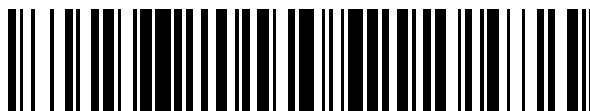


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 876**

51 Int. Cl.:

C23C 14/34 (2006.01)

H01J 37/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2012** **E 12795724 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015** **EP 2769002**

54 Título: **Blanco tubular**

30 Prioridad:

18.10.2011 AT 5622011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.01.2016

73 Titular/es:

PLANSEE SE (100.0%)
6600 Reutte, AT

72 Inventor/es:

ABENTHUNG, PETER;
LINKE, CHRISTIAN;
DRONHOFER, ANDRÉ;
WOLF, HARTMUT;
WILL, TOBIAS y
KÖCK, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 555 876 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

Blanco tubular

- 5 La invención se refiere a un blanco tubular de metal refractario o de una aleación de metal refractario con un contenido en metal refractario > del 50 % atómico, que comprende al menos una sección tubular X con una densidad relativa RDx y al menos una sección tubular Y con una densidad relativa RDy, presentando al menos una sección tubular X al menos por zonas un diámetro exterior mayor que al menos por zonas una sección tubular Y. Además la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un blanco tubular de un metal refractario o de una
- 10 aleación de metal refractario con un contenido en metal refractario > 50 % atómico, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas: producir una pieza en verde mediante compresión de un polvo con una presión de compresión p, con $100 \text{ MPa} < p < 400 \text{ MPa}$ y producir una pieza bruta tubular mediante sinterización sin presión o soportada por presión a 0,4 a 0,9 temperatura homóloga y opcionalmente procesamiento mecánico.
- 15 Por blanco tubular se entenderá a este respecto una fuente de pulverización tubular para una instalación de pulverización catódica. La pulverización catódica se denomina habitualmente también bombardeo iónico, las fuentes de pulverización blancos de bombardeo iónico. Un blanco tubular es por lo tanto un blanco de bombardeo iónico con forma tubular. Un procedimiento utilizado con frecuencia especialmente en la microelectrónica es el bombardeo iónico de magnetrón. Mientras que en el caso de la pulverización catódica sencilla se aplica únicamente un campo
- 20 eléctrico, en el bombardeo iónico de magnetrón se genera adicionalmente un campo magnético. Mediante la superposición de campo eléctrico y magnético se amplía la trayectoria del portador de carga y se aumenta el número de choques por electrón.
- Una ventaja del blanco tubular es el desgaste uniforme y con ello un mayor coeficiente de utilización. Por coeficiente de utilización se entiende la masa de material separada por bombardeo iónico durante todo el tiempo de utilización del blanco, con respecto a la masa del blanco antes del primer uso. De este modo el coeficiente de utilización para blancos planos asciende a aproximadamente del 15 al 40 % y para blancos tubulares habitualmente del 75 al 85 %.
- 25 El enfriamiento de blanco realizado en el interior del blanco tubular es esencialmente más eficaz debido a la transmisión térmica más favorable en el tubo que en el caso de blancos planos, lo que permite mayores densidades de energía superficiales y por lo tanto mayores tasas de recubrimiento. Además se ha reducido también la tendencia a formación de arco localizada (se denomina también arqueo eléctrico) en particular en el caso del bombardeo iónico reactivo. El uso de blancos tubulares es ventajoso entonces en particular cuando se recubren sustratos de gran superficie. Durante el uso se gira el blanco tubular lentamente, mientras que habitualmente el campo magnético es estacionario. La densidad electrónica es a este respecto la más alta en el punto en el que la fuerza de Lorentz se encuentra en paralelo a la superficie de blanco. Esto provoca una mayor ionización en esta zona. Aunque mediante una disposición optimizada de los imanes puede igualarse el desgaste por bombardeo iónico en una cierta medida a lo largo de la longitud del blanco, en la zona de los extremos del tubo éste es mayor que en la zona central del blanco tubular. Mediante el desgaste de material elevado en la zona de los extremos de tubo, las zonas del sustrato que va a recubrirse, que se encuentran directamente a continuación de los extremos del blanco tubular, se cargan
- 30 con otro grosor de capa que el resto del sustrato. El desgaste de material intensificado en los extremos de tubo limita además el aprovechamiento de material posible del blanco tubular, dado que después del final del proceso de recubrimiento permanece una cierta parte restante de material de soporte sobre todo en la zona central del blanco tubular, que por lo tanto no puede aprovecharse para el recubrimiento. Esto limita el coeficiente de utilización.
- 35 En el documento EP 0 586 809 A1 se describe un blanco tubular en el que los extremos presentan un diámetro exterior mayor que la zona central del blanco tubular. De esta manera puede aumentarse claramente el aprovechamiento de material del blanco. Este procedimiento es adecuado para materiales de blanco que se aplican a través de inyección térmica. No obstante, en el caso de otros procedimientos de producción esta geometría puede ajustarse sólo a través de etapas de mecanizado adicionales y un uso de material aumentado. Además el posible aumento del grosor de material en los extremos de blanco se determina por la debilitación de la intensidad del campo magnético, que precisamente debe tenerse en cuenta en el caso de metales refractarios con una carga de material demasiado alta. Además mediante el uso de blancos tubulares que en la zona de los extremos de tubo presentan un diámetro exterior mayor, en concreto el tiempo de uso del blanco tubular se amplía, pero sin embargo no se evita un desgaste no uniforme.
- 40
- 45
- 50
- 55 El documento WO 2007/141173 A1 y el documento WO 2007/141174 A1 tienen como objetivo compensar este desgaste no uniforme. En el documento WO 2007/141174 A1 esto se consigue mediante zonas de extremo de tubo que se forman de un material que contiene un enlace químico de un elemento contenido en la zona central. En el documento WO 2007/141173 A1 se produce esta zona de extremo mediante inyección térmica. Para aplicaciones, sobre todo en el
- 60 sector de la microelectrónica, existe sin embargo el deseo, debido a los requisitos muy elevados con respecto a la homogeneidad de material de la capa depositada de utilizar también blancos de bombardeo iónico con composición de material más homogénea.
- La producción de blancos tubulares con un mayor coeficiente de utilización mediante la colocación de piezas de extremo de un material distinto del material que va a someterse a bombardeo iónico se describe en el documento US 5.725.746 (A). Este material aplicado adicionalmente se somete a bombardeo iónico a este respecto con una tasa de
- 65

desgaste más lenta que el verdadero material de blanco. No obstante a este respecto se introducen impurezas en la película fina. Además con este procedimiento no pueden producirse blancos tubulares sin tubo de soporte.

