



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 673 272

61 Int. Cl.:

C23C 14/35 (2006.01) H01J 37/34 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)

12

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 01.06.2011 PCT/US2011/000982

(87) Fecha y número de publicación internacional: 22.03.2012 WO12036718

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 01.06.2011 E 11726528 (0)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.04.2018 EP 2616566

(54) Título: Método mejorado de copulverización catódica de aleaciones y compuestos que usan una disposición catódica C-MAG doble y aparato correspondiente

(30) Prioridad:

17.09.2010 US 923389

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.06.2018

(73) Titular/es:

GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%) Atrium Business Park, Extimus Building, 19, rue du Puits Romain 8070 Bertrange, LU y GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)

(72) Inventor/es:

DIETRICH, ANTON; O'CONNOR, KEVIN y BLACKER, RICHARD

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

### **DESCRIPCIÓN**

Método mejorado de copulverización catódica de aleaciones y compuestos que usan una disposición catódica C-MAG doble y aparato correspondiente

#### Antecedentes de la invención

Las películas preparadas a partir de aleaciones y compuestos que incluyen varios componentes tendrán en ocasiones propiedades deseables. Estas propiedades pueden conducir a una durabilidad mecánica y/o química mejorada de la pila de capas depositada. Desafortunadamente, en algunos casos, la fabricación de las dianas de pulverización catódica individuales que se pueden usar en la fabricación a gran escala para la producción de películas de la composición apropiada puede ser un desafío técnico, e incluso tener un coste prohibitivo.

La copulverización catódica es un método conocido que puede sortear estos problemas mediante la pulverización catódica de dos dianas de forma simultánea durante la deposición de película. Sin embargo, en ciertos casos, los métodos convencionales pueden producir una capa significativamente graduada con composiciones que varían en gran medida de la parte inferior a la parte superior de la capa, en lugar de una mezcla verdadera o considerable de los dos materiales. Para mejorar eso, se requeriría una mayor distancia de diana a sustrato. Sin embargo, esto requeriría una cámara de deposición diseñada especialmente y puede conducir a una película más porosa debido a la mayor distancia de diana a sustrato.

El documento de Patente WO 92/01081 describe un método y un aparato para depositar películas homogéneas delgadas mediante pulverización catódica reactiva de diana doble, en el que la composición y la calidad del revestimiento pulverizado catódicamente se puede ajustar o influir mediante diferentes potenciales de cátodo provistos a cada diana así como la posición giratoria de los imanes, la velocidad de rotación de cada diana y, por supuesto, los materiales de base de las dianas.

Sin embargo, se ha de observar que existe la necesidad en la técnica de un método y/o aparato mejorados para la pulverización catódica de aleaciones y/o compuestos que sean el resultado de una mezcla verdadera de materiales.

#### Breve sumario de la invención

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un método para preparar un artículo revestido que comprende una película soportada por un sustrato, comprendiendo el método: tener una primera y una segunda dianas de pulverización catódica cilíndricas giratorias, comprendiendo la primera diana de pulverización catódica un primer material de pulverización catódica y comprendiendo la segunda diana de pulverización catódica un segundo material de pulverización catódica, y pulverizar catódicamente la primera y la segunda dianas de pulverización catódica, y en el que al menos una barra de imán de la segunda diana de pulverización catódica se orienta de un modo tal que durante la pulverización catódica de la segunda diana el segundo material de pulverización catódica de la segunda diana se pulveriza catódicamente sobre la primera diana, y durante la pulverización catódica de la primera diana el primer material de pulverización catódica de la primera diana y el segundo material de pulverización catódica que se pulverizó catódicamente sobre la primera diana desde la segunda diana se deposita por pulverización catódica sobre un sustrato para formar la película. El sustrato puede ser un sustrato de vidrio en ciertas realizaciones a modo de ejemplo.

La película depositada por pulverización catódica puede ser básicamente transparente, puede ser dieléctrica o conductora, y puede ser parte de un revestimiento de baja E para una ventana, o puede ser una película de óxido conductor transparente (TCO) en ciertos casos a modo de ejemplo.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se proporciona un aparato de pulverización catódica para depositar por pulverización catódica una película sobre un sustrato, comprendiendo el aparato: una primera y una segunda dianas de pulverización catódica adyacentes sin ninguna otra diana de pulverización catódica entre la primera y la segunda dianas de pulverización catódica, en el que al menos un imán de la segunda diana de pulverización catódica se orienta de un modo tal que durante la pulverización catódica de la segunda diana el segundo material de pulverización catódica de la segunda diana se pulverice hacia la primera diana, y durante la pulverización catódica de la primera diana el primer material de pulverización catódica de la primera diana y el segundo material de pulverización catódica que se pulverizó sobre la primera diana desde la segunda diana se pulvericen hacia el sustrato para formar la película; y en el que una zona de erosión de plasma de la primera diana se orienta de un modo tal que esté de cara generalmente a una primera dirección que es básicamente normal al sustrato, y una zona de erosión de plasma de la segunda diana se oriente para que esté de cara generalmente a una segunda dirección que está básicamente hacia la primera diana y forme un ángulo de aproximadamente 70-170 grados desde la primera dirección.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de un aparato de pulverización catódica que

2

10

15

20

25

5

30

35

45

55

50

60

65

contiene dianas de pulverización catódica C-MAG dobles de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención.

