

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 844**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/04** (2006.01)

**C23C 14/22** (2006.01)

**B01J 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2004 PCT/GB2004/004255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2005 WO05035820**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2004 E 04768789 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 1670966**

54 Título: **Método de deposición por vapor**

30 Prioridad:

**09.10.2003 GB 0323671**

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

**03.02.2017**

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON (100.0%)  
Highfield  
Southampton S017 1BJ, GB**

72 Inventor/es:

**GUERIN, SAMUEL y  
HAYDEN, BRIAN ELLIOTT**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 599 844 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

Método de deposición por vapor

5 La presente invención se refiere a un método novedoso de deposición por vapor que puede usarse para depositar mezclas de materiales en cantidades progresivamente variables sobre un sustrato y que puede usarse para varias finalidades, lo que es de especial valor en la química combinatoria.

10 La base de la química combinatoria es formar grandes colecciones de moléculas en una única etapa de procesamiento, en lugar de sintetizar compuestos individualmente, como fue tradicional hasta el momento, e identificar los componentes más prometedores mediante filtrado de alto rendimiento de los compuestos en las colecciones. Aunque se usó originalmente principalmente en la empresa farmacéutica, ha encontrado desde entonces un uso más amplio a lo largo de las industrias químicas, y se ha extendido a la síntesis de materiales inorgánicos. Mediante la aplicación de la presente invención, es posible aplicar las técnicas de la química combinatoria a la preparación de aleaciones metálicas y materiales inorgánicos mediante deposición por vapor.

15 La química combinatoria, tal como se aplica a la presente invención, requiere la deposición de materiales en cantidades relativas que varían progresivamente en al menos una dirección a lo largo de un sustrato. El documento US6.045.671 divulga un método para conseguir esto en el que una máscara o máscaras se mueve o mueven directamente enfrente del sustrato entre una fuente (del material depositado por vapor) y el sustrato, de modo que exponga posiciones sobre el sustrato a cantidades crecientes de material en proporción al tiempo que estas posiciones se disponen en la línea directa de visión de la fuente. Necesariamente, dicha disposición puede usarse solamente con una única fuente cada vez. En consecuencia, si este proceso ha de usarse para producir una mezcla de materiales, como es necesario para la química combinatoria, el sustrato recubierto ha de someterse a un  
20 segundo paso usando una segunda fuente, y a continuación el material depositado ha de mezclarse en alguna forma sin perturbar las concentraciones relativas de los materiales en diferentes posiciones sobre el sustrato. De acuerdo con el documento US6.045.671, esto se realiza mediante el calentamiento de los materiales depositados. Sin embargo, en la práctica, puede estar limitada la efectividad del calentamiento como método de mezcla, y no puede usarse en absoluto con materiales sensibles al calor. El documento US2.676.114 divulga un método de producción de recubrimientos graduales con una máscara próxima a diferentes fuentes.

25 Hay en química combinatoria, por lo tanto, una necesidad de un método para la deposición simultánea de dos o más materiales en cantidades uniformemente variables, variando las cantidades de acuerdo con una plantilla predispuesta de acuerdo con la localización sobre el sustrato.

35 Se ha descubierto ahora que esto puede conseguirse sin el uso de una máscara móvil, mediante el posicionamiento cuidadoso de una máscara entre fuente y objetivo. Un beneficio adicional del método inventivo es que puede usarse para otras finalidades distintas a la química combinatoria en donde se requiere un grosor progresivamente variable de uno o más materiales sobre un sustrato.

40 De ese modo, la presente invención consiste en un proceso de deposición por vapor, en el que se vaporiza un material desde una fuente y se deposita sobre un sustrato, estando parcialmente interrumpida la trayectoria del material vaporizado desde la fuente al sustrato por una máscara, siendo tal el posicionamiento de la máscara en un plano paralelo al plano definido por el sustrato que el material se deposita sobre el sustrato en un grosor que se  
45 incrementa sustancialmente de modo continuo en una dirección a lo largo del sustrato.

50 La fuente debería ser de tamaño finito. Como se usa en el presente documento, "tamaño finito" se define como cualquier fuente que no sea una fuente única puntual. Se prefiere que el tamaño de la fuente y el tamaño del sustrato sean de aproximadamente el mismo orden de magnitud.