Los blancos tubulares se usan principalmente para la producción de recubrimientos de gran superficie. El coeficiente de utilización elevado del material de blanco es una ventaja en particular en el caso de materiales de capa caros, tal como por ejemplo metales refractarios. Por metal refractario se entiende a este respecto un metal del 4º grupo secundario (titanio, zirconio y hafnio), del 5º grupo secundario (vanadio, niobio y tantalio), del 6º grupo secundario (cromo, molibdeno y wolframio) así como renio. Su punto de fusión se encuentra por encima del punto de fusión de platino (1772 °C). Los metales refractarios presentan un perfil de propiedades muy interesante para muchas aplicaciones. Debido al alto punto de fusión la tasa de fusión extraña es en principio baja, lo que los predestina para el uso como barreras de difusión. Además en especial molibdeno y wolframio forman con muchos materiales de capa un contacto óhmico, mediante lo cual se evita una barrera de Schottky. La alta conductividad eléctrica en especial de molibdeno, wolframio y cromo es ventajosa para el uso como pista conductora. El bajo coeficiente de dilatación térmica en especial de molibdeno, wolframio y cromo, garantiza en el caso de la deposición sobre sustratos de vidrio, una buena adherencia de capas y bajas tensiones de capa. Los blancos de bombardeo iónico de metales refractarios se realizan ahora como antes preferentemente de manera plana.

Para la producción de blancos tubulares de metales refractarios se probaron ya muchos procedimientos de producción, tal como por ejemplo procedimientos de colada, compresión isostática en caliente, sinterización, prensado por extrusión o diversas técnicas de inyección. Un procedimiento de producción pulvimetalúrgico ventajoso de blancos tubulares de molibdeno se describe por ejemplo en el documento WO 2007/041730 A1.

La invención se basa por lo tanto en el objetivo de proporcionar un blanco tubular, que al menos no presente una desventaja expuesta en el estado de la técnica. Es además objetivo de la invención proporcionar un blanco tubular que se desgaste de manera uniforme en el proceso de bombardeo iónico y que no tienda a ninguna tasa de bombardeo iónico elevada puntualmente de manera no permitida. Además es objetivo de la invención proporcionar un blanco tubular que presente un alto coeficiente de utilización. Otro objetivo de la invención es proporcionar un blanco tubular con el que puedan separarse capas con alta uniformidad del grosor de capa a lo largo de una gran superficie. Además es objetivo de la invención proporcionar un blanco tubular que tienda en la menor medida posible a la formación de arco localizada (arqueo eléctrico) y a la generación de partículas. Además es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento económico para la producción de blancos tubulares, que presente al menos una de las propiedades mencionadas anteriormente.

El objetivo se resuelve mediante las reivindicaciones independientes 1, 16, 17. El blanco tubular comprende a este respecto al menos una sección tubular X con al menos por zonas una densidad relativa RDx y al menos una densidad tubular Y con al menos por zonas una densidad relativa RDy. La sección tubular X presenta al menos por zonas un diámetro exterior mayor que al menos por zonas la sección tubular Y. En relación de densidades satisface al menos por zonas la siguiente relación: $(RDy - RDx) / RDy \geq 0,001$. Si la relación de densidades es menor, ya no se alcanzan en medida suficiente las ventajas expuestas a continuación. Por densidad relativa se entiende a este respecto la densidad medida con respecto a la densidad teórica del material respectivo. La densidad teórica de un material corresponde a la densidad de material libre de poros, compacto al 100 %.

El efecto ventajoso de la invención se da en el caso de metales refractarios y aleaciones de metal refractario. Los metales refractarios y aleaciones de metal refractario presentan una alta resistencia al bombardeo iónico. Los metales refractarios comprenden los metales del 4º grupo secundario (titanio, zirconio y hafnio), del 5º grupo secundario (vanadio, niobio y tantalio), del 6º grupo secundario (cromo, molibdeno y wolframio) así como renio. Por una aleación de metal refractario se entiende una aleación de al menos uno o varios metales refractarios, ascendiendo el contenido en metal refractario en total a mayor/igual al 50 % atómico. En el caso de metales refractarios y aleaciones de metal refractario es suficiente ya una diferencia de densidad muy baja entre las secciones tubulares X e Y, para conseguir un desgaste por bombardeo iónico más uniforme. Como metales refractarios especialmente preferidos han dado buen resultado a este respecto los materiales comparativamente frágiles del 6º grupo secundario, en concreto cromo, molibdeno, wolframio y sus aleaciones. A este respecto han de destacarse a su vez molibdeno y aleaciones de molibdeno.

La determinación de la densidad sigue el Principio de Arquímedes, que describe la relación entre masa, volumen y densidad de un sólido sumergido en líquido. Con ayuda del denominado método de empuje ascendente se determina el peso, menos la fuerza de empuje ascendente, y a partir de ahí así como a partir del peso del aire, se calcula la densidad relativa. A continuación se describe la toma de muestras para la determinación de RDx y RDy. Con el método de empuje ascendente puede determinarse ya la densidad de pequeños volúmenes de manera fiable. En el caso de la determinación de la densidad de una sección tubular de un blanco tubular se determina el volumen mínimo a través de la densidad mínima de un disco de la sección tubular. La densidad alcanzable mínima se determina a su vez a partir de la experiencia para el mecanizado. Un disco de una sección tubular de 3 mm de grosor puede producirse independientemente de la experiencia existente y será la base por lo tanto para la determinación de RDx y RDy. Preferentemente las muestras se toman en la zona del diámetro exterior mayor de la sección tubular X y en la zona del diámetro exterior menor de la sección tubular Y.

