(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 485 909**

(51) Int. CI.:

C23C 14/32 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 09734873 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2265744**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de capas de óxidos metálicos de estructura predeterminada mediante vaporización por arco**

(30) Prioridad:

24.04.2008 US 47591
19.09.2008 EP 08016572

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.08.2014

(73) Titular/es:

OERLIKON TRADING AG, TRÜBBACH (100.0%)
Hauptstrasse
9477 Trübbach , CH

(72) Inventor/es:

RAMM, JÜRGEN

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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 para la producción de capas de óxidos metálicos de estructura predeterminada mediante vaporización por arco

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de capas de óxido metálico mediante vaporización por arco según el preámbulo de la reivindicación 1.

En particular, la invención se refiere a la fabricación, selección y funcionamiento de los denominados “blancos de aleación”, es decir blancos que se componen de al menos dos componentes metálicos y/o semimetálicos y que se usan como fuentes de vaporización en la vaporización por arco catódico.

La invención es de particular importancia para “blancos de aleación” que se componen de metales con temperaturas de fusión muy diferentes.

Dichos blancos de aleación son definidos por tener al menos dos componentes metálicos, aunque también pueden estar presentes como compuestos intermetálicos y/o cristales mixtos.

Un blanco pulvimetalúrgico es, en este caso, un blanco que es producido a partir de polvo de metales, semimetales, compuestos intermetálicos, cristales mixtos y en el que después del proceso de producción (por ejemplo prensado isostático a temperatura elevada) todavía es posible distinguir bajo el microscopio la resolución de las partículas de polvo. Por lo tanto, un blanco pulvimetalúrgico puede ser producido a partir de una combinación de polvos de metal y/o semimetales, un polvo de un compuesto intermetálico o una combinación de polvos de metales y/o semimetales y/o compuestos intermetálicos. Contrariamente, un blanco de aleación metalúrgica colada es un blanco en el que los metales o semimetales primarios forman una fase intermetálica. Característico de ello es que las partículas del material primario ya no pueden ser vistas bajo la resolución del microscopio, es decir ya no están presentes.

Además, existen los así denominados blancos por proyección de plasma. Estos son blancos que han sido producidos por proyección de plasma. En estos blancos se puede producir una formación parcial o completa de compuestos intermetálicos de los materiales primarios. Sin embargo, el blanco por proyección de plasma puede contener tanto partículas como también fases intermetálicas.

La vaporización por arco catódico es un procedimiento establecido durante años, que se aplica al recubrimiento de herramientas y componentes y con la cual se depositan una amplia variedad de capas metálicas al igual que nitruros metálicos y carbonitruros metálicos. En todas estas aplicaciones, los blancos son cátodos de una descarga de chispas operada a bajos voltajes y elevados amperajes y mediante los cuales el material del blanco (catódico) es vaporizado. Se usan las alimentaciones de corriente continua como alimentaciones de corriente más sencillas y baratas para la operación de descargas de chispas.

La producción de óxidos metálicos mediante vaporización por arco es más problemática. Es dificultoso operar una descarga de chispas de corriente continua en una atmósfera de oxígeno u oxigenada para depositar capas oxídicas, por ejemplo, sobre herramientas o componentes. Existe entonces el riesgo de que ambos electrodos de descarga de corriente continua (por un lado el blanco como cátodo y, por otro lado, el ánodo que muchas veces es operado en potencial a masa) se recubran de capas aislantes. Ello hace que en el blanco (cátodo), según sea el diseño de la fuente (campo magnético, localización y tipo de entrada de gas), se produzca en el sector electroconductor en el que actúa la chispa una constricción y, finalmente, se llegue a una interrupción de la descarga de chispas.

En T.D. Schemmel, R.L. Cunningham, y H. Randhawa, Thin Solid Films 181 (1989) 597, se describe un proceso de recubrimiento de alto rendimiento para Al_2O_3. La entrada de gas oxígeno se introdujo en proximidad del sustrato después de la filtración de la chispa. Se menciona que la entrada de oxígeno después del filtro en la proximidad del sustrato es importante para reducir la oxidación del blanco y estabilizar la descarga de chispas.

También en el documento US 5 518 597 se describe la producción de capas oxídicas. El documento comprende la deposición de capas a temperaturas mayores y se basa en el hecho de que también el ánodo es calentado (800 °C - 1200 °C) y el gas reactivo no sea introducido directamente en el blanco. La elevada temperatura del ánodo lo mantiene conductivo y posibilita una operación estable de la descarga de chispas.

En los documentos US 2007/0000772 A1, WO 2006/099760 A2 y WO 2008/009619 A1 se describe detalladamente el funcionamiento de una descarga de chispas en atmósfera de oxígeno y se refiere a los métodos bajo los cuales puede ser evitado un recubrimiento completo del cátodo con una capa aislante impenetrable para la corriente continua (CC).

Los documentos US 2007/0000772 A1 y WO 2006/099760 A2 describen, ante todo, el funcionamiento de la fuente de chispas con corriente pulsada como un factor importante para mantener la superficie del cátodo libre de capas de óxidos impenetrables y asegurar una descarga de chispas estable. Mediante el pulsado de la corriente de chispas, para el cual son necesarias alimentaciones especiales de corriente, la chispa es permanentemente dirigida por nuevas vías sobre el blanco e impide que se mueva solamente en sectores preferentes y recubra los demás sectores del blanco con un óxido grueso [como es el caso en el “steered arc” (arco dirigido)].

En el documento WO 2008/009619 A1 se describe el funcionamiento de la descarga de chispas en la atmósfera de oxígeno, estando el cátodo provisto de un campo magnético, preferentemente pequeño y vertical a la superficie del blanco. Esto permite un recorrido uniforme de chispas sobre la superficie del blanco y así evita también una oxidación gruesa del blanco, impenetrable para la corriente continua.

Basado en estos tres documentos del estado actual de la técnica es posible garantizar una descarga de chispas estable a lo largo de varias horas en atmósfera de oxígeno puro. Este procedimiento trabaja de forma estable y reproducible para blancos elementales y para blancos producidos mediante colada.