55 En donde se define un plano adicional por los centros de la fuente y el sustrato y la intersección de un borde de la máscara, la máscara se posiciona de tal manera que su intersección con ese plano adicional se sitúa dentro de los límites definidos por la intersección de la superficie de la fuente con el plano adicional y las líneas en las que ese plano adicional unen cada borde de la fuente con el borde opuesto del sustrato.

60 Preferentemente, la máscara se posiciona más próxima a la fuente que al sustrato, pero en cualquier caso suficientemente alejada del sustrato para producir un intervalo de tasas de deposición a través de la muestra sin movimiento de la máscara durante la deposición. Esto contrasta fuertemente con el método del documento US6.045.671, en donde la máscara se posiciona inmediatamente próxima al sustrato, y debe moverse durante la deposición.

65 Hay dos o más fuentes, tal como se ha definido anteriormente, depositando material sobre un único sustrato, estando asociada cada fuente con una máscara posicionada tal como se ha definido anteriormente y preferentemente más próxima a la fuente que al sustrato.

De acuerdo con la presente invención, el proceso de química combinatoria se obtiene mediante el posicionamiento de la máscara tal como se define en la reivindicación 1.

5 De acuerdo con la presente invención, donde hay una única máscara para una fuente dada, el grosor del material depositado variará a lo largo de una dimensión del sustrato. Sin embargo, si se desea, proporcionando una segunda máscara para una segunda fuente, adecuadamente localizada, puede provocarse que el grosor varíe a lo largo de dos dimensiones del sustrato.

10 Aunque la máscara no se mueve en el transcurso del proceso de la presente invención, es preferentemente móvil de modo que, con el uso de diferentes fuentes y/o sustratos, pueda moverse a la posición apropiada para producir el gradiente requerido.

15 Mediante el posicionamiento apropiado de la máscara, tal como se describe con mayor detalle en el presente documento a continuación, previamente al inicio de la deposición, es posible, de acuerdo con la presente invención, predefinir el gradiente del crecimiento de la cuña de material depositado, desde simplemente lineal a cualquier otra configuración deseada. Esto permite considerablemente más flexibilidad y sutileza de la mezcla de materiales, lo que es una ventaja importante cuando se usa en química combinatoria. Como resultado, pueden mezclarse materiales fácil y fiablemente a lo largo de un amplio intervalo de proporciones.

20 La máscara puede ser de cualquier forma adecuada, siempre que pueda "ocultar" una parte de la fuente desde el sustrato. Puede ser una abertura en una cubierta localizada entre la fuente y el sustrato. Donde hay varias fuentes y correspondientemente varias máscaras, esta puede ser la opción más conveniente.

25 La fuente, sustrato, material depositado por vapor y aparatos de deposición por vapor son todos convencionales y bien conocidos por los expertos en la materia, y por ello no se describirán en detalle en el presente documento. Los aparatos adecuados se diseñan normalmente para la deposición de semiconductores compuestos, de metales sobre sustrato de silicio, en fabricación de semiconductores.

30 El proceso de la presente invención puede aplicarse a muchos materiales, ejemplos de los cuales incluyen: aleaciones metálicas (binarias, ternarias, cuaternarias, etc.), óxidos mezclados, óxidos dopados, nitruros mezclados, etc.

35 El proceso tendrá lugar normalmente en una cámara de vacío, como es convencional. Donde hay varias fuentes y un único sustrato, las fuentes se disponen preferentemente aproximadamente equidistantes al eje a través del centro del sustrato. El método puede aplicarse también a una fuente posicionada a lo largo del eje central normal al sustrato. Pueden usarse al mismo tiempo tan pocas como 1 o 2 y tantas como hasta 6 u 8 fuentes.

La invención se ilustra adicionalmente por los dibujos adjuntos, en los que:

40 la Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un sistema de deposición por vapor físico de tres fuentes para la deposición simultánea de materiales sobre un sustrato;

45 la Figura 2 muestra con más detalle un diagrama esquemático de una de las fuentes descentradas de la Figura 1; y

la Figura 3 muestra un trazado del grosor contra la posición de dos muestras preparadas usando una única fuente, tal como se describe con más detalle en el presente documento a continuación.

50 En relación a los dibujos, por conveniencia de descripción, la palabra "abertura" se usa para indicar cualquier espacio adyacente a la máscara que no esté interrumpido por la máscara y que por ello permita el paso libre del material a ser depositado desde la fuente al sustrato, tanto si el espacio está rodeado por la máscara como si no.