Se ha mostrado ahora que en el caso de la existencia de un blanco tubular con las características de la invención, el desgaste por bombardeo iónico a lo largo de la longitud del blanco tubular es más uniforme que en el caso de blancos de acuerdo con el estado de la técnica. Un desgaste por bombardeo iónico más uniforme a lo largo de la longitud del blanco tubular garantiza un alto coeficiente de utilización. El coeficiente de utilización depende a este respecto de la relación de RDy con respecto a RDx, de los parámetros de bombardeo iónico, tal como por ejemplo la tensión de desviación y el material de bombardeo iónico. Además, un desgaste por bombardeo iónico más uniforme significa también una tasa de bombardeo iónico uniforme. Una tasa de bombardeo iónico uniforme a lo largo de la longitud del blanco tubular lleva a su vez a capas separadas, que presentan a lo largo de toda la superficie un grosor muy uniforme. Este grosor de capa uniforme se consigue también en el caso de capas separadas en una gran superficie. Además se ha mostrado que los blancos tubulares de acuerdo con la invención no tienden de manera no permitida ni a formar intensamente arqueos eléctricos, ni a la generación de partículas y por lo tanto provocan menos fallos de capa.

Preferentemente se determinan las densidades relativas medias RDxm y RDym de un volumen mayor, designando RDxm la densidad relativa media de al menos una zona de la sección tubular X y RDym la densidad relativa media de al menos una zona de la sección tubular Y. Para la determinación de RDxm y RDym se toma una sección tubular con un grosor de 50 mm. Las muestras para la determinación de densidad se toman a este respecto preferentemente en la zona del diámetro exterior mayor de la sección tubular X y del diámetro exterior menor y la sección tubular Y. Preferentemente los valores para RDx y RDxm son idénticos. También los valores para RDy y RDym son preferentemente idénticos. Además preferentemente la relación de las densidades relativas medias $(RDym - RDxm) / RDym \geq 0,001$. Una forma de realización preferida existe también cuando al menos una relación de las densidades relativas del grupo $(RDy - RDx) / RDy$ y $(RDym - RDxm) / RDym$ asciende a $\geq 0,005$ o $\geq 0,01$ o $\geq 0,02$ o $\geq 0,05$ o $\geq 0,1$. La relación óptima depende a este respecto de las condiciones de bombardeo iónico y del material sometido a bombardeo iónico. De esta manera se consigue un comportamiento de bombardeo iónico muy uniforme. Además preferentemente al menos una relación del grupo $(RDy - RDx) / RDy$ y $(RDym - RDxm) / RDym$ asciende a $\leq 0,2$. Si la relación de las densidades relativas o de las densidades relativas medias es mayor que 0,2, la zona X presenta una densidad comparativamente baja, mediante lo cual en función del material y de los parámetros de bombardeo iónico puede producirse una generación de partículas intensificada y/o una formación de arco localizada.

Además es ventajoso cuando la densidad relativa de la sección tubular Y asciende a del 99 al 100%. La sección tubular X presenta preferentemente una estructura de poros fina y uniforme. Con ello se garantiza una tendencia muy baja a la generación de partículas y a la formación de arco. Una estructura de poros fina y uniforme se consigue preferentemente cuando el blanco tubular está producido de manera pulvimetalúrgica. Una producción pulvimetalúrgica da como resultado características estructurales tal como por ejemplo tamaño, distribución de la porosidad residual, que no pueden producirse mediante metalurgia en fundido. De este modo preferentemente el diámetro de poro medio en la sección tubular X se encuentra en de 10 nm a 10 μm .

Además preferentemente al menos zonas de los extremos de blanco tubular están diseñadas como sección tubular X. Al menos una sección tubular Y está dispuesta preferentemente entre las secciones tubulares X. Preferentemente se extienden en dirección axial de la sección tubular Y a lo largo de una zona mayor que la suma de las dos secciones tubulares X. Con ello se garantiza que las secciones tubulares X estén dispuestas allí donde incide la mayor densidad de plasma.

Además preferentemente todas las secciones tubulares X y todas las secciones tubulares Y presentan la misma composición de material. La composición de las secciones tubulares X e Y se encuentra a este respecto preferentemente dentro del intervalo especificado para el material respectivo. En otras palabras todo el blanco tubular está fabricado del mismo material. Esto es en especial muy ventajoso para aplicaciones en el sector de la electrónica, dado que ya ligeras diferencias de concentración ejercen una gran influencia sobre las propiedades de capa funcionales.

Además es ventajoso cuando el blanco tubular está realizado en una sola pieza. Con ello se evitan puntos de unión tal como es el caso de blancos tubulares unidos de varias piezas. Los blancos tubulares realizados en una sola pieza tienden claramente menos a la generación de partículas.

Además preferentemente al menos por zonas para una sección tubular X y al menos por zonas para una sección tubular Y la relación de diámetros $(ADx - ADy) / ADx$ asciende a $\geq 0,01$, siendo ADx el diámetro exterior máximo de la sección tubular X y ADy el diámetro exterior mínimo de la sección tubular Y. Si la relación de diámetros se encuentra por debajo de 0,01 el diferente desgaste sólo puede compensarse mediante una baja densidad en la sección tubular X. Preferentemente la relación de los diámetros exteriores $(ADx - ADy) / ADx$ asciende a $\leq 0,3$. Una relación mayor significa también una distancia diferente puntualmente entre blanco tubular y sustrato. Una forma de realización preferida existe además cuando el blanco tubular comprende dos secciones tubulares X y una sección tubular Y, estando dispuesta la sección tubular Y entre las secciones tubulares X. Entre las secciones tubulares X y la sección tubular Y puede realizarse a este respecto una transición fluida o repentina. Una transición fluida significa que entre la sección tubular X y la sección tubular Y se encuentra una sección Z adicional, variando el diámetro exterior en la sección Z desde el diámetro exterior de la zona siguiente de la sección tubular X hasta el diámetro

exterior de la zona siguiente de la sección tubular Y. Una forma de realización preferida adicional existe cuando el blanco tubular presenta dos secciones tubulares X con igual diámetro exterior. Una forma de realización preferida adicional existe además cuando la sección tubular Y presenta a lo largo de al menos el 80 % de la longitud un diámetro exterior constante. Además el diámetro interior tiene un tamaño constante preferentemente a lo largo de toda la longitud del blanco tubular. En una forma de realización preferida adicional en al menos una sección tubular X el diámetro exterior varía de ADx a ADy. En otras palabras la sección tubular X está realizada de forma cónica.