La Figura 2 es una vista esquemática en sección transversal de un aparato de pulverización catódica que contiene dianas de pulverización catódica C-MAG dobles de acuerdo con otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, e incluye un escudo opcional y puertos de entrada de gas opcionales.

#### Descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo de la invención

5

25

30

35

40

55

60

65

10 El uso de la pulverización catódica con el fin de depositar revestimientos sobre sustratos se conoce en la técnica. Por ejemplo, y sin limitación, véanse los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.403.458; 5.317.006; 5.527.439; 5.591.314; 5.262.032; y 5.284.564. En resumen, el revestimiento por pulverización catódica es un proceso de tipo descarga eléctrica que se lleva a cabo en una cámara de vacío en presencia de al menos un gas (por ejemplo, argón y/o oxígeno gaseoso). Por lo general, un aparato de pulverización catódica incluye una cámara 15 de vacío, una fuente de energía, un ánodo, y una o más dianas de cátodo (véase 1 y 2 en las figuras) que incluyen el material que se usa para crear un revestimiento sobre un sustrato adyacente (por ejemplo, un sustrato de vidrio o un sustrato de otro material). La diana de pulverización catódica (1, 2) puede incluir un tubo giratorio exterior que encierra un montaje de barra (5, 6) de imán que incluye un tubo de soporte de barra de imán interior asociado (3, 4). Más específicamente, en ciertas disposiciones conocidas, las una o más barras de imán del montaje de barra (5, 6) 20 de imán están sujetas a la parte inferior del tubo de soporte básicamente a lo largo de la longitud completa del tubo de soporte. En ciertos casos a modo de ejemplo, la barra de imán también puede incluir el tubo de soporte. Aunque las "barras" 5, 6 de imán se usan en numerosas realizaciones de la presente invención, la presente invención no está limitada de ese modo y en su lugar se pueden usar otros tipos de imanes (distintos de "barras") en los montajes 5, 6 de imán de las dianas.

Cuando se aplica un potencial eléctrico a la diana catódica (1, 2), el gas forma un plasma que bombardea la diana de pulverización catódica, haciendo de ese modo que las partículas del material de pulverización catódica de la diana abandonen la superficie exterior de la diana. Estas partículas caen sobre el sustrato (por ejemplo, sustrato de vidrio) para formar un revestimiento sobre el mismo. El tubo exterior de la diana gira por lo general alrededor de los imanes estacionarios que están soportados por el tubo de soporte interior de un modo tal que las partículas se "pulvericen catódicamente" de forma básicamente uniforme desde básicamente la periferia completa del tubo diana a medida que gira pasada la barra o barras de imán fijas.

La copulverización catódica de materiales es una alternativa a la aleación compleja de materiales metálicos en una diana de pulverización catódica individual. Las dianas de pulverización catódica de magnetrón cilíndrico giratorio C-MAG doble pueden conseguir la copulverización catódica de materiales, por ejemplo, mediante el uso de dos dianas de pulverización catódica situadas en proximidad relativa entre sí en el aparato (por ejemplo, dentro de una cámara común del aparato de pulverización catódica). Los dos tubos diana pueden girar a través del plasma, que está básicamente confinado por los montajes de imán estacionarios situados en el interior de los tubos diana. Se pueden usar dos suministros de energía operados de forma independiente junto con un aparato C-MAG doble para la copulverización catódica. La proporción de materiales requerida se puede ajustar aplicando diferentes niveles de energía a los cátodos, y aplicando el apantallamiento apropiado.

La copulverización catódica convencional que usa dianas de pulverización catódica adyacentes alineadas de la misma forma para pulverizar catódicamente hacia abajo sobre el sustrato puede dar como resultado una capa significativamente graduada con una composición que varía en gran medida desde la parte inferior a la parte superior de la capa, en lugar de una mezcla verdadera o sustancial. Se ha descubierto sorprendentemente que los cátodos C-MAG dobles y las disposiciones catódicas existentes se pueden modificar para producir una capa o capas depositadas por pulverización catódica muy mejoradas que comprenden una mejor y/o más uniforme mezcla de los diferentes componentes.