Una característica de las capas fabricadas mediante vaporización por arco es que son gotitas metálicas no completamente oxidadas, que forman en la capa conglomerados metálicos difíciles de evitar. En el caso de blancos de aleaciones, dichas gotitas se forman primordialmente del metal de la temperatura de fusión más alta o de una aleación que se corresponde en lo esencial a la composición del blanco. Existen, por ejemplo, medidas técnicamente complicadas de evitar tales gotitas, por ejemplo por medio de un filtrado. Es decir, no todas las capas producidas por vaporización por arco presentan gotitas. No obstante, todas las capas que presentan las gotitas fueron producidas por medio de vaporización por arco.

El uso creciente de la vaporización por arco para producir los óxidos metálicos más diversos requiere una producción de blancos flexible y económica. Muchos blancos son producidos en un procedimiento bien conocido por el entendido en la materia mediante prensado isostático a temperatura elevada (HIP). En el caso que se quiera producir, por ejemplo, un blanco de Al-Cr, un polvo o mezcla de polvos de la composición deseada de los elementos (aquí, por ejemplo, y sin ser restrictivo: Al y Cr) se sella en un recipiente que se somete a vacío a altas temperaturas, para reducir el aire y la humedad en el polvo. A continuación, el recipiente es sellado y sometido a alta temperatura bajo una presión elevada. Este procedimiento reduce los espacios huecos internos y crea un cierto enlace químico del polvo. El material resultante posee una distribución uniforme respecto del tamaño de partículas y una densidad de casi 100%.

Por el documento DE 195 22 331 A1 se conoce un procedimiento para el recubrimiento de una pieza de trabajo mediante vaporización por arco catódico y una instalación para la realización de dicho procedimiento. El blanco usado para ello presenta una aleación de metales en una sola fase cristalográfica. En este caso es preferente una aleación de aluminio y cromo. El uso de un blanco con sólo una fase cristalográfica conduce, según esta documentación, a un comportamiento puntual ostensiblemente mejor del cátodo.

El objetivo de la invención es crear un procedimiento para la producción de capas de óxido metálico mediante vaporización por arco, mediante el que pueden depositarse, fiablemente, capas de óxidos metálicos de una estructura cristalina predeterminada.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

En las reivindicaciones secundarias dependientes de aquella se caracterizan perfeccionamientos ventajosos.

En el uso de blancos de aleaciones se ha comprobado que las capas de óxidos metálicos sinterizados en el sustrato mediante vaporización por arco presentan, respecto de las proporciones metálicas, esencialmente un compuesto que se corresponde con el compuesto del blanco de aleación, algo que no es sorprendente. Sin embargo, sorprendentemente, también la estructura cristalina de las capas depositadas puede ser influenciada fuerte y controladamente mediante la composición de los blancos de aleaciones. Eso era particularmente sorprendente para blancos pulvimetalúrgicos, ya que en estos todavía existen en el blanco partículas separadas de los materiales de aleación. Además, se ha observado una influencia de la estructura cristalina y/o composición de fases de la capa de óxido metálico sintetizado sobre el sustrato en función de la composición del blanco de aleación. Una explicación para ello sería que una síntesis de los materiales que forman las capas de óxido metálico mediante la vaporización por arco ya tenga lugar, en una proporción esencial, en la superficie del blanco, algo que se encuentra completamente en contradicción respecto de las creencias habituales acerca de la producción de capas de deposición por vapor (PVD), que más bien parten de la síntesis de los materiales en el sustrato.

De acuerdo con la invención, mediante el uso de los diagramas de fase es posible determinar la temperatura de formación para el óxido, sintetizado durante la vaporización por arco, por medio de la composición del blanco de arco, siendo en principio poco importante si el blanco existe como blanco pulvimetalúrgico (con partículas menores a 300 µm) o ha sido producido de otra manera (colada metalúrgica, forjado o mediante proyección de plasma).

Por regla general, los diagramas de fase son obtenidos gracias a que, partiendo de una temperatura elevada, la mezcla de líquidos es enfriada y medida la formación de las diferentes fases y transiciones de fases.

Contrariamente, el proceso de vaporización por arco es un proceso que convierte material sólido en la fase de vapor, siendo el típico promedio de vida de menos de un µs y el diámetro de una picadura de chispa se encuentra en el rango del µm o, incluso, sólo en el rango de nm. O sea, la vaporización por arco es un proceso muy corto y la chispa encuentra espacio en una superficie que es pequeña en comparación con los tamaños de partículas en un blanco producido de manera pulvimetalúrgica. Por ello, la intención de usar diagramas de fase como medio auxiliar para la formación de capas de óxidos metálicos mediante vaporización es más bien desacertada. Sin embargo, según la

presente invención se ha podido ver que la temperatura de formación de los óxidos durante la vaporización por arco puede ser determinada sobre la base de la transición, legible en el diagrama de fases, de la fase completamente líquida a una fase que comprende elementos componentes sólidos. Basado en dicha formulación es ahora posible seleccionar específicamente la temperatura de formación de óxidos Debido a que la temperatura de formación de óxidos ejerce una influencia considerable sobre la estructura cristalina de las capas a formar con dichos óxidos, es posible así una síntesis selectiva de las estructuras cristalinas deseadas por medio de la vaporización por arco. Hasta ahora, el inventor no ha podido explicar por qué la transición de la fase líquida determina esta temperatura de formación.

En las explicaciones se hace referencia a blancos de aleación compuestos de dos componentes metálicos o semimetálicos, pese a que todo lo dicho es aplicable también a blancos de más de dos componentes ("fuertemente aleados"), independientemente del método de producción.

La invención se explica en detalle, a modo de ejemplo, mediante un dibujo, mostrando:

La figura 1, el diagrama binario de fases de Al-Cr;

la figura 2, el diagrama ternario de fases de Al-Cr-O;

la figura 3, el diagrama binario de fases de Al-Nb;

la figura 4, parte de un diagrama ternario de fases de Al-Nb-O;

la figura 5, parte de un diagrama ternario modificado de fases de Al-Nb-O según Misra;

la figura 6, el resultado de un análisis mediante difracción de electrones en una capa de Al-Nb-O.