55 La provisión de las máscaras 5 que tienen aberturas 2 permite una deposición gradual ("en cuña") de cada uno de los materiales a través de la muestra 1. La característica del gradiente del crecimiento en cuña se determina por la posición de la máscara 5 con respecto a la muestra 1 y la fuente 3 o 4. Mediante el método de crecimiento en cuña de varias fuentes 4 simultáneamente se permite la deposición de una película delgada de composición variable en función de la posición a través de la muestra. Aunque se representa en la Figura 1 la deposición en planos, las fuentes pueden combinarse fuera de plano y pueden conseguirse composiciones mezcladas de un gran número de elementos. Esta metodología es ideal para alto rendimiento o metodologías combinatorias de crecimiento de  
60 materiales.

65 Para establecer las condiciones requeridas para un crecimiento óptimo en cuña, se ha simulado la deposición para un cierto número de geometrías. Las simulaciones se han llevado a cabo para una fuente proporcionando un flujo constante a través de su cara, y esto puede modificarse para incluir variaciones a través de la cara de la fuente en los casos de, por ejemplo, fuentes de haces electrónicos localmente calentados. La simulación se lleva a cabo en dos dimensiones, dado que esto proporciona un detalle suficiente en una primera aproximación para predecir el

crecimiento en cuña. La Figura 2 muestra la disposición geométrica detallada, longitudes definidas y posiciones de una fuente 4 típica “fuera de eje”. Obsérvese que pueden conseguirse efectos similares con una fuente 3 sobre el eje. Obsérvese que el origen respecto al que se referencian las distancias (0, 0) se define como el centro de la cara de la muestra.

5

A Tamaño de la muestra

$A_1$  y  $A_2$  Los puntos de los extremos de la muestra.

10

B Desviación de la máscara con respecto al eje central de la fuente. La máscara se muestra en la posición  $B_{\min}$ .

C Tamaño de fuente (tal como se define por la región finita desde la que emana el material de la fuente).

15

$C_1$  y  $C_2$  Los puntos de los extremos del tamaño de la fuente.

D Desviación de la fuente con respecto a la muestra

E Distancia de fuente a máscara

20

F Distancia de máscara a muestra

Pueden definirse cuatro puntos de interés por la posición de la máscara en x con respecto al flujo proyectado de la fuente. Corresponden a la intersección de la máscara con la línea de visión de los extremos de la fuente y muestra (líneas  $A_1, C_1, A_2, C_2$ ). Estos cuatro puntos se han definido como  $B_{\min}$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  y  $B_{\max}$ . La posición de la máscara que corresponde a estas posiciones puede calcularse geoméricamente.

25

$B_{\min}$  se define como el punto en el que la máscara corta la línea  $A_2C_2$ , y su posición en x con respecto al centro de la fuente viene dada por:

30

$$B_{\min} = \frac{1}{2} \left[ \frac{(A - 2D)E + CF}{(E + F)} \right]$$

$B_{\max}$  se define como el punto en el que la máscara corta la línea  $A_1C_1$ , y su posición en x con respecto al centro de la fuente viene dada por:

35

$$B_{\max} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{(A + 2D)E + CF}{(E + F)} \right]$$

$B_1$  se define como el punto en el que la máscara corta la línea  $A_1C_2$ , y su posición en x con respecto al centro de la fuente viene dado por:

40

$$B_1 = -\frac{1}{2} \left[ \frac{(A + 2D)E - CF}{(E + F)} \right]$$

$B_2$  se define como el punto en el que la máscara corta la línea  $A_2C_1$ , y su posición en x con respecto al centro de la fuente viene dado por:

45

$$B_2 = -\frac{1}{2} \left[ \frac{(2D - A)E + CF}{(E + F)} \right]$$

Puede identificarse un punto de interés adicional y se etiqueta H, y se define como la intersección de las dos líneas de flujo de la fuente  $A_1C_2$  y  $A_2C_1$ . Las coordenadas del punto H ( $H_x, H_y$ ) con respecto al punto de origen (siendo el punto de origen el centro de la cara de la muestra 0,0) vienen dadas por:

50

$$H_x = \frac{AD}{A + C}$$

$$H_y = \frac{(E + F)A}{A + C}$$

55 El crecimiento en cuña de varias calidades se consigue mediante el uso de una máscara que corta la trayectoria directa entre la fuente y el sustrato, es decir, el cuadrilátero definido por  $A_1, A_2, C_2, C_1$  en una proyección en 2D. Las

simulaciones muestran que el triángulo definido por H, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> da la región en la que el corte de la máscara del flujo de la fuente dará lugar a gradientes lineales a través de toda la muestra. Por una máscara que corta el flujo en todas las otras posiciones dentro de la región definida por H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, se obtiene un crecimiento incompleto o no en cuña. En resumen:

5 Para  $F > H_y$ ,  $B_{\min} > B_1 > B_2 > B_{\max}$ . Si:

$B > B_{\min}$	Película uniforme (perfil natural de fuente no obstruida)
$B_{\min} > B > B_1$	Gradiente parcial a través de la muestra (meseta + gradiente)
$B_1 > B > B_2$	Gradiente lineal a través de toda la muestra
$B_2 > B < B_{\max}$	Gradiente parcial a través de la muestra (gradiente + no deposición)
$B_{\max} > B$	No deposición

Para  $F < H_y$ ,  $B_{\min} > B_2 > B_1 > B_{\max}$  Si:

$B > B_{\min}$	Película uniforme (perfil natural de fuente no obstruido)
$B_{\min} > B > B_2$	Gradiente parcial a través de la muestra (meseta + gradiente)
$B_2 > B > B_1$	Gradiente parcial a través de la muestra (meseta + gradiente + no deposición)
$B_1 > B > B_{\max}$	Gradiente parcial a través de la muestra (gradiente + no deposición)
$B_{\max} > B$	No deposición

10 Por ello, de acuerdo con la presente invención, siempre que la máscara se posicione correctamente al comienzo, y esto puede conseguirse fácilmente siguiendo las guías anteriores, se obtiene una distribución de material en gradiente sin mover la máscara y en el transcurso del proceso de deposición.

15 La Tabla 1 muestra los resultados de una simulación para una geometría de crecimiento específica, calculando los perfiles de deposición esperados para la máscara móvil a través de todo el intervalo del flujo de la fuente a la muestra. Los valores fijos (en milímetros) usados fueron A = 22, C = 20, D = 162, E = 150 y F = 350. Esto da  $B_{\min} = -38,3$ ,  $B_1 = -44,9$ ,  $B_2 = -52,3$  y  $B_{\max} = -58,9$ .

20 El "Flujo máximo" se define como el porcentaje máximo de material de fuente depositado sobre la muestra con respecto a la cantidad de material que se habría depositado si no se hubiera usado máscara.

El "Flujo mínimo" se define como el porcentaje mínimo de material depositado sobre la muestra con respecto a la cantidad de material que se habría depositado si no se hubiera usado máscara.

25 El "Gradiente normalizado" corresponde a la diferencia de porcentaje entre las cantidades máximas y mínimas depositadas a través de la muestra. Obsérvese que la deposición (la forma en la que se deposita este gradiente normalizado) no siempre tiene lugar en un gradiente continuo (etiquetado gradiente lineal) a través de la muestra.

30 **Tabla 1**

<b>B / mm</b>	<b>Flujo máx. / %</b>	<b>Flujo mín. / %</b>	<b>Gradiente normalizado / %</b>	<b>Perfil predicho</b>
-59	0	0	0-0	No depósito
-58	5,86	0	0-100	No depósito + gradiente
-57	12,69	0	0-100	No depósito + gradiente
-56	19,51	0	0-100	No depósito + gradiente
-55	26,32	0	0-100	No depósito + gradiente
-54	34,08	0	0-100	No depósito + gradiente
-53	40,86	0	0-100	Gradiente lineal
-52	47,63	4,00	8,4-100	Gradiente lineal
-51	54,39	11,00	20,22-100	Gradiente lineal
-50	61,13	17,98	29,42-100	Gradiente lineal
-49	67,87	24,96	36,77-100	Gradiente lineal
-48	74,59	31,92	42,80-100	Gradiente lineal
-47	82,26	38,87	47,26-100	Gradiente lineal
-46	88,96	45,82	51,51-100	Gradiente lineal
-45	95,64	53,74	56,19-100	Gradiente lineal

## ES 2 599 844 T3

-44	97,77	60,66	62,05-100	Gradiente lineal
-43	98,18	67,57	68,82-100	Meseta + gradiente
-42	98,59	74,47	75,53-100	Meseta + gradiente
-41	99,00	81,3	82,18-100	Meseta + gradiente
-40	99,41	88,24	88,76-100	Meseta + gradiente
-39	99,70	95,10	95,38-100	Meseta + gradiente
-38	100,00	97,55	97,55-100	Perfil natural de la fuente