Mediante la modificación de la posición de al menos una de las barras de imán (por ejemplo, 6) en al menos una de las dianas de pulverización catódica giratorias, se puede formar una película 40 que comprende un material o materiales de las dos dianas (1 y 2) que es una mezcla más uniforme de la composición. Más particularmente, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporcionan al menos dos dianas (1, 2) de pulverización catódica giratorias en un aparato C-MAG doble. La barra o barras 6 de imán en la segunda diana 2 se pueden mover desde su posición convencional a una posición que forma un ángulo (por ejemplo, dirigida hacia la primera diana; por ejemplo, véanse las Figuras 1 y 2) moviendo de ese modo la zona 10 de erosión de plasma sobre la segunda diana, por ejemplo, a una ubicación sobre el lado de la segunda diana que básicamente está de cara a o se dirige hacia o cerca de la primera diana 1. De ese modo, se puede disponer la segunda diana 2 para pulverizar catódicamente una parte sustancial (por ejemplo, al menos aproximadamente un 20 %, más preferentemente al menos aproximadamente un 30 %, incluso más preferentemente al menos un 40 %, incluso más preferentemente al menos un 50 %, y posiblemente al menos aproximadamente un 60 %) del material diana 8 que se pulveriza catódicamente a partir de la misma en y/o sobre la primera diana 1, en lugar de directamente sobre el sustrato 30. A medida que gira la primera diana 1, se acumulará el material diana 8 de la segunda diana 2 (por ejemplo, de forma básicamente uniforme o de otro modo) sobre la primera diana 1, junto con el propio material diana 7 de la primera

# ES 2 673 272 T3

diana. Se ha de observar que cualquiera de la primera o la segunda dianas puede ser la diana modificada en diferentes realizaciones a modo de ejemplo, y en algunas realizaciones adicionales, se pueden modificar las dos dianas. Algunos materiales 7 de pulverización catódica a modo de ejemplo de la primera diana incluyen materiales tales como uno o más de cinc, estaño, silicio, titanio, circonio, níquel, cromo, y similares. Algunos materiales de pulverización catódica a modo de ejemplo de la segunda diana 8 incluyen materiales tales como uno o más de cinc, estaño, silicio, titanio, circonio, níquel, cromo, y similares. Por ejemplo, un primer ejemplo sería que el material de pulverización catódica de la primera diana que comprenda cinc, y que el material de pulverización catódica de la segunda diana que comprenda estaño. Otro ejemplo sería que el material de pulverización catódica de la primera diana comprenda silicio, y que el material de pulverización catódica de la segunda diana comprenda uno o más de circonio, aluminio, o similar. Otro ejemplo sería que el material de pulverización catódica de la primera diana comprenda uno o más de silicio y circonio, y que el material de pulverización catódica de la segunda diana comprenda circonio. Estos materiales diana se proporcionan con fines de ejemplo. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la primera diana, ahora revestida tanto con su material diana original como con el material diana pulverizado catódicamente sobre la misma desde la segunda diana, depositará catódicamente a su vez los materiales diana de las dos dianas sobre un sustrato (por ejemplo, un sustrato de vidrio) para formar una película depositada por pulverización catódica delgada que comprende una mezcla básicamente uniforme de al menos dos materiales diferentes. Por lo tanto, los materiales diana mezclados pulverizados catódicamente desde la primera diana formarán una película 40 mezclada más exhaustivamente que se depositan sobre el sustrato de vidrio.

10

15

50

55

60

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la invención, una primera diana 1 que comprende materiales diana 7, 8 de una primera y una segunda dianas pulverizará catódicamente una película 40 mixta de forma básicamente uniforme sobre un sustrato 30. Esto es sorprendentemente ventajoso debido a que puede reducir la necesidad de una diana premezclada cara, y el sistema de diana C-MAG doble actual se puede modificar (en ciertas realizaciones a modo de ejemplo moviendo la posición de una de las barras de imán) sin ninguna necesidad significativa de cambiar significativamente muchas otras condiciones o aspectos de las dianas. Además, la película formada a partir de copulverización catódica tendrá de este modo una composición básicamente uniforme en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, debido a que los materiales diana formarán una película que comprende una mezcla distribuida más uniformemente de los materiales diana a partir de las dos dianas.

Otra ventaja a modo de ejemplo es que la proporción de los materiales diana en la composición de la película se puede alterar simplemente cambiando la posición de una o más de las barras de imán en ciertas realizaciones a modo de ejemplo. Mediante el cambio de la posición de al menos una de las barras de imán en una diana, su zona de erosión de plasma se puede mover, y por ejemplo la segunda diana se puede dirigir para pulverizar catódicamente directa o indirectamente hacia y/o sobre la primera diana. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo al menos una segunda y una tercera dianas de pulverización catódica pueden tener sus posiciones de la barra o barras de imán modificadas de un modo tal que se pulverice catódicamente el material a partir de las mismas sobre la primera diana.