Según la invención, la estructura del óxido a depositar puede ser leída ahora en base al diagrama de fases de los componentes metálicos o semimetálicos a partir de los cuales el óxido ha sido sintetizado. Es decir que, por ejemplo, para un Al-Cr-O ternario puede ser consultado el diagrama binario de fases de Al-Cr. Para un óxido cuaternario se consulta, adecuadamente, el diagrama ternario de fases de los metales o semimetales formadores de óxido. El blanco para la vaporización por arco se forma ahora de los metales o semimetales de los cuales ha de ser formado el óxido de la estructura correspondiente. La composición del blanco es seleccionada de tal manera que la temperatura en la transición a la fase líquida de acuerdo al diagrama de fases cumpla, correspondientemente, las condiciones para la temperatura de formación del óxido de la estructura deseada. La formación de óxido se consigue después mediante la reacción del material de blanco vaporizado o a vaporizar con el oxígeno.

Esto significa que, eventualmente, para la producción de una determinada estructura deseada se producen selectivamente blancos de aleación que según el diagrama de fases aseguran la deposición del elemento principal del blanco de aleación como óxido con la correspondiente estructura, por ejemplo en el caso del Al como elemento principal en el Al_2O_3 con estructura de corindón.

El resultado conseguido de la síntesis del óxido depende de los componentes metálicos o semimetálicos participantes que constituyen el blanco de aleación. En el caso de un blanco de Al-Cr se llega sobre grandes sectores de concentración a la formación de cristales mixtos, como queda en evidencia mediante una comparación del diagrama binario de fases del sistema de materiales Al-Cr (véase la figura 1) con el diagrama de fases del Al-Cr-O ternario (véase la figura 2) y que será explicado aquí con mayor detalle.

La comparación entre la figura 2 y la figura 3 muestra que para blancos de menos de 75 at% de Al, la temperatura para la transición a la fase líquida (figura 1) siempre se encuentra por encima de la temperatura para la formación de cristales mixtos con la correspondiente composición de blanco. De allí, el inventor concluyó que para los blancos de menos de 75 at% de Al, la temperatura de formación (transición a la fase líquida) para el óxido siempre está por encima de la temperatura necesaria para producir cristales mixtos de Al-Cr-O (sector por encima de la curva de la figura 2).

Esto, por ejemplo, ya no es el caso para 90 at% de Al. Para dicha concentración, la transición a la fase líquida se produce a menos de 1000 °C, como muestra el diagrama binario de fases (figura 1). Sin embargo, de la figura 2 surge que en esta relación de aleación un cristal mixto sólo se presenta por encima de los 1100 °C. Consecuentemente, durante la vaporización por arco de un blanco de aleación que se compone de 90 at% de Al y 10 at% de Cr se sintetiza una capa que no forma un cristal mixto, sino que se compone de fases separadas de Al-O y Cr-O. Sin embargo, como el inventor descubrió sorpresivamente, la temperatura durante la transición a la fase líquida (figura 1) determina la estructura cristalina también para estas fases separadas. No obstante, como para la formación de óxido de aluminio en fase de corindón se requieren más de 1000 °C, tal composición de blanco tampoco produce ninguna formación en fase de corindón del óxido de aluminio.

Con menos de 90 at% de Al, una transición a la fase líquida se produce, de acuerdo con la figura 1, solamente encima de los 1000 °C. Sin embargo, como se ha descrita anteriormente, en tanto la proporción de Al en el blanco se mantenga encima de 75 at%, no se puede producir una formación de cristales mixtos. Por lo tanto, es posible

producir óxido de aluminio en estructura de corindón sin formación de cristales mixtos parásitos usando blancos de aleación para la vaporización por arco que presenten un contenido de aluminio entre 75 at% y menos de 90 at% de Al.

A diferencia con el documento US20080090099 en el que se discute la producción de cristales mixtos con Al_2O_3 en estructura de corindón sobre la base de blancos de aleación con una composición de Al/Cr de 30/70 o aún menos contenido de aluminio, en el presente ejemplo se impide precisamente de manera eficiente la formación de cristales mixtos.

En la tabla 1 del documento US2008090099 se indica un blanco de aleación Al/Cr con composición de 90/10 y los correspondientes parámetros reticulares de la estructura de corindón. A este respecto debe observarse que ellos no son valores experimentales sino valores interpolados. Como se ha discutido anteriormente en detalle, esta concentración precisamente no conduce al Al_2O_3 o a la formación de un cristal mixto. Por consiguiente, el documento US20080090099 conduce precisamente en la dirección errónea, es decir se aleja de la presente invención.

Concretamente, según la presente invención se puede, por ejemplo, usar en el blanco una proporción de aleación de 80 at% de Al. Con esta relación de aleación, la transición a la fase líquida se produce a más o menos 1100 °C. Pero, para producir un óxido de cristales mixtos se necesita en esta proporción de aleación una temperatura no menor de 1200 °C (véase la figura 2). Esto tiene como consecuencia que los óxidos de las aleaciones no son sintetizados como cristales mixtos, sino separadamente, pero que en este caso el óxido de aluminio generado se forma a los 1100 °C y, correspondientemente, se presenta en la fase de corindón termodinámicamente estable.

Esto está en contradicción con lo que se afirma en la reivindicación 6 del documento US2008090099, que proclama una formación de cristales mixtos con, entre otros, un contenido de aluminio de 80 %.

La comprobación de la estructura cristalina se puede realizar, como es sabido por el experto en la materia, mediante la difracción de rayos X. Sin embargo, en algunos casos, especialmente a las muchas veces deseadas bajas temperaturas del sustrato, los tamaños de cristalita son demasiado pequeños para una difracción de rayos X. Por eso, en el presente caso se realiza un análisis por medio de la difracción electrónica y mediante la cual se han comprobado, sin duda, la estructura de corindón en las cristalitas de un tamaño de más o menos 10 nm.

Debe mencionarse otro ejemplo en el cual, sin embargo, respecto de los componentes metálicos o semimetálicos, no se produce ningún óxido (formación de cristales mixtos) libremente mezclable durante la síntesis de capas, como es el caso en el sistema de Al-Cr-O, y en el que se forman, principalmente, mezclas de fases de óxidos. Para ello se ha seleccionado un sistema de materiales Al-Nb cuyo diagrama binario de fases se muestra en la figura 3. También en este caso es posible ver que la composición del blanco respecto de sus componentes metálicos o semimetálicos determina la temperatura de transición al salir de la fase líquida y, consecuentemente, según la idea del inventor, determina la temperatura de formación del óxido metálico.