La Figura 3 muestra los resultados de simulaciones, y datos experimentales correspondientes, para la deposición de oro sobre un sustrato de SiN. La fuente fue una celda Knudsen con dimensiones C = 20 mm, A = 26 mm, E = 350 mm, F = 150 mm y D = 162 mm. B se varió para los 2 ejemplos entre B = -51,8 mm para la muestra 9 y B = -45 mm para la muestra 12.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso de química combinatoria en el que se vaporiza material desde cada una de al menos dos fuentes (3, 4) y se deposita sobre un único sustrato (1), en el que:

5 el trayecto del material vaporizado desde cada fuente (3, 4) al sustrato (1) está parcialmente interrumpido por una máscara (5) asociada, en donde hay una única máscara (5) para una fuente (3, 4) dada; el posicionamiento de la máscara (5) en un plano paralelo al plano definido por el sustrato (1) es tal que el material se deposita sobre el sustrato (1) en un grosor que se incrementa sustancialmente de manera continua en una dirección a lo largo del sustrato (1);  
 10 un plano adicional está definido por el centro de la fuente (3, 4) asociado a esa máscara (5) y el centro del sustrato (1), y que interseca un borde de la máscara (5);  
 el borde de la máscara (5) que interseca el plano adicional está dentro de un área del plano adicional definido por  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $C_2$  y  $C_1$ , en donde el área definida por  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $C_2$  y  $C_1$  es la región dentro del área cuadrilátera del plano adicional definido por los puntos de los extremos del sustrato que caen dentro del plano adicional ( $A_1$ ,  $A_2$ ) y los puntos de los extremos de la fuente que caen dentro del plano adicional ( $C_1$ ,  $C_2$ ) que está a una distancia perpendicular mayor que  $H_y$  desde el plano definido por el sustrato (1), en donde  $H_y$  viene dado por:

$$H_y = \frac{(E+F)A}{A+C}$$

20 en la que:

E es la distancia de fuente a máscara, estando definida dicha distancia como la distancia perpendicular desde la fuente (3, 4) al plano que contiene la máscara (5);

25 F es la distancia de máscara a sustrato, estando dicha distancia definida como la distancia perpendicular desde el plano que contiene la máscara (5) al plano definido por el sustrato (1);

A es el tamaño del sustrato, estando dicho tamaño del sustrato definido como la separación entre los puntos de los extremos del sustrato que caen dentro del plano adicional ( $A_1$ ,  $A_2$ ); y

30 C es el tamaño de la fuente, estando dicho tamaño de la fuente definido como la separación entre los puntos de los extremos de la fuente que caen dentro del plano adicional ( $C_1$ ,  $C_2$ );  
 y en donde cada máscara (5) es móvil pero no se mueve en el transcurso del proceso de deposición.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el borde de la máscara (5) que interseca al plano adicional está dentro del área triangular del plano adicional definida por los puntos de los extremos de la fuente que caen dentro del plano adicional ( $C_1$ ,  $C_2$ ) y un punto H que cae dentro del plano adicional, en donde el punto H tiene las coordenadas  $H_x$ ,  $H_y$  con respecto al centro de la cara del sustrato (0, 0) dentro del plano adicional, siendo definido el eje x por la intersección de la cara del sustrato con el plano adicional y siendo el eje y perpendicular al mismo y dentro del plano adicional, y en donde  $H_y$  es tal como se ha definido en la reivindicación 1 y  $H_x$  viene dado por:

$$H_x = \frac{AD}{A+C}$$

40 en la que:

45 A y C son tal como se ha definido en la reivindicación 1; y

D es la desviación de la fuente (3, 4) con respecto al sustrato (1), estando dicha desviación definida como la distancia entre el eje y y el eje paralelo que contiene el centro de la fuente (3, 4).