Se aplican diferentes intensidades de campo magnético a cada una de las dianas respectivamente. El uso de un campo magnético más fuerte sobre la segunda diana 2 (modificada) puede restringir la zona 10 de erosión de plasma de la segunda diana 2 a una región más estrecha, evitando de ese modo pérdidas de material excesivas en las paredes de la cámara de pulverización catódica o sobre el sustrato directamente. Esta disposición también puede permitir una distancia más corta entre las dos dianas 1 y 2. Esto puede reducir la cantidad de material 8 de la segunda diana 2 que se pulveriza catódicamente directamente sobre el sustrato 30, y por lo tanto puede aumentar la cantidad de material de la segunda diana 2 que se pulveriza catódicamente sobre el primer agente 1 antes de pulverizarse catódicamente desde la primera diana sobre el sustrato 30 directa o indirectamente.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que a través de la rotación o movimiento de al menos una de las barras de imán (por ejemplo, 6) de al menos una de las dianas, se puede alterar una diana para depositar una parte sustancial (por ejemplo, al menos aproximadamente un 20 %, más preferentemente al menos aproximadamente un 30 %, incluso más preferentemente al menos aproximadamente un 40 %, incluso más preferentemente al menos aproximadamente un 50 %, y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 60 %) de su material diana en y/o sobre la primera diana en lugar de directamente sobre el sustrato. A continuación, la primera diana con materiales de las dos dianas sobre la misma, puede depositar por pulverización catódica los materiales sobre el sustrato de vidrio para formar una película, revestimiento, o capa con una composición básicamente uniforme. Las descripciones anteriores de realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención se aplican a las realizaciones tanto de la Figura 1 como de la Figura 2. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la primera y la segunda dianas 1 y 2 de pulverización catódica giratorias son adyacentes entre sí, de un modo tal que no se proporciona ninguna otra diana de pulverización catódica entre las mismas. Los materiales de la diana o dianas se pueden depositar por pulverización catódica directa o indirectamente sobre el sustrato 30 para formar la película 40, de un modo tal que puede haber otra capa o capas sobre el sustrato 30 bajo la película

La Figura 1 muestra una primera realización a modo de ejemplo de la presente invención. En esta realización, la proporción en la película 40 depositada por pulverización catódica resultante del material diana de la primera diana 1 (material diana 7) con respecto al material de la segunda diana 2 (material diana 8) puede ser elevada, si se desea.

# ES 2 673 272 T3

La película 40 puede ser básicamente transparente, y puede ser dieléctrica o conductora en diferentes realizaciones a modo de ejemplo. Más específicamente, la Figura 1 se refiere a una realización en la que puede ser deseable que haya más del material 7 que del material 8 en la película 40 que se está formando sobre el sustrato 30 (por ejemplo, sustrato de vidrio). Se ha descubierto que moviendo la barra o barras de imán y/o el montaje 6 de barra de imán en la segunda diana 2, la zona 10 de erosión de plasma de la segunda diana 2 se puede mover de un modo tal que esté de cara a o se dirija básicamente hacia la primera diana 1 como se muestra la Figura 1. En lugar de dirigirse la zona 10 de erosión de plasma hacia el sustrato 30, se dirige por lo general hacia la diana 1 como se muestra en la Figura 1. En particular, la zona 10 de erosión de plasma de la segunda diana, desde la que se pulveriza catódicamente el material diana de la segunda diana 2, se dirige de modo que cuando se pulverice catódicamente el material a partir de la misma una parte sustancial de este se dirija hacia y/o sobre la primera diana 1. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se puede dirigir al menos parcialmente hacia un lado superior o superior/derecho de la diana 1 que está más lejos del sustrato como se muestra en la Figura 1. Alternativamente, se puede dirigir hacia otras partes de la primera diana 1 tal como el lado superior/izquierdo de la diana 1 o el lado derecho o izquierdo de la diana 1. Mediante el movimiento de la barra de imán o el montaje 6 de barra de imán de modo que forme un ángulo en una dirección generalmente hacia la primera diana 1 como se muestra en la Figura 1, con el fin de hacer que la zona 10 de erosión de plasma y el flujo 12 se dirijan hacia el lado de la diana 1 que está básicamente opuesto al sustrato, el flujo 12 tomará una ruta indirecta hacia la diana 1, y una menor parte del flujo 12 lo hará hacia la diana 1. Por lo tanto, una realización tal como esta será ventajosa cuando se desea que la concentración de material diana 7 sea alta, debido a que menos material diana 8 de la segunda diana (a través del flujo 12) lo hará sobre la diana 1 y de ese modo en la película 40 sobre el sustrato 30. Se puede instalar un escudo 50 opcional bajo la diana 2 con el fin de proteger el sustrato 30 de la contaminación al captar al menos cierta cantidad de material diana 8 que puede caer hacia el sustrato directamente desde la segunda diana 2. En esta y otras realizaciones de la presente invención, el experto habitual en la materia reconocerá que aunque una parte sustancial del material diana 8 de la segunda diana 8 se abrirá paso sobre el sustrato 30 indirectamente por medio de la primera diana 1, cierta cantidad del material diana 8 de la segunda diana 2 puede abrirse paso directamente sobre el sustrato 30 en la película 40 sin unirse primero a la primera diana 1. Se muestra que los montajes 5 y 6 de barra de imán de la Figura 1 tienen cada uno tres barras de imán básicamente paralelas soportadas por un miembro de soporte (las barras de imán se prolongan hacia el interior y el exterior de la página en la Figura 1); sin embargo, la presente invención no está limitada de ese modo y se puede proporcionar cualquier número adecuado de barras de imán en cada diana 1, 2 en diferentes realizaciones de la presente invención.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

