos, dentro del mismo proceso de evaporación. Este tipo de capa de adhesión se utiliza en la presente invención para hacer que el procedimiento de depósito de boro sea más robusto y estable, como se explica en esta solicitud de patente.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física con haz de electrones, caracterizado porque comprende:

- a) obtener un sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
- b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
- c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115 $^{\circ}\text{C}$,
- e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado,
- f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
- g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm . Preferiblemente, para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 3 μm .

El procedimiento de la presente invención tiene lugar en un sistema de evaporación física por haz de electrones, también llamado en esta solicitud de patente sistema de EBPVD o sistema. Una de las posibles realizaciones de dicho sistema, tal como se ilustra en la figura 1, puede comprender: una cámara de evaporación de haz de electrones (1); una entrada de corriente para el haz de electrones (2); al menos un crisol (3) donde se coloca el material a depositar (4); un haz de electrones (5); un soporte (6) para sujetar el sustrato (7) sobre el que se realizará el depósito; una salida de gas (8) para producir el alto vacío; un dispositivo para calentar el sustrato (9), preferiblemente una lámpara de infrarrojos, y un dispositivo para proteger el sustrato de la corriente de haz

de electrones, preferiblemente un obturador móvil (11). Adicionalmente, el sistema puede comprender un dispositivo para medir la velocidad de depósito (10), preferiblemente cristal de cuarzo.

5 El sistema EBPVD utilizado para realizar el procedimiento de la presente invención puede comprender al menos dos crisoles, uno conteniendo el ^{10}B a depositar en la etapa e) del procedimiento, y otro conteniendo el material que comprende la capa de adhesión de la etapa f). Estos crisoles se pueden rotar según sea necesario para realizar las mencionadas etapas e) y f), una o más veces, sin necesidad de romper el vacío del sistema.

10 Cada uno de los crisoles comprendidos en el sistema EBPVD utilizado en el procedimiento de la presente invención puede estar fabricado por cualquier material de los utilizados habitualmente en EBPVD. En particular, cada uno de estos crisoles puede estar fabricado de, sin carácter limitante, materiales refractarios como grafito, tungsteno, molibdeno, alúmina, tántalo, nitruro de boro, grafito o cobre; compuestos de carbono de alta pureza conocido como Fabmate; o bien materiales cerámicos como BN-TiB₂. Preferiblemente, el(los) crisol(es) del sistema EBPVD es (son) de grafito.

15 En una realización preferida, el procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física con haz de electrones tal como se describe en esta solicitud de patente, comprende:

20 a-1) limpiar el sustrato, y
a-2) depositar una capa de adhesión sobre el sustrato para obtener el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión.

25 Esta etapa a-2) puede realizarse mediante la técnica EBPVD o utilizando una técnica diferente conocida por el experto en la materia, por ejemplo, la etapa a-2) puede comprender depositar una capa de óxido de aluminio (Al₂O₃), preferiblemente con un espesor entre 10 y 100 nm, mediante la técnica de depósito de capas moleculares (Atomic Layer Deposition, ALD).

30 En una realización aún más preferida, esta etapa de depósito de una capa de adhesión sobre el sustrato puede realizarse independientemente de las etapas a) a g) del procedimiento de la invención, de forma que una vez obtenido el sustrato que comprende una primera capa de adhesión, éste puede conservarse en condiciones adecuadas antes de realizarse el resto de etapas del procedimiento. Aún más preferiblemente, el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión se conserva en una caja hermética de sala blanca, de forma que no se ensucie a la espera de ser introducido en la cámara de evaporación del sistema EBPVD para depositar la capa de boro. Sin embargo, para obtener el "sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión", el procedimiento de la presente invención también puede comprender limpiar el sustrato que comprende una primera capa de adhesión obtenido anteriormente en la etapa a-2) de forma que se elimine cualquier defecto, residuo, o suciedad que dificulte la adherencia de la capa de boro a depositar en la etapa e) del procedimiento de la invención.