Según la invención y siguiendo la fórmula, el resultado de la síntesis del óxido nuevamente depende de los componentes metálicos o semimetálicos participantes que constituyen el blanco de aleación. En el caso del blanco de Al, al que se le ha adicionado 10 at% de Nb, la temperatura de formación del óxido metálico sintetizado en el sustrato se modifica de aproximadamente 680 °C (blanco de Al elemental) a aproximadamente 1300 °C (aleación con 10 at% de Nb, figura 3). Para dicha temperatura, el diagrama de fases del Al-Nb-O ternario de Misra (figura 5) entrega una mezcla de fases que además de Nb_2O_5 y $NbAlO_4$ también comprende Al_2O_3. Gracias a que dicho Al_2O_3 ha sido formado, según la invención, a 1300 °C, se presenta con estructura de corindón, lo que puede ser demostrado mediante la difracción electrónica.

Mientras que para los sistemas binarios, los diagramas de fases se han investigado bien la mayoría de las veces, puede suceder que los diagramas de fase de los óxidos ternarios correspondientes no fueron investigados en todos los intervalos de temperaturas y, consecuentemente, los mismos no existen como en el caso del sistema de materiales Al-Cr-O. También sucede que los diagramas de fases de los óxidos ternarios son, la mayoría de las veces, más complicados que lo que es el diagrama de fases para el Al-Cr-O que, en lo esencial, comprende un sector de formación de cristales mixtos y fases de óxido binarios separados. Entonces, los diagramas de fases de intervalos de temperatura contiguos se pueden usar para una estimación.

En el caso del Al-Nb-O, el inventor pudo, por ejemplo, con una composición de blanco de 80 at% de Al y 20 at% de Nb estimar a partir del diagrama binario de fases, como se ha mostrado en la figura 3, una temperatura de formación de óxido de más o menos 1600 °C, sin embargo no pudo encontrar a esta temperatura ningún diagrama de fases del sistema ternario.

La figura 4 (Layden) representa sólo el intervalo de temperatura de 1500 °C para el sistema ternario. También el diagrama de fases modificado de Misra para el sistema ternario del año 2005 (figura 5) para el mismo sistema de material ternario se midió solamente para 1300 °C.

Como ya se ha explicado anteriormente, según la figura 3 el aumento del contenido de Nb en el blanco de aleación produce un incremento de la temperatura de formación de óxido metálico hasta aproximadamente 1600 °C. Sobre la

base de ambos diagramas presentes para el sistema ternario (figuras 4 y 5) es posible conjeturar que a 1600 °C debería llegarse, principalmente, a una formación de $AlNbO_4$ con partes eventuales de Nb_2O_5 y con al menos 60 mol% de óxido de aluminio. Debido a que la temperatura de formación de óxido es de más o menos 1600 °C, todo óxido de aluminio presenta, en lo esencial, la fase de temperatura alta, es decir que existe en estructura de corindón. Nuevamente se realizó difracción electrónica en las capas sintetizadas de esta manera. En la figura 6, la distribución de intensidad medida del diagrama de difracción electrónica se representa con la línea gruesa continua. La posición de los picos de intensidad para el $AlNbO_4$ (línea gruesa vertical de trazos con dos picos pronunciados), Nb_2O_5 (línea horizontal de trazos con solamente un máximo que está a aproximadamente 2,4 nm de longitud de dispersión) y Al_2O_3 en estructura de corindón (línea de trazos con un máximo a una longitud de dispersión de aproximadamente 6 nm) son, por el contrario, curvas simuladas. Se ha prescindido de simular las intensidades por medio de cálculos, debido a que los mismos estarían relacionados con demasiadas suposiciones. Sin embargo, la posición de los picos de intensidad muestra claramente que la capa sintetizada se compone, en lo esencial, de una mezcla de $AlNbO_4$ y óxido de aluminio en estructura de corindón, lo que se evidencia en que la posición de los dos máximos de intensidad locales se presentan en la curva medida en aquellas longitudes de dispersión en las que también se encuentran las máximas de intensidad de las curvas simuladas (calculadas) para $AlNbO_4$ y Al_2O_4 (corindón). Contrariamente, las máximas de intensidad del Nb_2O_5 calculado respecto de la longitud de dispersión se encuentran algo desplazadas, con lo cual, naturalmente no es posible excluir que en la capa sintetizada existan también partes de Nb_2O_5.

O sea, la posibilidad de determinar la temperatura de formación del óxido en la síntesis de capa y los resultados de la difracción electrónica conducían a la posibilidad sorprendente de diseñar, basado en la fórmula mostrada anteriormente, un procedimiento con el cual se pueden producir óxidos de alta temperatura con materiales de bajo punto de fusión. Con otras palabras: mediante dicho procedimiento, el punto de fusión de un material de bajo punto de fusión se puede aumentar hasta alcanzar las temperaturas necesarias para formar una determinada fase de óxido que, de otra manera, no se podrían alcanzar con una vaporización por arco, porque el punto de fusión del metal de bajo punto de fusión estaría muy por debajo de la temperatura de formación del óxido de alta temperatura.

Si bien todo ello se aplica en general, entraremos nuevamente, en particular y sin limitación, en los detalles del ejemplo importante de la producción de óxido de aluminio en estructura de corindón, algo que sin más no es posible mediante la vaporización por arco de un blanco de aluminio, porque el punto de fusión del aluminio está con 660 °C muy por debajo de una temperatura de formación de corindón (aproximadamente 1000 °C). Sobre la base de las explicaciones anteriores se procede de la manera siguiente.

Para aumentar la temperatura de formación del óxido de aluminio a más o menos 1000 °C, se escoge un material apropiado de un punto de fusión más elevado y se usa para producir un blanco de aleación (sin restricción del procedimiento de producción), estando el contenido porcentual del componente material de mayor punto de fusión ajustado de tal manera que según el diagrama binario de fases se alcance al menos una temperatura de formación de óxido de 1000 °C. En este proceso, incluso muy pequeñas adiciones al blanco pueden conducir a este aumento de la temperatura de formación de óxido. En el caso del Nb (figura 3) ya más o menos 3 at% son suficientes. Nuevamente, las capas fabricadas de esta forma fueron investigadas mediante difracción electrónica y pudo comprobarse la fase de corindón del óxido de aluminio.