De ese modo, la Figura 1 representa una situación en la que, en lugar de depositar la totalidad de los materiales diana 7, 8 simultáneamente sobre un sustrato 30 directamente a partir de ambas dianas 1, 2, cierta cantidad del material diana 8 de la segunda diana 2 se deposita sobre el lado posterior de la primera diana giratoria 1. De ese modo, el primer material diana 7 sobre la primera diana 1 está contaminado y/o aleado con el material 8 de la segunda diana 2. A medida que los materiales 7 y 8 que se depositan sobre la primera diana 1 alcanzan la zona 9 de erosión de plasma de la primera diana 1, que se dirige hacia y/o está de cara al sustrato 30, se deposita por pulverización catódica una película 40 que comprende los dos materiales sobre el sustrato 30. Se ha descubierto sorprendentemente que esto proporciona una mezcla mejorada de los dos materiales 7 y 8 en la película 40 en comparación con el caso convencional en el que todos los materiales de las respectivas dianas se depositan directamente sobre el sustrato.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, por ejemplo, cuando se desea que la proporción deseada del material 7 con respecto al material 8 en la película final 40 sea alta, la posición de la barra o barras de imán 6 de la diana 2 puede formar un ángulo básicamente obtuso con la posición de la barra o barras de imán 5 de la diana 1. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la barra de imán 5 puede hacerse estar de cara básicamente al sustrato 30, mientras que la barra o barras de imán 6 se hacen estar de cara básicamente a la diana 1 como se muestra en las Figuras 1-2. Si se prolongara un eje desde los lados de la barra de imán 6 que intersecte un eje que se prolonga desde los lados de la barra de imán 5, formaría un ángulo que es mayor de 90 grados. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la zona 9 de erosión de plasma de la primera diana está de cara básicamente al sustrato 30, mientras que la zona 10 de erosión de plasma de la segunda diana 2 está de cara básicamente a la primera diana 1.

Por referencia a la Figura 1, por ejemplo, cuando se ven las dianas en vista de sección transversal como se muestra en la Figura 1, las barras de imán de las dianas se orientan de un modo tal que la zona 9 de erosión de plasma de la primera diana (cuando el material se pulveriza catódicamente a partir de la misma) se pueden disponer para que estén de cara a una primera dirección que está básicamente hacia el sustrato 30, o hacia el sustrato más/menos aproximadamente 20 grados, más preferentemente hacia el sustrato 30 más/menos aproximadamente 10 grados; y la zona 10 de erosión de plasma de la segunda diana 2 se puede disponer para que esté de cara a una dirección que forma un ángulo de aproximadamente 70-170 grados, más preferente de aproximadamente 90-150 grados, y lo más preferentemente de aproximadamente 90-140 grados, desde la primera dirección. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se puede instalar una barra o placa 50 de apantallamiento opcional por debajo de la diana 2 para captar al menos cierta cantidad del material diana 8 de la diana 2 que cae hacia el sustrato antes de hacerlo a la diana 1.

65 La disposición es particularmente ventajosa debido a que se puede obtener simplemente por rotación de la disposición magnética (el montaje 6 de barra magnética) de la diana 2, que básicamente confina la zona 10 de

erosión de plasma a una posición que expulsa el material generalmente hacia la primera diana 1. El montaje 6 de barra de imán de la diana modificada se puede girar a cualquier lugar desde justo antes o a aproximadamente 180 grados, dependiendo de la proporción de materiales diana deseada en la película. En la realización de la Figura 1, la barra de imán 6 puede estar originalmente en una posición similar a la que se representa para la barra de imán 5, y se puede hacer girar en sentido horario desde aproximadamente 70-170 grados, más preferente desde aproximadamente 90-150 grados, y lo más preferentemente desde aproximadamente 90-140 grados, con el fin de llegar a la disposición que se representa en la Figura 1 en ciertas realizaciones a modo de ejemplo. Cuando se hace girar la barra de imán de tal forma, se puede conseguir que la película 40 tenga una mayor proporción del material diana 7 con respecto al material diana 8 en su composición final. La disposición que se muestra en la Figura 1 es particularmente ventajosa en realizaciones a modo de ejemplo en las que la proporción deseada del material 7 (de la diana 1) con respecto al material 8 en la película 40 es elevada, dado que permite el ajuste de las proporciones no solo mediante diferencias de energía, sino también mediante el ajuste de la posición de la zona 10 de erosión sobre la segunda diana 2. La disposición que se muestra en la Figura 1 es posible en las cámaras de pulverización catódica C-MAG dobles existentes en las que los tubos están juntos relativamente cerca.