40 En otra realización aún más preferida, el depósito de la capa de adhesión sobre el sustrato en la etapa a-2) del procedimiento de la invención tiene lugar mediante la técnica EBPVD. Preferiblemente, la etapa a-2) tiene lugar en el mismo sistema EBPVD en el que tienen lugar a continuación las etapas b) a g).

45 En una realización especialmente preferida, el procedimiento de la presente invención tal como se describe en esta solicitud de patente comprende:

50 a-1) limpiar el sustrato,
b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115 °C,
a-2) depositar una capa de adhesión sobre el sustrato mediante evaporación física con haz de electrones para obtener el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
55 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado,
f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de 2 °C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 µm, Preferiblemente, para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 3 µm.

60 En esta realización especialmente preferida, el "sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión" de la etapa a) es el producto obtenido tras la etapa a-2).

Adicionalmente, en esta realización aún más preferida, cuando el material de la primera capa de adhesión depositada en la etapa a-2) es diferente al material de la capa de adhesión depositada en la etapa f), el sistema EBPVD utilizado para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención puede comprender un tercer crisol conteniendo el material a depositar en esta primera capa de adhesión. De forma que los diferentes crisoles se pueden rotar según sea conveniente sin necesidad de romper el vacío del sistema.

La limpieza, bien sea del sustrato que comprende una primera capa de adhesión en la etapa a) o del sustrato en la etapa a-1), permite eliminar cualquier defecto, residuo, o suciedad que dificulte la adherencia de la capa a depositar. Esta limpieza puede comprender desengrasar con disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, isopropanol y acetona, grabar en ácido HF, lavar en agua desionizada, y finalmente secar, por ejemplo, bajo nitrógeno. Según sea el sustrato, la limpieza del mismo puede requerir compuestos y procedimientos de limpieza diferentes. Por ejemplo: (i) para silicio generalmente se usa H₂O, (ii) para silicio que comprende metales, óxidos, etc que lo convierte en un detector en sí mismo, generalmente se usan mezclas de disolventes isopropanol/acetona, (iii) para limpiar silicio con restos orgánicos y metálicos, generalmente se usa 95% H₂SO₄: H₂O₂, (iv) para silicio con restos orgánicos, metales e iones metálicos, generalmente se usan limpiezas con H₂O:H₂O₂:NH₄OH 5:1:1 y H₂O:H₂O₂:HCl 6:1:1, (v) para óxido de silicio nativo, generalmente se usa HF 5%.

En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención puede comprender una única etapa e) de depósito mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido de ¹⁰B, sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm, y una única etapa f) de depósito de otra capa de adhesión sobre la capa de ¹⁰B tal como se describe en esta solicitud de patente. De ser así, en la única etapa e) se obtiene una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm y, preferiblemente, en la etapa f) se obtiene una capa de adhesión con un espesor entre 10 y 100 nm.

En otra realización preferida adicional, el procedimiento de la presente invención puede comprender varias etapas e) de depósito de ¹⁰B mediante evaporación física con haz de electrones, y varias etapas f) de depósito de otra capa de adhesión sobre cada sub-capa de ¹⁰B tal como se describe en esta solicitud de patente. De ser así, en cada etapa e) se obtiene una sub-capa de boro con un espesor entre 0,3 y 3,5 μm, y las etapas e) y f) se repiten hasta obtener una capa de boro con un espesor total igual o superior a 1 μm, preferiblemente igual o superior a 3 μm. Más preferiblemente, en cada etapa f) se obtiene una capa de adhesión con un espesor entre 10 y 100 nm, donde las diferentes sub-capas de boro y las diferentes capas de adhesión pueden tener un espesor diferente.