La invención también permite una influencia esencial adicional sobre la capa a sintetizar. Esto es la influencia sobre el tamaño de cristales de 10 nm a 500 nm por medio de la temperatura de formación del óxido metálico. Los procesos de PVD, entre otros, están caracterizados porque la deposición de capas se produce, la mayoría de las veces, lejos del equilibrio térmico, es decir a bajas temperaturas del sustrato. O sea, el material vaporizado se enfría rápidamente al ser depositado sobre el sustrato. Dicho enfriamiento rápido tiene por resultado que en la capa sólo se puedan formar cristalitas pequeñas. En parte ello es deseable para producir estructuras de capas amorfas. Sin embargo, en algunos casos son ventajosas las cristalitas más grandes. De acuerdo con el estado actual de la técnica, en los procesos PVD se aumentará la temperatura del sustrato mediante calentamiento o bien se intentara introducir energía adicional a la capa en crecimiento por medio del bombardeo de iones. Sin embargo, sobre la base de la presente invención también es posible modificar la composición del blanco de aleación de tal manera que se produzcan temperaturas más altas de formación de capas de óxido metálico, o sea que, por ejemplo, el Al_2O_3 se forme no a 1100 °C, sino a 1300 °C. Debido a la temperatura de formación de óxido incrementada, también aumenta el aporte de energía a la capa, lo cual produce cristales más grandes. Aquí, la fórmula nuevamente entrega el modo de proceder.

Por supuesto, dichas consideraciones, como ya se ha mencionado anteriormente, se aplican no solamente a las aleaciones binarias sino también a aleaciones ternarias, cuaternarias y mayores, sobre cuya base se quiere sintetizar capas de óxido.

Finalmente, es necesario mencionar que la fórmula según la invención puede ser revertida y que, de este modo, en cierto sentido es incluso posible sintetizar capas cuyo análisis puede contribuir a establecer diagramas de fase. Es decir, de esta manera se ha dado a conocer un procedimiento para establecer diagramas de fases.

Los conocimientos para producir óxidos de alta temperatura mediante la composición del blanco según los diagramas de fases se aplican no sólo a la vaporización reactiva por arco catódico, sino también a la pulverización

catódica reactiva y pulverización catódica reactiva pulsada (high power and modulated pulsing), si bien la gestión del proceso no es tan sencilla como en el caso de la vaporización catódica por arco (control de oxígeno).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de capas, en particular capas estables a altas temperaturas, por medio de vaporización por arco comprendiendo óxidos ternarios y/o mayores de componentes metálicos o semimetálicos, caracterizado porque una síntesis selectiva de estructuras cristalinas deseadas de la capa se consigue determinando la temperatura de formación necesaria para la síntesis de la estructura cristalina deseada y en base al diagrama de fases determina la selección de la composición de los blancos de aleación binarios (o mayores) de tal manera que el diagrama de fases de los componentes presente en la composición seleccionada la transición de la fase completamente líquida a una fase que comprende componentes sólidos a una temperatura que se corresponde con la temperatura de formación deseada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el punto de fusión de los componentes de material del blanco de bajo punto de fusión es aumentado selectivamente mediante la adición al blanco de aleación de componentes metálicos o semimetálicos de puntos de fusión más elevados, de manera que se ajusta la temperatura de formación del óxido.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las capas presentan un porcentaje de más de 70 at% de óxido de aluminio en estructura de corindón, usando al menos un blanco de aleación compuesto de aluminio y al menos otro componente metálico o semimetálico, presentando dicha aleación la transición de la fase completamente líquida a una fase, conteniendo componentes sólidos, entre 1000 °C y 1200 °C.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha aleación presenta la transición de una fase completamente líquida a una fase, conteniendo componentes sólidos, por encima de 1000 °C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa presenta un porcentaje de más de 70 at% de óxido de aluminio en estructura de corindón, usando al menos un blanco de aleación compuesto de aluminio y al menos otro componente metálico o semimetálico, preferentemente, sin embargo, precisamente otro componente metálico o semimetálico de la composición en at% siguiente:

uno o más del grupo

Au: 20 a 30

B: menor que 3

Be: 20 a 30

C: menor que 3

Cr: mayor que 10 a 25

Fe: 5 a 15

Hf: 5 a 10

Ir: 10 a 15

La: 10 a 15

Mo: 2 a 5

Nb: 1 a 3

Ta: 1 a 3

Ti: 2 a 6

V: 3 a 8

W: 5 a 8

Y: 12 a 16)

Zr: 2 a 4

el resto esencialmente Al, pero no menos de 70.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa presenta un porcentaje de más del 70 at% de óxido de aluminio en estructura de corindón usando al menos un blanco de

aluminio (producido por pulvimetalurgia o por colada metalúrgica) con adiciones de cantidades menores (porcentajes menores que 20 at%) de uno o más componentes metálicos o semimetálicos, caracterizado porque las adiciones presentan mayores temperaturas de fusión y, consecuentemente, realiza una temperatura de fusión del compuesto de al menos 1000 °C según el diagrama de fases.