15

20

25

30

55

10

Por lo tanto, en la Figura 1, se puede observar que mediante el ajuste de la posición de la barra de imán 6 con respecto a la barra de imán 5, se puede cambiar una diana C-MAG doble convencional con dianas giratorias en el montaje de pulverización catódica doble de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. El ángulo entre la barra o barras de imán 5 y la barra o barras de imán 6 se puede ajustar basándose tanto en la ubicación deseada de la zona 10 de erosión de plasma, como en la proporción deseada del material 7 con respecto al material 8 en la película 40.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, el flujo 11 (que incluirá los materiales diana 7 y 8 que caen hacia el sustrato 30) tendrá básicamente la misma proporción del material 7 con respecto al material 8 que en la película 40 depositada por pulverización catódica.

La Figura 2 es una vista esquemática en sección transversal de otra realización a modo de ejemplo. Los numerales de referencia de la Figura 2 representan partes similares a las que se han descrito anteriormente con respecto a la Figura 1. La disposición que se muestra en la Figura 2 se puede usar, por ejemplo, cuando se desea una proporción inferior o más regular de material 7 con respecto al material 8 en la película 40. Más particularmente, cuando es deseable que una cantidad mas igual o más del material diana 8 (en comparación con el material diana 7) termine en la película final, se puede usar, por ejemplo, la disposición que se representa en la Figura 2.

La Figura 2 muestra una deposición más directa del material diana 8 (a través del flujo 12) desde la segunda diana 2 35 sobre la primera diana 1. En la realización de la Figura 2, las barras de imán de las dianas se orientan de un modo tal que la zona 9 de erosión de plasma de la primera diana (cuando el material se pulveriza catódicamente a partir de la misma) se disponga para estar de cara a la primera dirección que es básicamente hacia el sustrato 30 (la primera directamente es básicamente perpendicular al sustrato); y la zona 10 de erosión de plasma de la segunda diana 2 se disponga para estar de cara a una dirección que forma un ángulo de aproximadamente 90 grados desde la primera 40 dirección. Debido a que la orientación de la barra de imán 6 es básicamente perpendicular (perpendicular más/menos aproximadamente diez grados) a la orientación de la barra de imán 5 en la realización de la Figura 2, y la zona 10 de erosión de plasma y el flujo 12 desde la diana 2 se dirigen básicamente directamente hacia la diana 1, esto da como resultado mayor cantidad de flujo 12 y de ese modo que lo haga más material diana 8 desde la diana 2 sobre la diana 1. Por lo tanto, la concentración del material diana 8 en la diana 1 será mayor de lo que sería si la 45 zona de erosión de plasma no se dirigiera a la diana 1. De nuevo, se puede instalar una barra o placa 50 de apantallamiento para bloquear que al menos cierta cantidad del material 8 de la segunda diana caiga desde la segunda diana 2 directamente sobre el sustrato 30. La realización de la Figura 2 puede dar como resultado que se deposite más cantidad de material 8 sobre el sustrato 30 de vidrio en comparación con la figura que se muestra en la Figura 1 y, de ese modo, una menor proporción del material 7 con respecto al material 8 en la película 40 en 50 comparación con la realización de la Figura 1.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo tales como las de la Figura 2, particularmente cuando la proporción deseada del material 7 con respecto al material 8 en el revestimiento final sea menor, la orientación de la barra de imán 6 de la diana 2 es básicamente perpendicular a la orientación de la barra de imán 5 de la diana 1. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la barra de imán 5 se puede hacer que esté de cara al sustrato, mientras que la barra de imán 6 es básicamente perpendicular y se hace estar de cara a la diana 1.

Se ha descubierto que situar las barras de imán 5 y 6 sobre cátodos existentes como se discute en el presente documento y como se muestra en las Figuras 1-2 proporciona una descarga de plasma básicamente estable sobre los dos tubos cuando se opera incluso desde una fuente de energía CA individual. Sin embargo, no se requiere una fuente de energía CA individual. En su lugar, se pueden usar dos fuentes de energía. La presente invención puede ser aplicable a pulverización catódica CA que es preferente, o a pulverización catódica CC en realizaciones alternativas.

Por referencia a las Figuras 1-2, se usan diferentes intensidades de campo magnético para la diana 1 frente a la diana 2. El uso de un campo más fuerte en la diana 2 puede restringir la zona 10 de erosión de plasma a una región

más estrecha (en comparación con la de la zona 9) y puede evitar de ese modo pérdidas de material excesivas en las paredes de la cámara. Esto permite una distancia más corta entre la diana 1 y la diana 2 ya que el plasma se puede acoplar con mayor fuerza a la diana 2/tubo 4 en el caso de un campo magnético fuerte en el interior de la diana 2/tubo 4.

5

Los métodos que se describen en el presente documento se pueden aplicar a aleaciones en las que los dos materiales diana son metales conductores o semiconductores, así como a situaciones en las que una o ambas de las dianas ya están hechas de aleaciones, para formar compuestos ternarios, o compuestos que contienen más de dos elementos.