Cada una de las capas de adhesión depositadas en la etapa f) puede depositarse mediante EBPVD o mediante cualquier otra técnica de depósito conocida por un experto en la materia. Preferiblemente, todas las capas de adhesión depositadas en la etapa f) se depositan mediante evaporación física con haz de electrones, aún más preferiblemente en el mismo sistema EBPVD en el que tiene lugar el depósito de boro de las etapas e) del procedimiento de la invención.

Las diferentes capas de adhesión depositadas en la etapa f) pueden comprender materiales diferentes, en cuyo caso el sistema EBPVD puede comprender tantos crisoles como sean necesarios para depositar las diferentes capas de adhesión sin necesidad de romper el vacío. En una realización aún más preferida, las diferentes capas de adhesión depositadas mediante evaporación física con haz de electrones en las diferentes etapas f) del procedimiento de la presente invención comprenden el mismo material.

En otra realización preferida, el procedimiento de depósito tal como se describe en esta solicitud de patente permite depositar al menos una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm, preferiblemente igual o superior a 3 μm, sobre un sustrato que puede ser, por ejemplo, y sin carácter limitante, un semiconductor u otro material usado para conformar un detector. Preferiblemente, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en silicio, nitruro de silicio (Si₃N₄), óxido de silicio (SiO₂), germanio, CdTe, CdZnTe, GaAs, C(diamante), SiC, aluminio, vidrio y resina fotosensible. Más preferiblemente, el sustrato es silicio.

En otra realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato, preferentemente silicio, tal como se describe en esta solicitud de patente donde la primera capa de adhesión y cada una de las capas de adhesión depositada en una cualquiera de las etapas f) comprende, de forma independiente entre ellas, un material seleccionado del grupo que consiste en titanio, cromo, alúmina (Al₂O₃), aluminio, óxido de silicio (SiO₂), tantalato, nitruro de silicio (Si₃N₄), vidrio y resina fotosensible. Preferiblemente, el material de cada una de las capas de adhesión depositadas en el procedimiento de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en titanio y alúmina.

En otra realización preferida, cada una de las capas de adhesión depositadas en el procedimiento de la presente invención, ya sea sobre el sustrato o sobre la capa de boro en la etapa f) tiene, de forma independiente entre ellas, un espesor entre 10 y 100 nm.

Por un lado, la presencia de una capa de adhesión sobre el sustrato, preferiblemente de alúmina o titanio, permite una mayor adherencia de la capa de boro sobre el sustrato. Adicionalmente, la presencia de capas de adhesión entre diferentes capas de boro, cuando el procedimiento la invención comprende más de una etapa e) y más de una etapa f), permite disminuir el estrés entre las diferentes sub-capas de boro, permitiendo la obtención de una capa de boro igual o superior a 1 μm , preferiblemente igual o superior a 3 μm , con muy buena adhesión al sustrato. Los resultados obtenidos indican que el procedimiento de la presente invención, preferiblemente cuando el procedimiento comprende más de una etapa e) y más de una etapa f), permite depositar capas de boro con un espesor superior a 3 μm de ^{10}B .

En otra realización preferida, el boro utilizado en el procedimiento de la presente invención es ^{10}B con una pureza isotópica superior al 99% en porcentaje másico.

El ^{10}B sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm utilizado como blanco sólido en el procedimiento de la presente invención puede tener diferentes formas. En otra realización preferida, el ^{10}B utilizado en el procedimiento de la presente invención tiene una forma seleccionada del grupo que consiste en gránulos y discos cilíndricos.

En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención comprende la utilización de ^{10}B granulado sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm. Preferiblemente, el ^{10}B granulado sin fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm utilizado en el procedimiento de la presente invención se obtiene tal como se indica a continuación:

- i) prensar ^{10}B en polvo microcristalino para obtener piezas prensadas de boro, y
- ii) romper dichas piezas prensadas para obtener granulado, y
- iii) seleccionar los gránulos con tamaño superior a 0,25 mm, preferiblemente superior a 1 mm.