Además el blanco tubular puede estar realizado de manera monolítica o puede estar unido con un tubo de soporte de un material no magnético. De manera monolítica significa que también la pieza de unión se compone de un material de bombardeo iónico. Si el blanco tubular está realizado en varias piezas, las secciones tubulares X, Y y/o Z pueden estar fijadas por un tubo de soporte. Las secciones tubulares individuales pueden estar dispuestas a este respecto sólo una junto a otra o pueden estar unidas entre sí por medio de un procedimiento de unión, tal como por ejemplo soldadura de difusión. Cuando el blanco tubular está unido con un tubo de soporte, esto puede tener lugar por ejemplo por medio de una unión por soldadura o también de una unión por tornillos.

Preferentemente el blanco tubular se usa para tareas de recubrimiento, en las que se requiere la mayor calidad de capa. En particular este es el caso en la producción de capas de contacto en la capa posterior de una célula solar de película delgada, preferentemente de molibdeno o de un material de molibdeno que contiene sodio o de una capa funcional de una estructura de TFT, preferentemente de wolframio, molibdeno o de una aleación de molibdeno tal como por ejemplo Mo-Ta, Mo-W, Mo-Cr, Mo-Nb o Mo-Ti.

Además el planteamiento del objetivo de la invención se resuelve por medio de un procedimiento para la producción de un blanco tubular, consistiendo el blanco tubular en un material refractario o una aleación de material refractario. La producción de piezas brutas puede tener lugar a este respecto en gran medida de acuerdo con el procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 937 866 A1, en concreto mediante producción de una pieza en verde mediante compresión de un polvo con una presión de compresión p, con $100 \text{ MPa} < p < 400 \text{ MPa}$; y producción de una pieza bruta tubular mediante sinterización sin presión o soportada por presión a 0,4 a 0,9 de temperatura homóloga y opcionalmente procesamiento mecánico. Se habla de temperatura homóloga cuando una relación de temperatura se refiere al punto de fusión absoluto de un material.

La pieza bruta tubular se conforma ahora, en la zona que en el blanco tubular acabado corresponde a la sección tubular Y, de modo que al menos por zonas el grado de conformación sea mayor que en la zona, que en el blanco tubular acabado corresponde a la sección tubular X. El grado de conformación es un parámetro del cambio de forma, con el que se detecta el cambio geométrico constante de una pieza de trabajo durante el proceso de conformación. Para la conformación de un tubo, el grado de conformación está definido de la siguiente manera:

$$\varphi = \ln \frac{A_1}{A_0}, \text{ con}$$

A₁...superficie de sección transversal en el estado final respectivo,
A₀... superficie de sección transversal en el estado inicial respectivo.

La pieza bruta tubular se conforma ahora preferentemente en una zona, que en el blanco tubular acabado corresponde a la sección tubular Y, al menos por zonas en $|\varphi| \geq 0,03$ es mayor que al menos por zonas en una zona, que en el blanco tubular acabado corresponde a la sección tubular X. Dado que una reducción de la sección terminal lleva a un valor negativo para φ , el valor absoluto está indicado $|\varphi|$. El valor absoluto $|\varphi|$ se obtiene omitiendo el signo. Preferentemente $|\varphi| \geq 0,1$, de manera especialmente preferente $|\varphi| \geq 0,3$. Además, preferentemente $|\varphi| \leq 3$. Si $|\varphi| < 0,03$ o $|\varphi| > 3$ pueden conseguirse las relaciones de densidades preferidas sólo con un mayor gato técnico de proceso.

Se ha mostrado ahora que el procedimiento de producción de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para la producción de aleaciones de metal refractario, mientras que no es ventajoso en el caso de otros materiales, tal como por ejemplo materiales muy blandos, de bajo punto de fusión, tal como cobre o aluminio.

En principio el experto diferencia dos técnicas de conformación, en concreto técnicas de metalurgia en fundido y pulvimetalúrgicas.

Las técnicas metalúrgicas en fundido son desventajosas, dado que en este caso no puede generarse ninguna porosidad que se compone de muchos poros pequeños, distribuidos de manera muy uniforme. Otra ventaja de técnicas de procedimiento pulvimetalúrgicas consiste en que ahora, a partir de una pieza en verde porosa, puede producirse una pieza de sinterización con densidad relativa definida. También el proceso de compactación puede tener lugar de modo que se genera una microestructura especialmente ventajosa para un desgaste por bombardeo iónico uniforme.

En principio es también posible ajustar ya en la pieza en verde zonas con diferente densidad. De este modo la pieza en verde puede producirse por ejemplo de modo que ésta ya en el estado verde presente zonas con menor densidad y zonas con mayor densidad de manera correspondiente a los valores de densidad que han de alcanzarse en el

blanco tubular. La producción de la pieza en verde tiene lugar a este respecto preferentemente mediante compresión isostática en frío. A este respecto el polvo se carga normalmente en una manguera flexible, que se sella por todas partes y se coloca en una prensa isostática en frío. En la prensa isostática en frío se aplica una presión de líquido preferentemente en el intervalo de 100 a 400 MPa, mediante lo cual se produce una compactación. Si se usa ahora a lo largo de toda la longitud de la pieza en verde un polvo con igual tamaño de partícula, entonces también la densidad relativa y con ello la porosidad a lo largo de toda la longitud son aproximadamente constantes. En cambio, si se carga en la manguera en primer lugar un polvo fino, por ejemplo para molibdeno o wolframio con 1,5 a 3 μm FSSS (FSSS = *Fisher Subsieve Size*), concretamente en la zona que corresponde posteriormente en el blanco tubular acabado a la sección tubular X, y un polvo con un tamaño de partícula mayor, para molibdeno o wolframio por ejemplo con 3 a 6 μm FSSS, en la zona que corresponde a la sección tubular Y en el blanco tubular acabado, de modo que se consigue en el estado en verde una distribución de densidad diferente. Allí donde el tamaño de partícula es menor, es menor la densidad y es mayor en la zona con grano de polvo más grueso. Si tiene lugar ahora por ejemplo la compactación adicional mediante prensado isostático en caliente a temperaturas comparativamente bajas, por ejemplo en el intervalo de 0,4 a 0,6 de temperatura homóloga, entonces permanece también después del proceso de compactación una diferencia de densidad. Sin embargo es también posible aprovechar el diferente comportamiento de sinterización de polvo fino y grueso, sinterizando a la temperatura de sinterización habitual (0,6 a 0,9 de temperatura homóloga) sin acción de presión un polvo fino de manera claramente más intensa y con ello compactando mejor que una pieza verde que se fabrica a partir de polvo más grueso. Este efecto puede aprovecharse de la siguiente manera. Se produce en primer lugar una pieza en verde que en la zona que corresponde posteriormente a la sección tubular X, se carga con polvo más grueso (para molibdeno o wolframio por ejemplo con 3 a 6 μm FSSS) y en la zona, que corresponde posteriormente a la sección tubular Y, se carga con polvo fino (para molibdeno o wolframio por ejemplo con 1,5 a 3 μm FSSS). La densidad en verde es ahora en la sección tubular X mayor que en la sección tubular Y. En el caso de un proceso de sinterización posterior sin acción de presión, normalmente en el intervalo de temperatura de 0,6 a 0,9 de temperatura homóloga, se compacta ahora la zona de pieza en verde que se produjo a partir de polvo fino más que la zona que se produjo a partir de polvo más grueso, mediante lo cual también se compensan de sobra las diferentes densidades en verde.