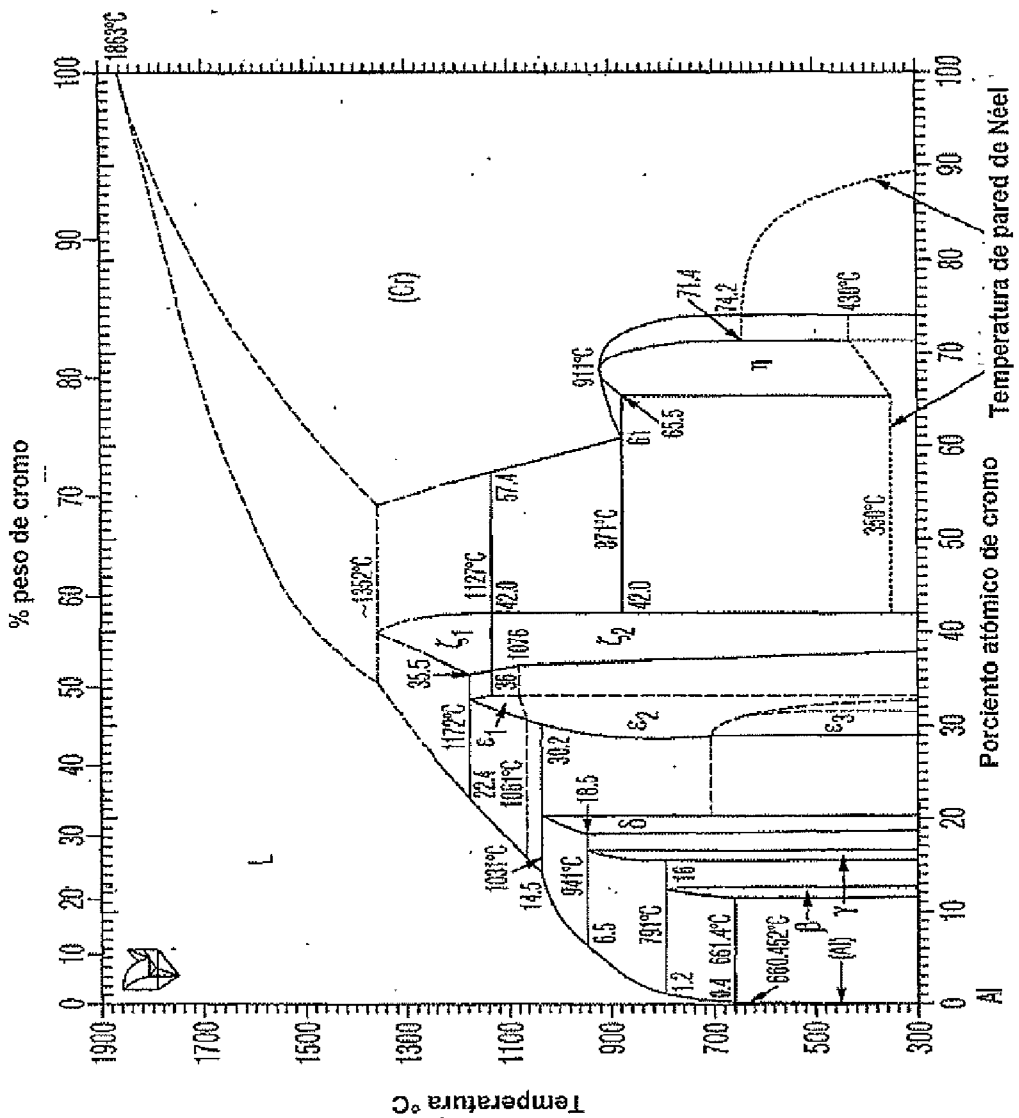
% peso de cromo
Porciento atómico de cromo
Temperatura °C
Temperatura de pared de Néel
L
(Cr)

Fig. 1

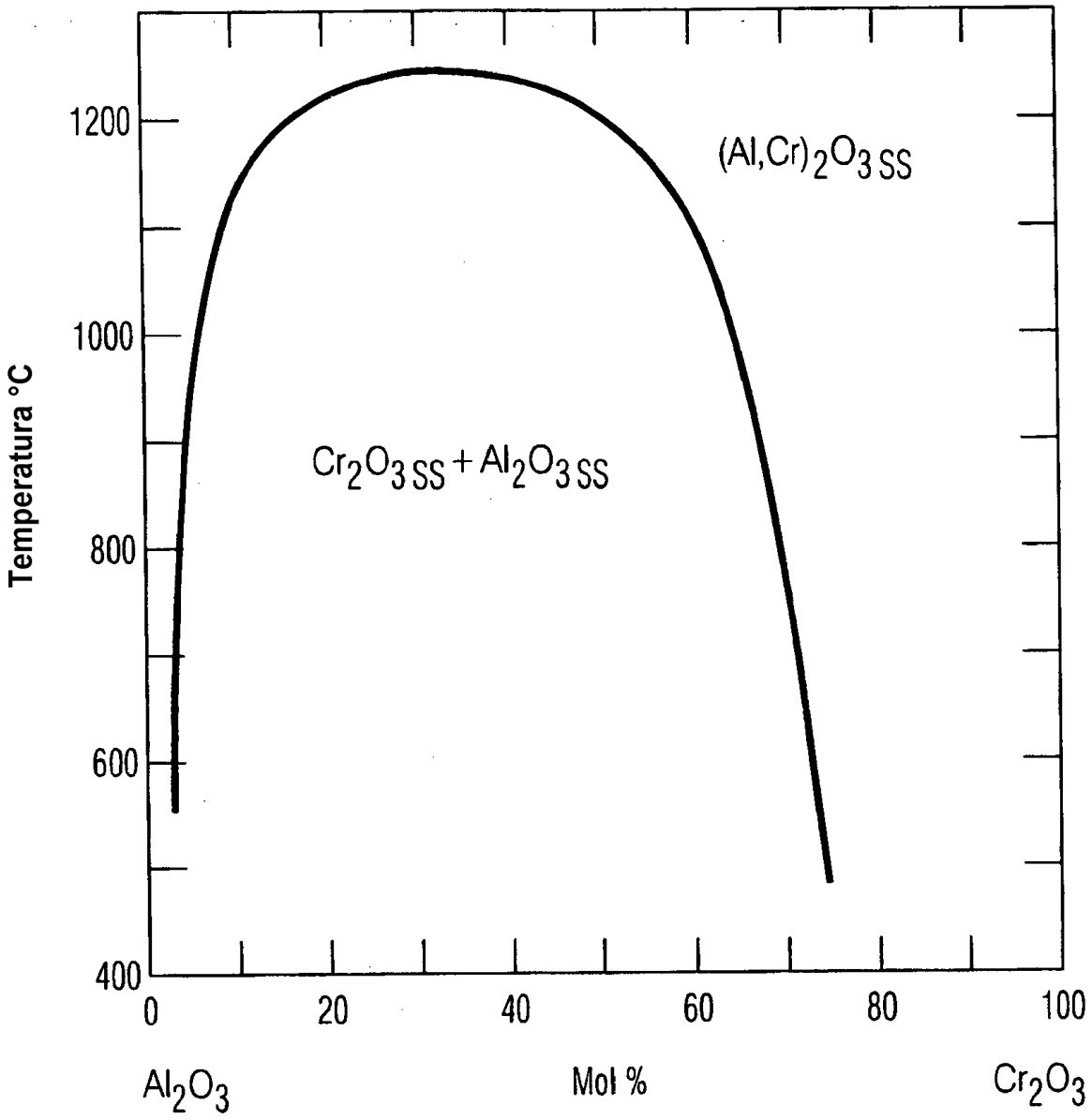
1200
1000
800
600
400
Temperatura °C
(Al,Cr)2O3 SS
Cr2O3 SS + Al2O3 SS
0
20
40
60
80
100
Al2O3
Mol %
Cr2O3