10

15

55

60

65

Por ejemplo, y sin limitación, para formar una aleación de níquel cromo titanio en forma de una película 40 (que puede estar o no estar oxidada), se puede usar un material diana 8 de aleación de níquel cromo en el tubo 3 para la primera diana giratoria, y se puede usar un material diana 8 de titanio en el tubo 4 para la segunda diana giratoria. Otro ejemplo podría incluir plata dotada con pequeñas cantidades de titanio, níquel, y/o circonio para mejorar la durabilidad y la estabilidad. Estos materiales se proporcionan únicamente con fines de ejemplo, y no se considera que sean limitantes en modo alguno. El material o materiales diana 7, 8 pueden ser metales u óxidos metálicos en diferentes realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención.

Las disposiciones que se describen en las Figuras 1 y 2 pueden usarse o no usarse en un proceso reactivo de pulverización catódica para formar nitruros y/u óxidos de múltiples compuestos. En un proceso reactivo de 20 pulverización catódica, se puede introducir un gas reactivo (por ejemplo, oxígeno y/o nitrógeno) por encima o por debajo de los tubos diana, en cualquiera o la totalidad de los puertos de entrada de gas 21, 22, y/o 23, posiblemente junto con un gas inerte tal como argón, que puede permitir el control de la composición de la película 40 resultante con mayor precisión. En el proceso reactivo convencional con descarga de plasma de ambos tubos dirigidos 25 solamente hacia el sustrato, el gas reactivo se consume básicamente por completo en el espacio estrecho entre los tubos y el sustrato. El hecho de que el gas se alimente a través de la parte superior o la parte inferior puede tener solo un pequeño efecto en la estabilidad general. En un proceso reactivo normal, se puede observar un efecto de "histéresis", que implica una transición rápida y autopotenciada entre una superficie diana que está completamente cubierta por productos de reacción a altas presiones de gas reactivo, y una situación en la que la erosión es lo 30 suficientemente fuerte para mantener la diana limpia (metálica) de compuestos reactivos a bajas presiones de gas reactivo. Por lo tanto, las películas obtenidas pueden ser ricas en el material diana (metálico), o contener gas reactivo en exceso. Esto hace que sea muy difícil obtener películas estequiométricas en un proceso completamente reactivo (por ejemplo, pulverización catódica de óxido de estaño con una diana de estaño metálico).

Se ha descubierto que alejar el plasma y, de ese modo, la zona de reacción de la diana 2, de la zona de reacción de la diana 1 como se describe en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención (véanse las Figuras 1-2) permite la creación de un gradiente de gas reactivo más pronunciado entre la parte superior de la cámara de descarga y la zona de sustrato real. Además, la velocidad de reacción para diferentes materiales con nitrógeno u oxígeno es diferente y de ese modo la transición sobre la superficie de la diana 1 sucede a una presión de gas reactivo diferente que la transición en la diana 2. Esto conduce a una transición global más gradual, que se puede controlar además mediante la proporción y el método mediante el que se alimenta el gas a los puertos de entrada de gas de la parte superior (21 y 22) y la parte inferior (23), así como mediante la proporción de energía entre los dos tubos/dianas.

Otra realización a modo de ejemplo de la presente invención implica alimentar el gas reactivo (por ejemplo, oxígeno y/o nitrógeno) principalmente a través de los puertos de entrada superiores 21 y/o 22. Esto conduce a que se deposite una capa cerámica de material 8 sobre la superficie/tubo exterior 13 de la diana 1. De ese modo, la descarga desde la diana 1 hacia el sustrato 30 sería muy similar a una diana que estuviera hecha originalmente con material cerámico. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, este método se podría usar para depositar películas 40 de óxido conductor (por ejemplo, ITO o ZnO dopado con Al) o, alternativamente, películas 40 dieléctricas.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los dos materiales diana 7, 8 pueden estar hechos de una aleación metálica. Por ejemplo y sin limitación, la aleación metálica puede comprender indio estaño o cinc aluminio. La diana 2 de pulverización catódica, con suficiente gas reactivo desde los puertos de entrada de gas superiores 21 y/o 22 hacia la diana 1, puede crear una capa de óxido sobre el tubo/superficie exterior 13 de la diana 1, que a continuación se depositaría en el sustrato 30 como si proviniera de una diana de óxido cerámico. En este caso, el puerto de entrada de gas/alimentación inferior 23 se puede usar para equilibrar el oxígeno remanente como se hace generalmente en el caso de dianas cerámicas con pequeños flujos de oxígeno. La deposición de conductores transparentes se realiza por lo general usando dianas cerámicas caras, dado que la deposición a partir de dianas metálicas es muy inestable y difícil de controlar. De ese modo, por lo tanto, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, el método de deposición puede combinar las ventajas de coste de las dianas metálicas con la estabilidad de proceso que se observa en las dianas cerámicas. Sin embargo, tanto las dianas como los materiales diana también pueden seguir siendo metálicos, reaccionando el oxígeno con los materiales diana solo después de que se hayan liberado de la diana, en otras realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención.