Además la forma de la pieza en verde puede seleccionarse del grupo tubo, cilindro, tubo con diámetro exterior mayor por zonas y cilindro con diámetro exterior mayor por zonas. Si se produce un cilindro, entonces después del proceso de sinterización puede generarse una lupia tubular mediante procesamiento mecánico. Es ventajoso, ya comprimir un tubo. Para ello se introduce en la manguera de caucho un mandril, mediante lo cual se produce la cavidad del tubo mediante técnica de prensado.

Además puede ser también ventajoso producir ya una pieza en verde con un diámetro exterior mayor en la zona de al menos un extremo de tubo. Sin embargo ha resultado ser ventajoso producir una pieza en verde que a lo largo de todo su volumen presente una densidad en verde uniforme así como un diámetro externo y externo aproximadamente igual. La sinterización se lleva a cabo de modo que la densidad de sinterización relativa media RDr satisfaga la siguiente relación: $0,80 \leq \text{RDr} \leq 0,995$. En el caso de un alto valor de RDr puede ser ventajoso, en función de las condiciones de bombardeo iónico, cuando la sección tubular X no se deforma. Si la densidad de sinterización es menor que 0,80, la pieza de sinterización sólo puede conformarse sin fallos con algún coste. Además crecen intensamente el arqueo eléctrico deseado y la generación de partículas. Una densidad de sinterización por encima de 0,995 lleva a la formación de granos gruesos. Si ya desde la técnica de prensado se produce una pieza en verde con forma tubular, entonces la pieza de sinterización presenta una forma tubular y se denomina pieza bruta tubular. La producción de una pieza bruta tubular puede tener lugar opcionalmente también de forma mecánica. Este procesamiento mecánico es indispensable cuando la pieza en verde se produce como cilindro. La pieza bruta tubular puede conformarse previamente a continuación a lo largo de toda la longitud. Como procedimiento de conformación son adecuados por ejemplo prensado por extrusión y forjado.

La pieza bruta tubular previamente conformada así producida presenta preferentemente una densidad relativa de 0,85 a 0,995.

La producción de la sección tubular Y conformada mayor tiene lugar preferentemente mediante un procedimiento del grupo de forjado e impresión por rodillos. La pieza bruta tubular se conforma preferentemente a este respecto de modo que al menos en una zona, que en el blanco tubular acabado corresponde al menos en parte a la sección tubular Y, $|\varphi| \geq 0,03$ es mayor que al menos en una zona que en el blanco tubular acabado corresponde al menos en parte a la sección tubular X. La pieza bruta tubular puede conformarse también tal como se mencionó en primer lugar mediante prensado por extrusión y/o forjado. La pieza bruta tubular previamente conformada así producida se conforma mediante forjado y/o impresión por rodillos de modo que al menos en una zona, que en el blanco tubular acabado corresponde al menos en parte a la sección tubular Y, $|\varphi| \geq 0,03$ es mayor que al menos en una zona que en el blanco tubular acabado corresponde al menos en parte a la sección tubular X.

Como temperatura de conformación puede seleccionarse la temperatura habitual para el material respectivo. El grado de conformación φ en la sección tubular X asciende preferentemente a de $-3 \leq \varphi \leq 0$, de manera especialmente preferente de $-2,5 \leq \varphi \leq -0,3$.

Si se utiliza una pieza en verde con distribución de densidad homogénea, puede ajustarse mediante la elección del grado de conformación localizado la densidad localizada de manera fiable. Como parámetros de influencia entran a

este respecto la forma de la pieza en verde y del tubo forjado. La pieza bruta tubular presenta preferentemente forma tubular con diámetro exterior e interior aproximadamente constante. La zona correspondiente a la sección tubular X, preferentemente los extremos de tubo, se conforma más pequeña y la zona correspondiente a la sección tubular Y más grande. Dado que la densidad aumenta con el grado de conformación creciente, después de la conformación la zona Y presenta una mayor densidad. Con este procedimiento pueden producirse blancos tubulares que presenten un comportamiento de bombardeo iónico muy uniforme, una tendencia baja a la formación de arco y una generación de partículas.

Se prefiere un blanco tubular, producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención caracterizado por una o varias propiedades del siguiente grupo, en concreto que $(RDy-RDx)/RDy \geq 0,001$; éste se compone de un material del grupo de molibdeno, aleación de molibdeno, wolframio, aleación de wolframio, cromo y aleación de cromo; los extremos de tubo están diseñados como secciones tubulares X y al menos una zona Y está dispuesta entremedias, que se extiende a lo largo de una zona mayor que la suma de las dos secciones tubulares X; todas las secciones tubulares X y todas las secciones tubulares Y presentan una composición de material idéntica; está realizada en una sola pieza; al menos una sección tubular X a lo largo de una longitud en dirección axial de 50 mm presenta una densidad relativa media RD_{xm} y al menos una sección tubular Y a lo largo de una longitud en dirección axial de 50 mm presenta una densidad relativa media RD_{ym} , con $(RD_{ym}-RD_{xm})/RD_{ym} \geq 0,001$; una relación del grupo $(RDy-RDx)/RDy$ y $(RD_{ym}-RD_{xm})/RD_{ym}$ asciende a $\geq 0,01$; al menos una relación del grupo $(RDy-RDx)/RDy$ y $(RD_{ym}-RD_{xm})/RD_{ym}$ asciende a $\leq 0,2$; se produce de manera pulvimetalúrgica; al menos una sección tubular X presenta una estructura de poros fina y uniforme; la sección tubular X presenta al menos por zonas un diámetro exterior mayor que la sección tubular Y; al menos una sección tubular X presenta un diámetro exterior AD_x y al menos una sección tubular Y presenta un diámetro exterior AD_y , ascendiendo $(AD_x-AD_y)/AD_x \geq 0,01$; ascendiendo $(AD_x-AD_y)/AD_x \leq 0,3$; entre la sección tubular X y la sección tubular Y se encuentra una sección Z, variando el diámetro exterior en la sección Z de AD_x a AD_y ; al menos una sección tubular X está realizada en forma cónica; ésta está unida con un tubo de soporte de un material no magnético; ésta está realizada de manera monolítica; y/o ésta se usa para la producción de una capa de contacto en la capa posterior de una célula solar de película fina o una capa funcional de una estructura de TFT.