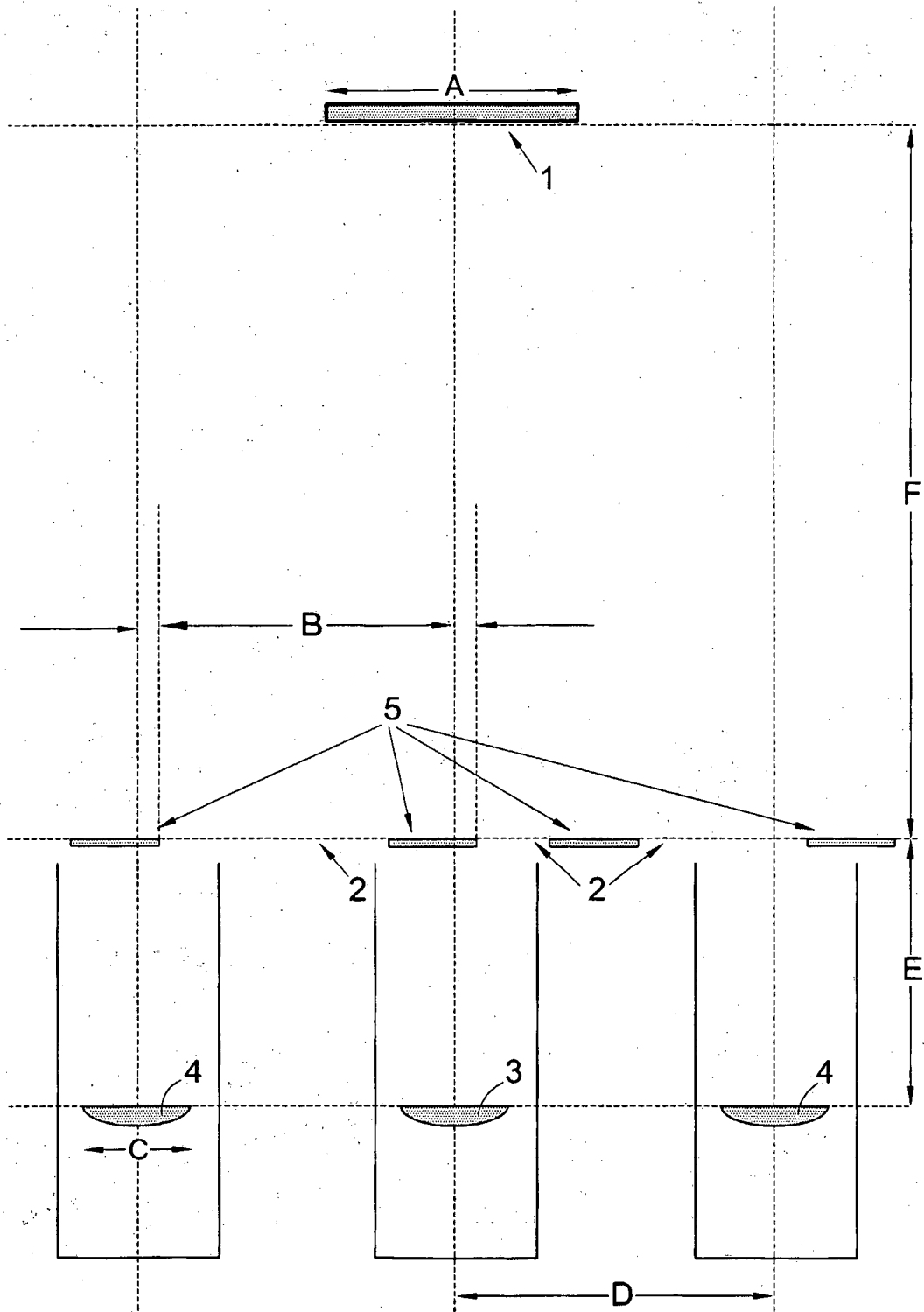


Fig.1