El ^{10}B en polvo microcristalino puede sintetizarse con una pureza isotópica alta por enriquecimiento de boro cristalino natural.

En otra realización preferida, el procedimiento de la presente invención comprende la utilización de ^{10}B en forma de láminas con forma de discos cilíndricos. Estos discos se limpian para asegurar que no incluyen fragmentos de boro con un tamaño inferior a 0,25 mm, preferiblemente no contienen fragmentos con tamaño inferior a 1 mm, y se acoplan al tamaño del crisol del sistema EBPVD.

El ^{10}B sublima rápidamente, es decir, casi desde el comienzo del proceso de evaporación, a una potencia del haz de electrones baja. Por esta razón, si las piezas de ^{10}B no están debidamente instaladas en el interior del crisol, el haz de electrones puede golpear sobre un lado inclinado de las piezas de ^{10}B , desencadenando un cono de evaporación desenfocado, lo cual da lugar a un depósito pobre sobre el sustrato. Este problema es menor en el caso de utilizar ^{10}B en forma de discos cilíndricos en lugar de gránulos, generalmente de formas irregulares. Preferiblemente, para mantener el cono de evaporación enfocado, la base del crisol que contiene ^{10}B blanco sólido a depositar se dispone en un ángulo de $90^\circ \pm 15^\circ$ respecto a la perpendicular del sustrato y dicho blanco sólido de ^{10}B se dispone a un ángulo de $0^\circ \pm 30^\circ$ respecto al haz de electrones que incide en el mismo, es decir paralelo a la base del crisol.

Además, el tamaño de las piezas de ^{10}B debe ser cuidadosamente seleccionado, evitando fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm, preferiblemente inferior a 1 mm. Los fragmentos con tamaño inferior a 0,25 mm pueden reaccionar violentamente, explotar, saltando bruscamente del crisol hasta el sustrato, fenómeno conocido como "spitting flame", causando fracturas irreversibles en la capa de boro depositada sobre el sustrato. El spitting se produce principalmente al inicio del proceso de depósito, por lo que es necesario proteger el sustrato hasta que la corriente de haz de electrones sea constante.

En una realización preferida, en el procedimiento de la presente invención el sustrato se protege manteniendo el obturador ("shutter screening" en inglés) del sistema de evaporación física por haz de electrones cerrado mientras se aumenta lentamente la corriente de haz de electrones y hasta que esta corriente se mantiene constante al inicio de la etapa de depósito, preferiblemente la corriente se mantiene constante a un valor entre 25 y 35 mA, en cuyo momento se abre dicho obturador permitiendo que el boro evaporado se deposite sobre el sustrato.

En esta solicitud de patente se entiende por "corriente constante" cuando la corriente de haz de electrones tiene una variación máxima de ± 15 mA.

Las condiciones de vacío y la temperatura del sustrato se deben establecer adecuadamente. Por un lado, en la etapa c) del procedimiento de la presente invención se bombea vacío, hasta alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar, más preferiblemente un vacío mínimo de 5×10^{-7} mbar. De esta forma se puede reducir al mínimo el oxígeno de residuos y la humedad presente en la cámara de evaporación física por haz de electrones del sistema donde tendrá lugar el depósito mediante EBPVD.

Por otra parte, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa d) de calentamiento del sustrato a una temperatura mínima de 115 °C, preferiblemente a una temperatura mínima de 150 °C. Este calentamiento puede realizarse utilizando, por ejemplo, una lámpara de infrarrojos, resistencias calefactores pegadas al sustrato o diodos láser. Preferiblemente, se utiliza una lámpara de infrarrojos para calentar el sustrato.

El sustrato debe mantenerse a la temperatura alcanzada en la etapa d) durante el depósito. Este factor es importante para condensar con éxito los átomos de ^{10}B . A temperaturas altas la interacción química entre los átomos del sustrato y el material evaporado aumenta y por lo tanto también la proporción de átomos adheridos al sustrato, mejorando la fuerza de adhesión entre la capa depositada y el sustrato. Por el mismo motivo, cuando las diferentes capas de adhesión se depositan mediante EBPVD, también se ha de mantener la temperatura del sustrato como mínimo a 115°C durante dicho depósito, etapas a-2) y/o f) del procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente.