A continuación se describe a modo de ejemplo la invención. La Figura 1, Figura 2, Figura 3 y Figura 4 muestran a este respecto esquemáticamente los contornos exteriores de las formas de realización de acuerdo con la invención. Todas las formas de realización presentan forma tubular con un diámetro interior constante a lo largo de toda la longitud, que sin embargo no está representado en las figuras. Las dimensiones en particular la relación de diámetros de sección tubular X e Y no están representadas a escala.

La Figura 1 muestra un blanco tubular de acuerdo con la invención 100, en el que los extremos de tubo están realizados en cada caso como secciones tubulares X y están designados con 200 y 201. Entre las secciones tubulares 200 y 201 está dispuesta una sección tubular 300. Las secciones tubulares X 200 y 201 presentan respectivamente un diámetro exterior AD_x constante a lo largo de toda su longitud. También la sección tubular Y 300 presenta un diámetro exterior AD_y constante a lo largo de toda la longitud. El blanco tubular está realizado en una sola pieza.

La Figura 2 muestra un blanco tubular de acuerdo con la invención 100, en el que los extremos de tubo están realizados en cada caso como secciones tubulares X y están designados con 200 y 201. Entre las secciones tubulares 200 y 201 está dispuesta una sección tubular Y 300. Las secciones tubulares 200 y 201 están realizadas de forma cónica. El blanco tubular es de una sola pieza.

La Figura 3 muestra un blanco tubular de acuerdo con la invención 100, en el que los extremos de tubo están realizados en cada caso como secciones tubulares X y están designados con 200 y 201. Las secciones tubulares 200 y 201 presentan en cada caso un diámetro exterior AD_x constante a lo largo de toda la longitud. La zona media del blanco tubular 100 está diseñada como sección tubular Y 300. La sección tubular Y presenta un diámetro exterior AD_y constante a lo largo de toda la longitud. Entre las secciones tubulares 200 y 300 así como las secciones tubulares 201 y 300 se encuentran las secciones Z 400 y 401. Las secciones Z 400 y 401 están realizadas en cada caso como cono truncado. El blanco tubular es de una sola pieza.

La Figura 4 muestra un blanco tubular de acuerdo con la invención 100, en el que los extremos de tubo están realizados en cada caso como secciones tubulares X 200 y 201. La zona media del blanco tubular 100 está diseñada como sección tubular Y 300. Entre las secciones tubulares 200 y 300 así como las secciones tubulares 201 y 300 se encuentran las secciones Z 400 y 401. Las secciones Z 400 y 401 están realizadas con un radio. El blanco tubular 100 es de una sola pieza.

A continuación se describe a modo de ejemplo la producción de acuerdo con la invención de blancos tubulares de metal refractario.

Ejemplo 1:

Polvo de Mo con un tamaño de partícula (FSSS) de $4,2 \mu\text{m}$ se cargó en una manguera de caucho cerrada por un lado con un diámetro de 420 mm, en cuyo centro estaba colocado un mandril de acero con un diámetro de 147 mm. La manguera de caucho se cerró y se compactó en una prensa isostática en frío a una presión de 210 MPa. La pieza

en verde presentaba una densidad relativa de 0,65. La pieza en verde así producida se sinterizó en un horno de sinterización indirecta a una temperatura de 1900 °C. La densidad de sinterización relativa ascendió a 0,94.

Después del proceso de sinterización se mecanizó la pieza bruta tubular por todas partes, ascendiendo el diámetro exterior a 243 mm y el diámetro interior a 130 mm. El prensado por extrusión tuvo lugar en una prensa de extrusión indirecta de 3000 t. La pieza bruta tubular se calentó para ello hasta una temperatura de 1250 °C. A continuación se prensó la pieza bruta tubular sobre un mandril, mediante lo cual se generó un tubo prensado por extrusión con un diámetro exterior de aproximadamente 200 mm y un diámetro interior de 125 mm. En el centro se conformó la pieza bruta tubular previamente conformada con un grado de conformación $|\phi|$ de 0,03 mediante forjado, mediante lo cual se formó una sección tubular 300 de acuerdo con la Figura 1. Las secciones tubulares X 200, 201 presentaban en cada caso una longitud de 150 mm. La densidad se determinó de acuerdo con la descripción. La densidad ascendió en la zona Y aproximadamente a $10,2 \text{ g/cm}^2$ ($\text{RDy} - \text{RDx}$) / RDy ascendió a 0,001.

Ejemplo 2:

La producción de la pieza bruta tubular y el prensado por extrusión tuvo lugar de acuerdo con el Ejemplo 1. En el centro se conformó la pieza bruta tubular conformada previamente con un grado de conformación $|\phi|$ de 0,33 mediante forjado, mediante lo cual se formó una sección tubular 300 de acuerdo con la Figura 1. Las secciones tubulares X 200, 201 presentaban en cada caso una longitud de 150 mm. La densidad se determinó de acuerdo con la descripción. La densidad ascendió en la zona Y a $10,2 \text{ g/cm}^2$. ($\text{RDy} - \text{RDx}$) / RDy ascendió a 0,005.