Fig. 2

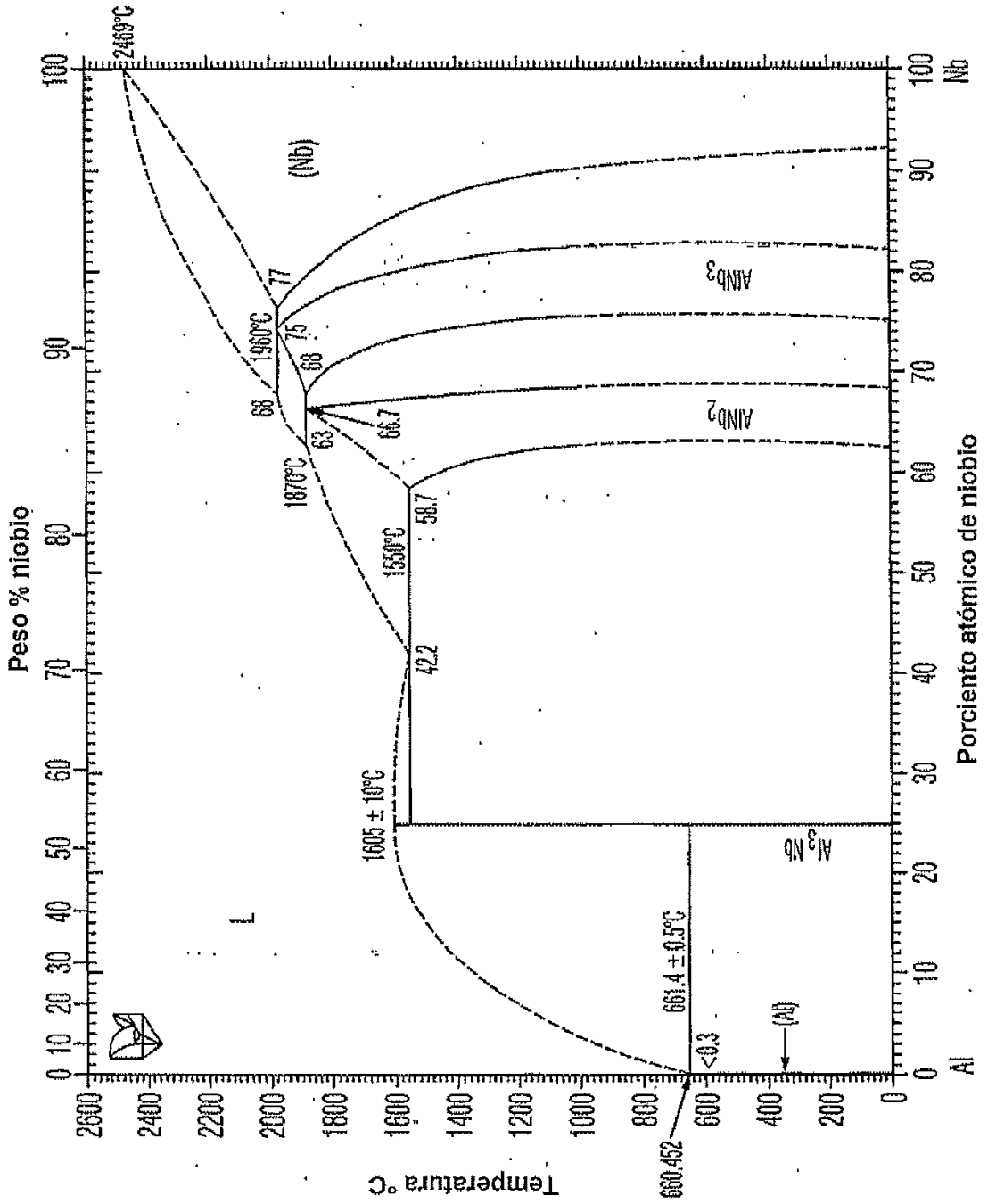
Peso % niobio
Porciento atómico de niobio
Temperatura °C
Al
Nb
2469°C
(Nb)
1960°C
1870°C
1650°C
1605 ± 10°C
661.4 ± 0.5°C
660.462
<0.3
(Al)
L
AlNb3
AlNb2
Al3Nb
77
75
68
68
66.7
63
58.7
42.2

Fig. 3

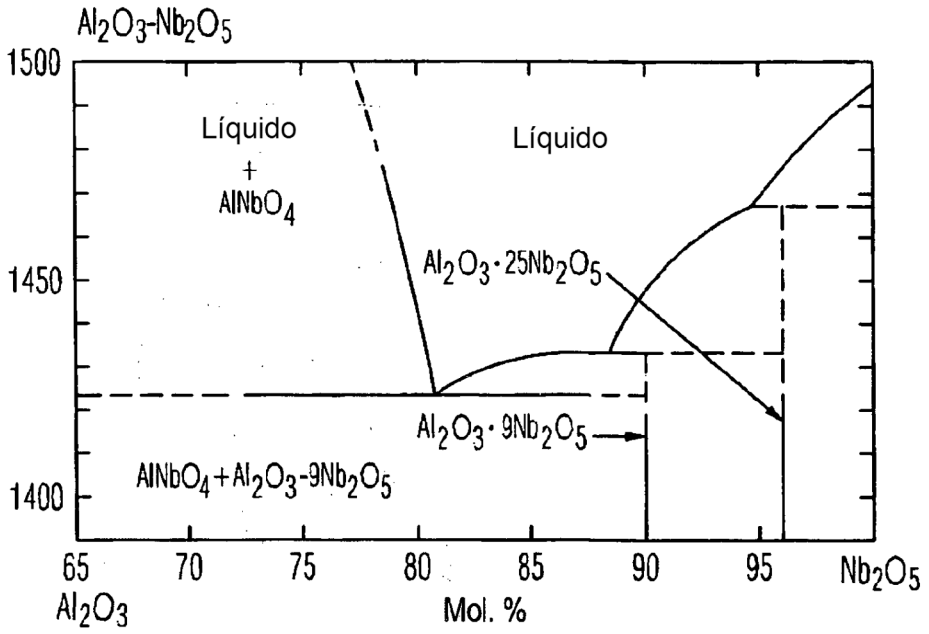

FIG. 2349.-Sistema Al_2O_3-Nb_2O_5; preliminar
G. K. Layden, J. Am. Ceram. Soc., 46 [10] 506 (1963).