En la etapa e) del procedimiento de la presente invención se utiliza una baja potencia del haz de electrones para minimizar las salpicaduras (spitting) del ^{10}B tanto como sea posible. Estas salpicaduras tienden a ocurrir a potencias mayores y, como ya se ha mencionado anteriormente, estropean la calidad de la capa. Preferiblemente, en la etapa e) de depósito de ^{10}B del procedimiento de la presente invención se utiliza un haz con una potencia igual o inferior a 500 W, ya que esta potencia es suficiente para evaporar ^{10}B en un vacío de 5×10^{-6} mbar.

En otra realización preferida, la velocidad de depósito se mantiene en valores entre 30 y 150 nm/hora. Esta velocidad se puede controlar de forma aproximada in situ con un oscilador de cristal de cuarzo. Este valor sirve para calibrar y controlar el ritmo de evaporación, pero no es necesariamente coincidente con la velocidad de depósito sobre el sustrato. El grosor final de la película depositada sobre el sustrato se mide a posteriori, por ejemplo, con un perfilómetro. La baja potencia del haz de electrones supone una velocidad de depósito baja, y por lo tanto es necesario un tiempo de evaporación alto con el fin de obtener capas finales gruesas. En particular, en el procedimiento de la presente invención se puede tardar al menos 3 horas para obtener una capa de ^{10}B con espesor de 1 μm . Se puede variar la tasa de depósito modificando la distancia entre el sustrato y la fuente de boro. Por ejemplo, esta tasa de depósito aumenta al acercarse más el sustrato a la fuente de boro.

Una vez depositada la capa de boro sobre el sustrato, se reduce gradualmente la potencia del haz de electrones, preferiblemente entre 2 y 4 mA/min, y se enfría lentamente el sustrato, preferiblemente mediante un pequeño flujo de un gas inerte como por ejemplo argón o nitrógeno.

El procedimiento de la presente invención comprende el enfriamiento gradual del sustrato a una velocidad de enfriamiento máxima de 2 °C/min, preferiblemente a una velocidad máxima de 1 °C/min. La velocidad de enfriamiento es importante para evitar que se produzca estrés entre la capa de boro depositada y el sustrato al enfriarse éste, lo que empeoraría las propiedades de la capa depositada.

Una vez alcanzada una temperatura máxima de 25 °C, se rompe el vacío y se extrae el sustrato de la cámara del sistema.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato, preferiblemente silicio, utilizando un sistema de evaporación física por haz de electrones tal como se describe en esta solicitud de patente, donde la etapa e) de depósito comprende:

e-i) aumentar una corriente de haz de electrones a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min hasta un valor final entre 25 y 35 mA,

e-ii) mantener la corriente de haz de electrones constante durante la etapa e) de depósito,

e-iii) permitir que el ^{10}B evaporado alcance el sustrato, preferiblemente abriendo el obturador del sistema,

e-iv) depositar ^{10}B sin fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm, preferiblemente sin fragmentos de tamaño inferior a 1 mm, sobre el sustrato a una velocidad de depósito entre 30 y 150 nm/hora.

Preferiblemente, la velocidad de depósito se mide de forma aproximada in situ en cristal de cuarzo.

El sustrato al que se hace referencia en la etapa e-iii) puede ser el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión cuando el procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente comprende

una única capa de boro, o cuando la etapa e) corresponde al depósito de la primera sub-capas de boro en un procedimiento que comprende más de una etapa e) y f) tal como se describe en esta solicitud de patente.