Ejemplo 3:

La producción de la pieza bruta tubular tuvo lugar siguiendo el Ejemplo 1, ascendiendo después del mecanizado por todos lados de la pieza bruta tubular el diámetro exterior a 190 mm y el diámetro interior a 130 mm. El forjado posterior tuvo lugar en una máquina de forjado de 500 t. La pieza bruta tubular se calentó para ello hasta una temperatura de 1300 °C. Las zonas iniciales y de extremo del tubo se forjaron de acuerdo con la Figura 1 a lo largo de en cada caso una longitud aproximadamente 100 mm hasta un diámetro exterior ADx de 169 mm con una densidad de aproximadamente $10,0 \text{ g/cm}^3$ y la zona central hasta un diámetro exterior $\text{ADy} = 155 \text{ mm}$ con una densidad de aproximadamente $10,2 \text{ g/cm}^3$. ($\text{RDy} - \text{RDx}$) / RDy ascendió a 0,02.

Ejemplo 4:

La producción de la pieza bruta tubular tuvo lugar siguiendo el Ejemplo 1, ascendiendo después del mecanizado por todos lados de la pieza bruta tubular el diámetro exterior a 175 mm y el diámetro interior a 130 mm. El forjado posterior tuvo lugar en una máquina de forjado de 500 t. La pieza bruta tubular se calentó para ello hasta una temperatura de 1300 °C. A continuación se forjó la pieza bruta tubular calentada de acuerdo con la Figura 1 en la zona central del tubo hasta un diámetro exterior $\text{ADy} = 150 \text{ mm}$ con una densidad de aproximadamente $10,1 \text{ g/cm}^3$. ($\text{RDy} - \text{RDx}$) / RDy ascendió a 0,05.

Ejemplo 5:

Se produjo mediante sinterización a 1700 °C una rodaja con un diámetro de 60 mm y una densidad de $8,70 \text{ g/cm}^3$. El comportamiento de bombardeo iónico se comparó a continuación con un material conformado, estanco aproximadamente al 100 %.

Ejemplo 6:

Se produjo mediante sinterización a 1600 °C una rodaja con un diámetro de 60 mm y una densidad de $8,20 \text{ g/cm}^3$. El comportamiento de bombardeo iónico se comparó con un material conformado, estanco al 100 %.

La caracterización de las muestras de los ejemplos 1 a 6 tuvo lugar tal como se describe a continuación. A partir de las zonas X e Y se procesaron en cada caso blancos de ensayo planos con un diámetro de aproximadamente 50 mm o se utilizaron las rodajas sinterizadas de acuerdo con los ejemplos 5 y 6, se esmerilaron y se soldaron sobre una placa posterior de cobre por medio de indio. Se llevaron a cabo ensayos de bombardeo iónico a 1 kW y 1,3 Pa de argón, sirviendo como sustrato una oblea de Si. La duración de ensayo ascendió a 10 h.

Después se determinó el desgaste del blanco y la diferencia porcentual ((desgaste de muestra Y - desgaste de muestra X) / desgaste de muestra Y) x 100 (en %) para los ejemplos 1 y 4. Las muestras de acuerdo con los ejemplos 5 y 6 se sometieron a ensayo de manera análoga y se determinó la siguiente diferencia porcentual:

((desgaste de muestra conformada - desgaste de muestra sólo sinterizada) / desgaste de muestra conformada) x 100 (en %)

Para el Ejemplo 1 esta relación ascendió al 1,0 %, para el Ejemplo 2 al 1,7 %, para el Ejemplo 3 al 1,9 %, para el Ejemplo 4 al 2,8 %, para el Ejemplo 5 al 8,1 % y para el Ejemplo 6 al 12,0 %. Ninguna muestra mostró una tendencia elevada no permitida al arqueado eléctrico o a la generación de partículas.

Tal como se representa expresamente en la descripción en los blancos tubulares en la zona de los extremos de tubo debido al proceso aparece un desgaste intensificado. Cómo de elevado es este desgaste intensificado depende de

las condiciones del proceso. Con las muestras de acuerdo con los ejemplos 1 a 6 puede compensarse una diferencia del 1 al 12 %. El experto puede por lo tanto determinar de manera sencilla en primer lugar el diferente desgaste en un blanco tubular producido de acuerdo con el estado de la técnica y entonces determinar el valor de $(RD_y - RD_x)/RD_y$ - óptimo mediante pocos ensayos.

5

REIVINDICACIONES

1. Blanco tubular (100) de metal refractario o una aleación de metal refractario con un contenido en metal refractario ≥ 50 % atómico que comprende al menos una sección tubular X (200, 201) con al menos por zonas una densidad relativa RDx y al menos una sección tubular Y (300) con al menos por zonas una densidad relativa RDy, en el que al menos una sección tubular X (200, 201) presenta al menos por zonas un diámetro exterior mayor que al menos por zonas una sección tubular Y (300),

caracterizado por que $\frac{RDy - RDx}{RDy} \geq 0,001$.

2. Blanco tubular de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que al menos una sección tubular X (200, 201) presenta al menos por zonas un diámetro exterior ADx y al menos una sección tubular Y (300) presenta al menos por zonas un diámetro exterior ADy, en el que $\frac{ADx - ADy}{ADx} \geq 0,01$.

3. Blanco tubular de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que $\frac{ADx - ADy}{ADx} \leq 0,3$.

4. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los extremos de tubo están diseñados al menos por zonas como secciones tubulares X (200, 201) y al menos una sección tubular Y (300) está dispuesta entremedias, que se extiende en dirección axial a lo largo de una zona más larga que la suma de la extensión axial de las secciones tubulares X (200, 201).

5. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos entre una sección tubular X (200, 201) y una sección tubular Y (300) está dispuesta una sección Z (400, 401), cambiando el diámetro exterior en la sección Z (400, 401) de ADx a ADy.

6. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una sección tubular X (200, 201) está realizada de forma cónica.

7. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está producido mediante pulvimetalurgia.

8. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una sección tubular X (200, 201) presenta una estructura de poros finas y uniforme, ascendiendo el diámetro de poro medio de 10 nm a 10 μ m.

9. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que éste se compone de un material del grupo molibdeno, aleación de molibdeno, wolframio, aleación de wolframio, cromo y aleación de cromo.

10. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que todas las secciones tubulares X (200, 201) y todas las secciones tubulares Y (300) presentan la misma composición de material.

11. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está realizado en una sola pieza.

12. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una sección tubular Y (300) presenta una densidad relativa del 99 al 100 %.

13. Blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una sección tubular X (200, 201) presenta al menos por zonas a lo largo de una longitud en dirección axial de 50 mm una densidad relativa media RDxm y al menos una sección tubular Y (300) al menos por zonas a lo largo de una longitud en dirección axial de 50 mm una densidad relativa media RDym, con $\frac{RDym - RDxm}{RDym} \geq 0,001$.

14. Blanco tubular de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que al menos una relación del grupo $\frac{RDy - RDx}{RDy}$ y $\frac{RDym - RDxm}{RDym} \geq 0,01$.

15. Blanco tubular de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que al menos una relación del grupo

$$\frac{RDy - RDx}{RDy} \text{ y } \frac{RDym - RDxm}{RDym} \leq 0,2.$$

5 16. Uso de un blanco tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la producción de una capa funcional de una célula solar de película fina o de una estructura de TFT.

17. Procedimiento para la producción de un blanco tubular (100) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

- 10 - producir una pieza en verde mediante compresión de un polvo con una presión de compresión p, con $100 \text{ MPa} < p < 400 \text{ MPa}$;
- producir una pieza bruta tubular mediante sinterización sin presión o soportada por presión a 0,4 a 0,9 de temperatura homóloga;
- 15 - conformar la pieza bruta tubular en una zona, que en el blanco tubular acabado (100) corresponde a la sección tubular Y (300), de tal manera que al menos por zonas el grado de conformación es mayor que al menos por zonas en una zona, que en el blanco tubular acabado (100) corresponde a la sección tubular X (200, 201);
- opcionalmente procesar mecánicamente.

20 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que la pieza bruta tubular en una zona, que en el blanco tubular acabado (100) corresponde la sección tubular Y (300) se conforma al menos por zonas en $|\phi| \geq 0,03$ mayor que al menos por zonas en una zona, que en el blanco tubular acabado (100) corresponde a la sección tubular X (200, 201).

25 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, caracterizado por que la pieza bruta tubular presenta una densidad relativa RDr, con $RDr 0,8 \leq RDr \leq 0,995$.

30 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado por que la pieza en verde se produce mediante prensado isostático en frío, presentando la pieza en verde una forma, seleccionada del grupo tubo, cilindro, tubo con diámetro exterior mayor por zonas y cilindro con diámetro exterior mayor por zonas.

35 21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado por que la sección tubular X no está conformada al menos por zonas.

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 21, caracterizado por que la pieza bruta tubular se conforma al menos mediante un procedimiento del grupo forjado, prensado por extrusión e impresión por rodillos.

40 23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 22, caracterizado por que se produce mediante procesamiento mecánico de la pieza bruta tubular conformada un blanco tubular (100) y éste se une opcionalmente con un tubo de soporte.

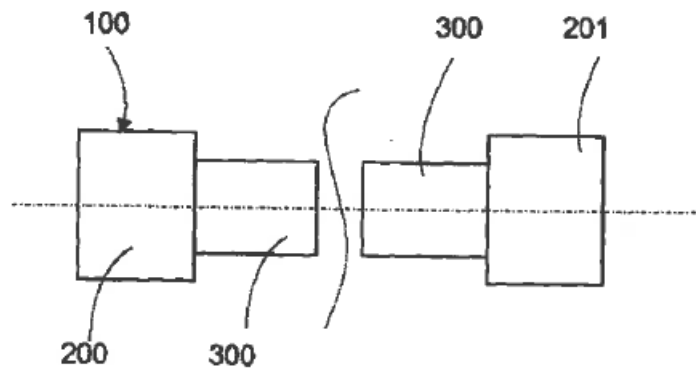


Fig. 1

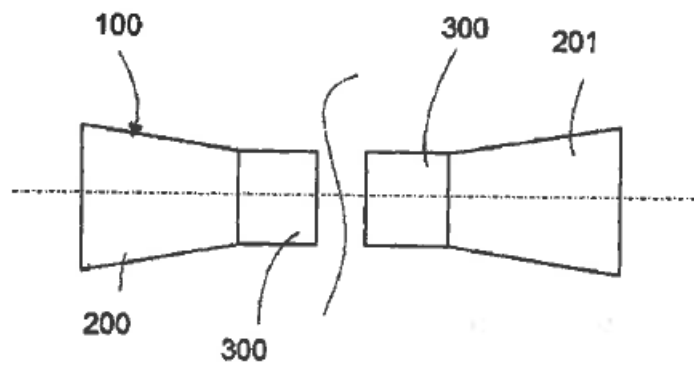


Fig. 2

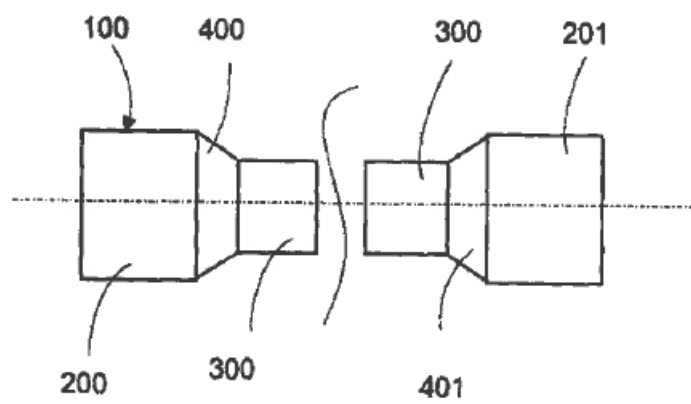


Fig. 3

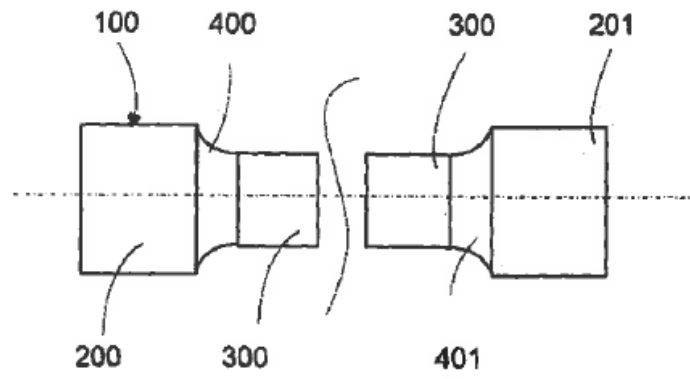


Fig. 4