Fig. 4

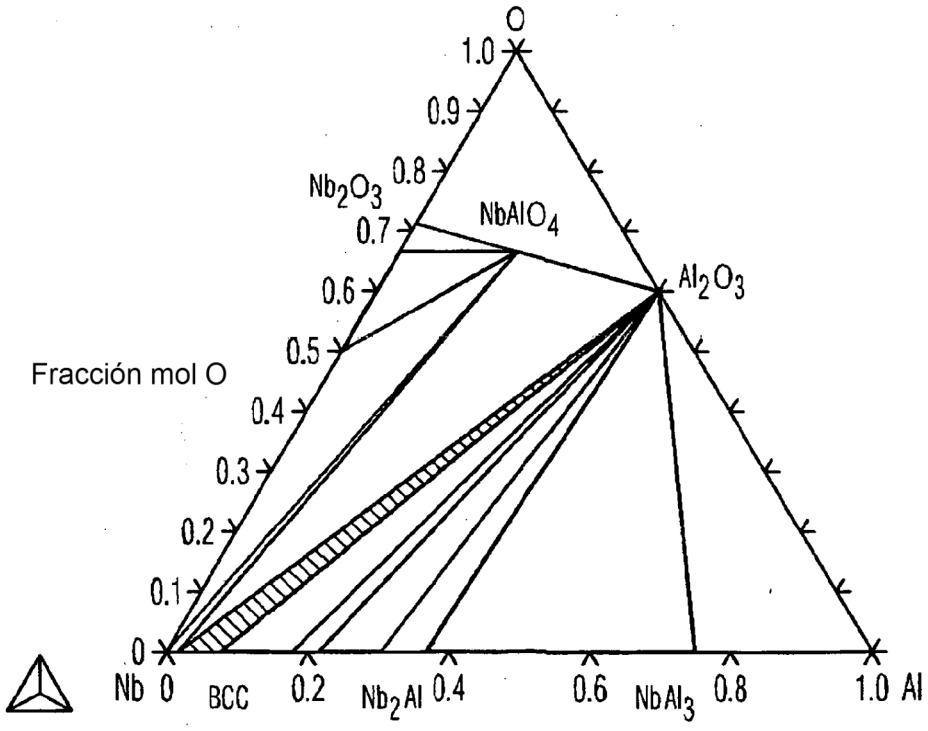

Fig. 5

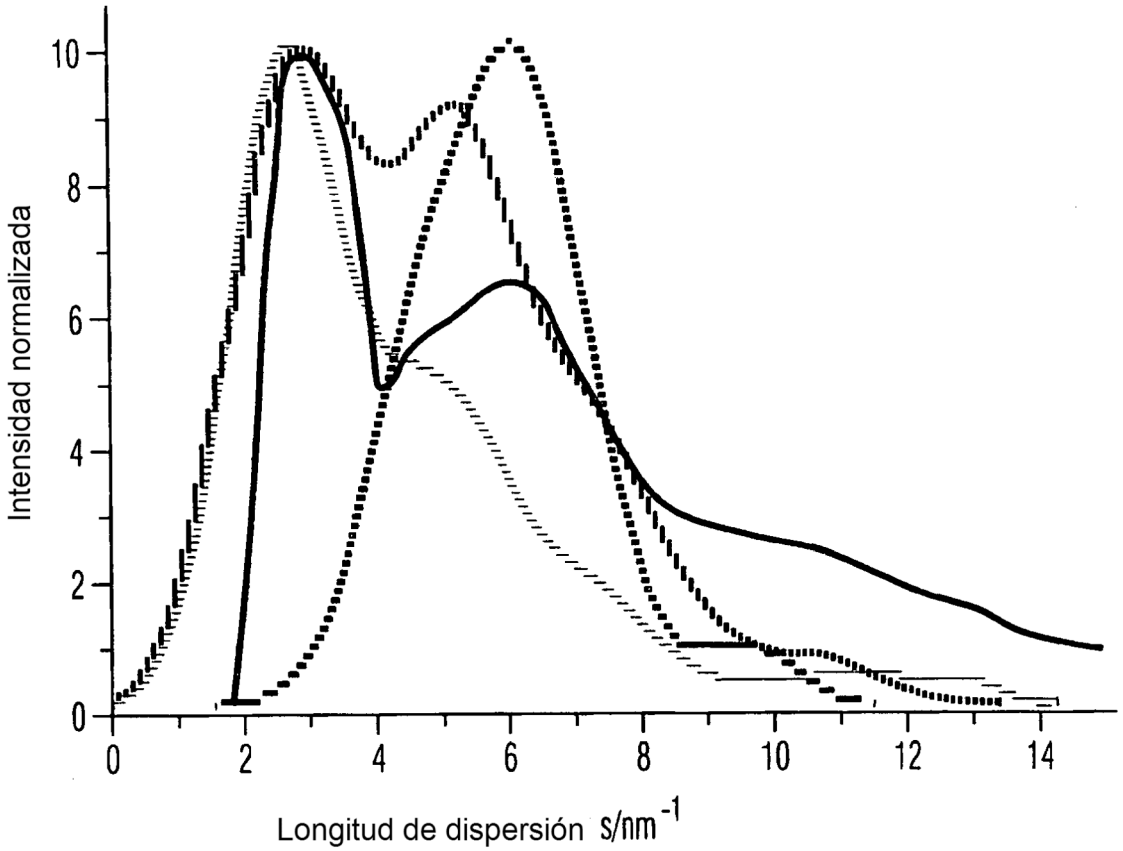
Intensidad normalizada
10
8
6
4
2
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Longitud de dispersión s/nm -1

Fig. 6