5 Adicionalmente, el sustrato al que se hace referencia en la etapa e-iii) también puede ser un sustrato que comprende una primera capa de adhesión, una o más sub-capas de ^{10}B y una o más capas de adhesión, cuando la etapa e) corresponde al depósito de la segunda o subsiguiente sub-capas de boro en un procedimiento que comprende más de una etapa e) y f) tal como se describe en esta solicitud de patente.

10 En una realización aún más preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física por haz de electrones tal como se describe en esta solicitud de patente, que comprende:

- a-1) limpiar el sustrato,
- b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
- 15 c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
- d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115 °C,
- a-2) depositar una capa de adhesión sobre el sustrato mediante EBPVD para obtener el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
- 20 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado, donde esta etapa e) de depósito comprende:
 - e-i) aumentar de forma gradual una corriente de haz de electrones a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min hasta un valor final entre 25 y 35 mA,
 - 25 e-ii) mantener la corriente de haz de electrones constante durante la etapa e) de depósito,
 - e-iii) permitir que el ^{10}B evaporado alcance el sustrato, preferiblemente abriendo el obturador del sistema,
 - e-iv) depositar ^{10}B sin fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm sobre el sustrato a una velocidad de depósito entre 30 y 150 nm/hora,
 - 30 f) depositar otra capa de adhesión mediante EBPVD sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
 - g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de 2 °C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm . Preferiblemente, para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 3 μm .

35 En otro aspecto, la presente invención también se refiere al producto que comprende un sustrato recubierto con al menos una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm , preferiblemente igual o superior a 3 μm , donde dicho producto se obtiene por el procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente.

40 En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso del producto tal como se describe en esta solicitud de patente como detector de neutrones.

Breve descripción de las figuras

45 Figura 1. Diagrama esquemático de un sistema de evaporación física por haz de electrones.

Ejemplos

50 En los ejemplos de realización de la invención, se utilizó un equipo de evaporación física por haz de electrones Univex-450B de la marca Oerlikon. Se colocaron los fragmentos de boro ^{10}B granulado con un tamaño entre 1 y 10 mm y una densidad de aproximadamente 60% de su densidad sólida ($2,46 \text{ g/cm}^3$), dentro del crisol de grafito en el interior de la cámara de evaporación. El sustrato se colocó en un soporte a una distancia de 210 mm de la fuente de boro y se calentó con una lámpara de infrarrojos.

55 En el ejemplo de realización el sustrato utilizado fue silicio pulido. Este sustrato primero se desengrasó con isopropanol y acetona, se grabó en ácido HF, se lavó en agua desionizada, y finalmente se secó bajo nitrógeno.

60 **Ejemplo 1:** Una vez colocado el sustrato de silicio pulido en el soporte y los fragmentos de Boro que sirvieron de blanco en el crisol, se cerró el equipo y se puso en alto vacío, hasta 3×10^{-7} mbar. La corriente del haz de electrones se aumentó lentamente a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min. Después de una evaporación sustancial, la corriente de haz se mantuvo a 33 mA y se abrió el obturador para que comenzara a crecer la capa depositada.

5 El sustrato se mantuvo en caliente utilizando una lámpara de rayos infrarrojos. La lámpara tiene que adquirir una temperatura de 350°C con el fin de obtener inicialmente 115°C en el sustrato, cuya temperatura estaba controlada por un termopar que previamente se insertó dentro de la cámara de evaporación. Hay que notar que cuanto mayor sea el tiempo de evaporación, mayor será la temperatura que alcance el sustrato. Al final del proceso la temperatura del sustrato se mantuvo entorno a 150°C debido al bombardeo de electrones.

10 Una vez que la cámara EBPVD alcanzó alto vacío y la temperatura del sustrato se fijó tal como se ha indicado en el párrafo anterior, se realizó una evaporación secuencial de Ti (en el ejemplo 20 nm), de boro (en el ejemplo 1 µm) y Ti (en el ejemplo 20 nm). Durante la evaporación tuvo lugar una pequeña desgasificación inevitable del blanco, lo cual redujo un poco el nivel del vacío hasta un rango $1,2 \times 10^{-6}$ a 6×10^{-6} mbar, lo cual no impidió que el proceso se desarrollara correctamente. La potencia se mantuvo a 240 W.