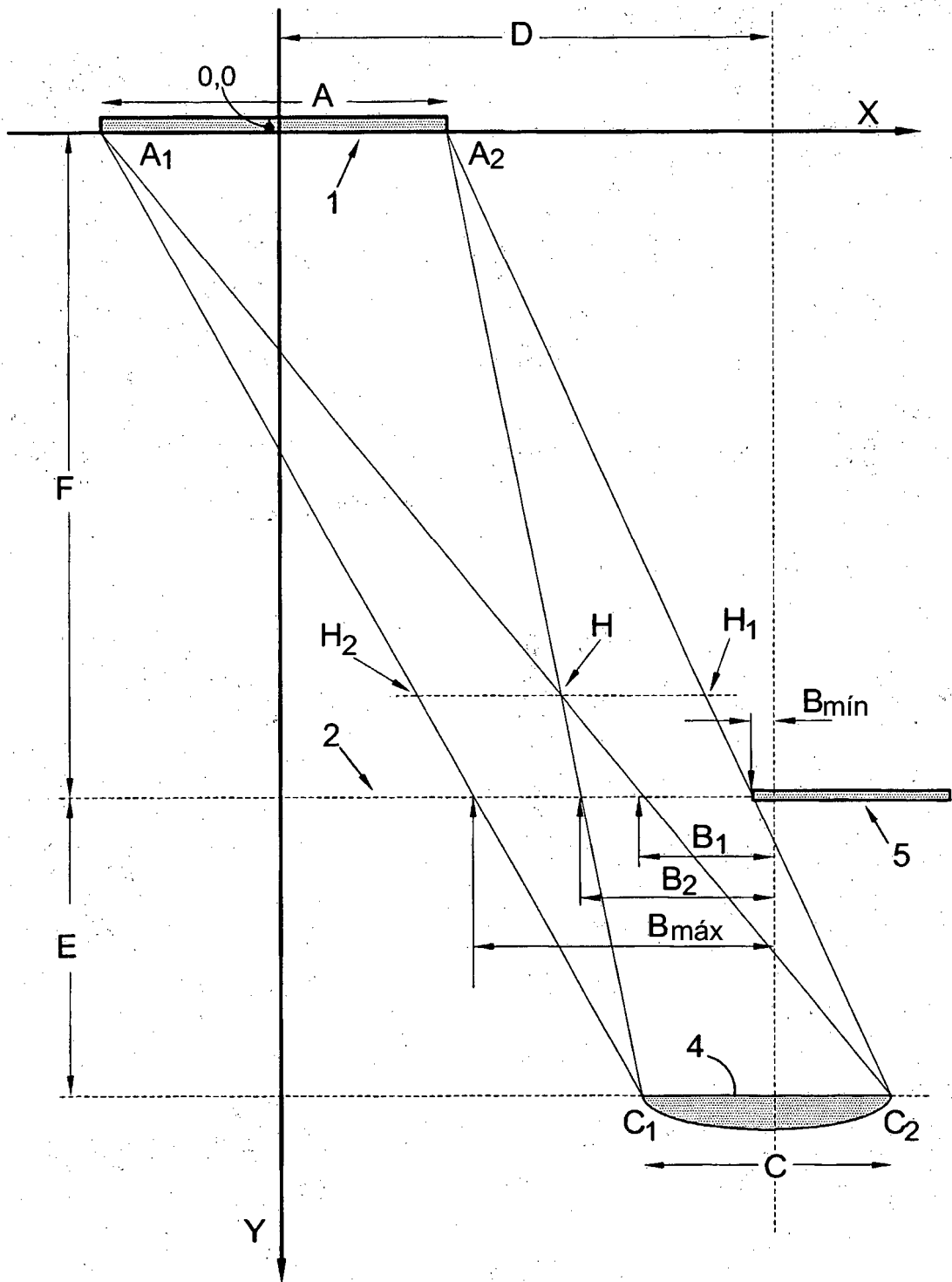


Fig.2

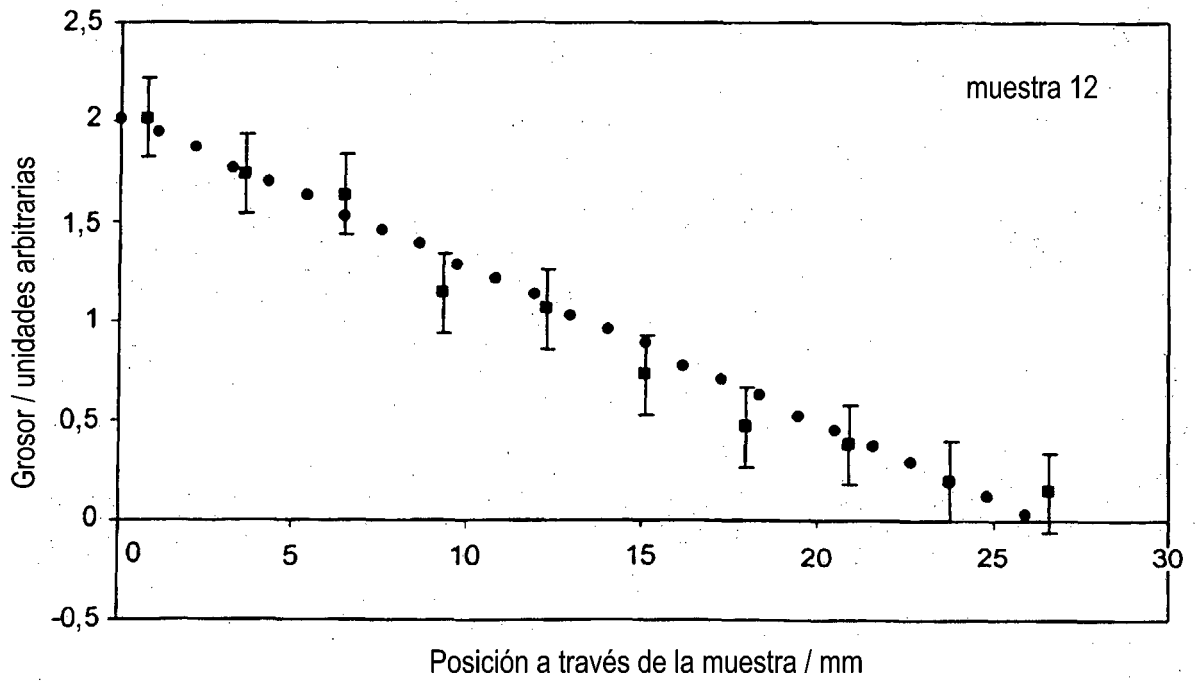