# ES 2 673 272 T3

La película 40 que se forma en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención puede comprender los materiales diana 7 y 8 en una proporción de aproximadamente 99:1 a 50:50 (con 50:50 siendo 1:1) en ciertos ejemplos de la presente invención. En otras realizaciones a modo de ejemplo, la película 40 puede comprender una proporción del material diana 7 con respecto al material diana 8 de aproximadamente 75:25 a 25:75, incluyendo todos los subintervalos entre los mismos. La película puede comprender además oxígeno y/o nitrógeno en ciertas realizaciones a modo de ejemplo. Sin embargo, la presente invención no se limita de ese modo, y se puede obtener cualquier proporción de materiales diana deseada. Además, se pueden usar más de dos materiales diana y más de dos dianas, en cualquier proporción deseada, en otras realizaciones a modo de ejemplo.

Aunque la invención se ha descrito con respecto a lo que en la actualidad se considera que es la realización más práctica y preferente, se ha de entender que la presente invención no se ha de limitar a la realización desvelada, sino que por el contrario se pretenden cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

15

### REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un artículo revestido que comprende una película soportada por un sustrato, comprendiendo el método:

5

tener una primera y una segunda dianas de pulverización catódica cilíndricas giratorias, comprendiendo la primera diana de pulverización catódica un primer material de pulverización catódica y comprendiendo la segunda diana de pulverización catódica un segundo material de pulverización catódica,

10

pulverizar catódicamente la primera y la segunda dianas de pulverización catódica, y en donde al menos una barra de imán de la segunda diana de pulverización catódica se orienta de un modo tal que durante la pulverización catódica de la segunda diana se pulverice catódicamente el segundo material de pulverización catódica desde la segunda diana sobre la primera diana, y durante la pulverización catódica de la primera diana se deposite por pulverización catódica el primer material de pulverización catódica de la primera diana y el segundo material de pulverización catódica que se pulverizó sobre la primera diana desde la segunda diana sobre un sustrato para formar la película, caracterizado por que se proporciona una primera intensidad de campo magnético para la primera diana y se proporciona una segunda intensidad de campo magnético para la segunda diana, y en donde la segunda intensidad de campo magnético es mayor que la primera intensidad de campo magnético.

15

20 2. El método de la reivindicación 1, que comprende pulverizar catódicamente la primera y la segunda dianas de pulverización catódica cuando la primera y la segunda dianas de pulverización catódica están situadas adyacentes entre sí en una cámara de pulverización catódica de un modo tal que no se sitúe ninguna otra diana de pulverización catódica entre la primera y la segunda dianas de pulverización catódica.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende pulverizar catódicamente la segunda diana de un modo tal que 25 una parte sustancial del segundo material de pulverización catódica que se pulveriza catódicamente desde la segunda diana se pulverice catódicamente sobre la primera diana.

30

4. El método de la reivindicación 1, que comprende pulverizar catódicamente la segunda diana de un modo tal que al menos un 30 % del segundo material de pulverización catódica que se pulveriza catódicamente desde la segunda diana se pulverice catódicamente sobre la primera diana.

5. El método de la reivindicación 1, que comprende pulverizar catódicamente la segunda diana de un modo tal que al menos un 40 % del segundo material de pulverización catódica que se pulveriza catódicamente desde la segunda diana se pulverice catódicamente sobre la primera diana.

35

40

6. El método de la reivindicación 1, que comprende además orientar los imanes de la primera y la segunda dianas de un modo tal que una zona de erosión de plasma de la primera diana esté orientada generalmente para estar de cara a una primera dirección que está hacia el sustrato, y una zona de erosión de plasma de la segunda diana esté orientada generalmente para estar de cara a una segunda dirección que forma un ángulo de 70-170 grados desde la primera dirección.

45

7. El método de la reivindicación 1, que comprende además orientar los imanes de la primera y la segunda dianas de un modo tal que una zona de erosión de plasma de la primera diana esté orientada generalmente para estar de cara a una primera dirección que está hacia el sustrato, y una zona de erosión de plasma de la segunda diana esté orientada generalmente para estar de cara a una segunda dirección que forma un ángulo de 90-150 grados desde la primera dirección.

8. El método de la reivindicación 1, que comprende además orientar un montaie de barra de imán de la primera 50 diana y un montaje de barra de imán de la segunda diana de un modo tal que sean perpendiculares entre sí.

9. El método de la reivindicación 1, en el que una zona de erosión de plasma de la segunda diana está de cara a la primera diana y una zona de erosión de plasma de la primera diana está de cara al sustrato.

55

10. El método de la reivindicación 1, que comprende además alimentar un gas reactivo que comprende oxígeno principalmente desde un puerto de entrada de gas superior de una cámara de pulverización catódica en la que están situadas las dianas, y en el que la pulverización catódica del segundo material de pulverización catódica desde la segunda diana sobre la primera diana forma una capa cerámica que comprende el segundo material de pulverización catódica sobre la primera diana.

60

11. El método de la reivindicación 1, en el que la película comprende cantidades iguales del primer y el segundo materiales diana.

65

12. El método de la reivindicación 1, en el que la película delgada comprende más del primer material diana que del segundo material diana.