15 Una vez finalizado el depósito de la capa superior de Ti, se redujo gradualmente la potencia del haz de electrones a una velocidad entre 2 y 4 mA/min, y la temperatura a una velocidad de enfriamiento de 1 °C/min hasta una temperatura final de 25 °C. Posteriormente se analiza el espesor de la capa de boro depositada con un perfilómetro, obteniéndose un espesor total de 1,04 µm.

20 **Ejemplo 2:** En otro ejemplo de realización, primero se depositaron 50 nm de Al₂O₃ mediante la técnica de depósito por capas atómicas (Atomic Layer Deposition, ALD) como primera capa de adhesión. Después se introdujeron los sustratos en la cámara para depositar 1 µm de boro-10, 20 nm de titanio, 1 µm de boro-10, 20 nm de titanio y 1 µm de boro-10, y 20 nm Ti al final en las condiciones descritas para el ejemplo 1, obteniéndose al final un espesor total depositado de 3,11 µm de las que 3,00 µm en promedio son boro-10.

25 A continuación se listan los parámetros experimentales utilizados en los ejemplos de realización de la invención. Las capas de boro depositadas con estos parámetros quedan bien adheridas, sin fisuras y con perfiles muy uniformes.

30 Temperatura de la lámpara de IR: 350 °C
Temperatura del sustrato: [115–150] °C
Potencial del haz de electrones: 240 W
Presión inicial: 3×10^{-7} mbar
Presión durante la evaporación: [1,2–6,0] $\times 10^{-6}$ mbar
Distancia Sustrato-Fuente: 210 mm
35 Tasa de evaporación (medido en el cristal de cuarzo): [0,01-0,04] nm/s
Tasa de depósito (medido en la muestra): [0,03- 0,12] nm/s

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato mediante evaporación física con haz de electrones, caracterizado porque comprende:
- a) obtener un sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
 - b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
 - c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
 - 10 d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115 °C,
 - e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado,
 - f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
 - 15 g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de 2 °C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm .
2. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según la reivindicación 1, que comprende:
- a-1) limpiar el sustrato, y
 - 20 a-2) depositar una capa de adhesión sobre el sustrato para obtener el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión.
3. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según la reivindicación 2, donde la etapa a-2) tiene lugar mediante evaporación física con haz de electrones.
- 25 4. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según la reivindicación 3, que comprende:
- a-1) limpiar el sustrato,
 - b) proteger el sustrato de forma adecuada hasta que la corriente de haz de electrones de la etapa de depósito sea constante,
 - 30 c) alcanzar un vacío mínimo de 5×10^{-6} mbar,
 - d) calentar el sustrato a una temperatura mínima de 115 °C,
 - a-2) depositar una capa de adhesión sobre el sustrato mediante evaporación física con haz de electrones para obtener el sustrato limpiado que comprende una primera capa de adhesión,
 - 35 e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de boro de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado,
 - f) depositar otra capa de adhesión sobre la capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y
 - g) enfriar el sustrato a una velocidad máxima de 2 °C/min; donde las etapas e) y f) tienen lugar al menos una vez para obtener una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm .
- 40 5. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:
- e) depositar ^{10}B mediante evaporación física con haz de electrones a partir de un blanco sólido, sin que haya fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm y manteniendo el cono de evaporación enfocado, obteniendo una sub-capa de ^{10}B con un espesor entre 0,3 y 3,5 μm ,
 - 45 f) depositar otra capa de adhesión sobre la sub-capa de ^{10}B depositada en la etapa e), y repetir las etapas e) y f) dos o más veces, para obtener una capa de boro con un espesor total igual o superior a 1 μm .
- 50 6. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en silicio, nitruro de silicio, óxido de silicio, germanio, CdTe, CdZnTE, GaAs, C(diamante), SiC, aluminio, vidrio y resina fotosensible.
- 55 7. Procedimiento de depósito de una capa de boro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la primera capa de adhesión depositada en la etapa a-2) y cada una de las capas de adhesión depositada en una cualquiera de las etapas f) comprende, de forma independiente entre ellas, un material seleccionado del grupo que consiste en titanio, cromo, alúmina, aluminio, óxido de silicio, tántalo, nitruro de silicio, vidrio y resina fotosensible.
- 60 8. Procedimiento de depósito de una capa de boro según la reivindicación 7, donde el material se selecciona del grupo que consiste en alúmina y titanio.