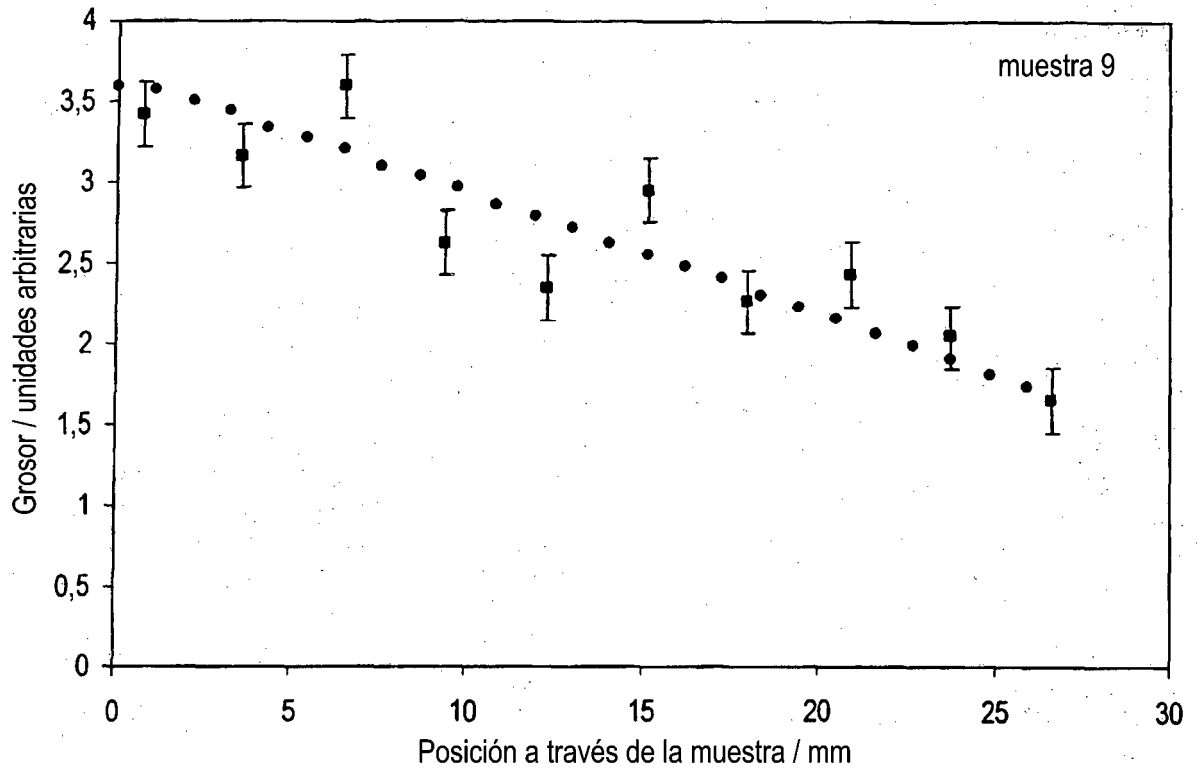


Fig.3