9. Procedimiento de depósito de una capa de boro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde cada una de las capas de adhesión tiene un espesor, de forma independiente entre ellas, entre 10 y 100 nm.
- 5 10. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el boro tiene una pureza isotópica superior a 99% en porcentaje másico.
- 10 11. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde en la etapa e) de depósito de ^{10}B se aplica un haz de electrones con una potencia igual o inferior a 500 W.
- 15 12. Procedimiento de depósito de una capa de boro sobre un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la etapa e) de depósito comprende:
- e-i) aumentar de forma gradual una corriente de haz de electrones a una velocidad entre 0,1 y 2 mA/min hasta un valor final entre 25 y 35 mA,
 - e-ii) mantener la corriente de haz de electrones constante durante la etapa e) de depósito,
 - e-iii) permitir que el ^{10}B evaporado alcance el sustrato,
 - e-iv) depositar ^{10}B sin fragmentos de tamaño inferior a 0,25 mm sobre el sustrato a una velocidad de depósito entre 30 y 150 nm/hora.
- 20 13. Producto que comprende un sustrato recubierto con al menos una capa de boro con un espesor igual o superior a 1 μm , donde dicho producto se obtiene por el procedimiento tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 25 14. Producto que comprende un sustrato recubierto según la reivindicación 13, donde el espesor de la capa de boro es igual o superior a 3 μm .
- 30 15. Uso del producto tal como se describe una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, como detector de neutrones.

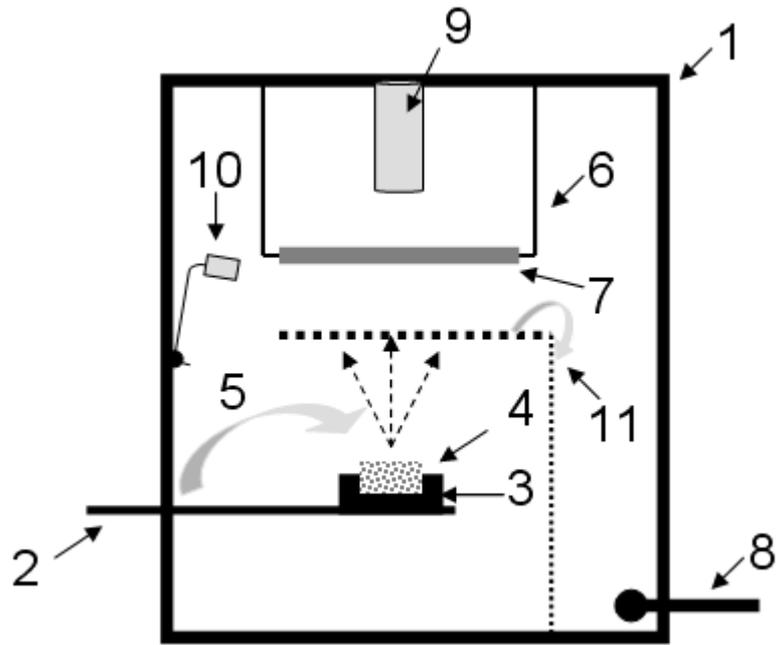


Fig. 1