

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 348**

51 Int. Cl.:

**H01J 37/34** (2006.01)

**C23C 14/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015** E 15202311 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020** EP 3184663

54 Título: **Diana de pulverización catódica basada en óxido de circonio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.10.2020**

73 Titular/es:

**MATERION ADVANCED MATERIALS GERMANY  
GMBH (100.0%)  
Borsigstraße 10  
63755 Alzenau, DE**

72 Inventor/es:

**SIMONS, CHRISTOPH;  
HERZOG, ANDREAS;  
SCHULTHEIS, MARKUS y  
SCHOTT, ANNA**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 786 348 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

Diana de pulverización catódica basada en óxido de circonio

5 La presente invención se refiere a una diana de pulverización catódica que comprende un material de pulverización catódica basado en óxido de circonio, y a un procedimiento para preparar dicha diana de pulverización catódica.

10 Se conocen tres fases del dióxido de circonio  $ZrO_2$ : la fase monoclinica (por debajo de  $1.170\text{ }^\circ\text{C}$ ), la fase tetragonal (de  $1.170\text{ }^\circ\text{C}$  a  $2.370\text{ }^\circ\text{C}$ ) y la fase cúbica (por encima de  $2.370\text{ }^\circ\text{C}$ ). El  $ZrO_2$  monoclinico tiene una baja conductividad eléctrica, así como una baja conductividad iónica.

15 Se sabe que la conductividad iónica del  $ZrO_2$  se puede aumentar significativamente mediante la adición de dopantes apropiados, tales como óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO) y óxido de cerio (III) ( $Ce_2O_3$ ). Dado que la presencia de estos dopantes favorece la formación de las fases cúbicas o tetragonales, se conoce también al óxido de circonio dopado como óxido de circonio estabilizado.

20 Los óxidos de circonio estabilizados se utilizan en sensores de oxígeno y membranas de pilas de combustible, debido a su capacidad para permitir que los iones de oxígeno se muevan libremente a través de la estructura cristalina a altas temperaturas. Esta conductividad iónica elevada (y baja conductividad eléctrica) los convierten en uno de los materiales electrocerámicos más útiles.

Los óxidos de circonio son materiales de alto índice de refracción y baja absorción desde el intervalo del UV cercano hasta el IR medio y, por lo tanto, se utilizan para revestimientos ópticos.

25 Un procedimiento conocido de manera general para proporcionar un revestimiento sobre un sustrato es la pulverización catódica, en el que el gas de pulverización catódica (por ejemplo, argón) se ioniza para formar un plasma y, en una atmósfera de gas, los iones de gases nobles formados de esta manera se dirigen a una fuente de material (el material de pulverización catódica de la diana de pulverización catódica). Debido a los iones de alta energía, los átomos del material de pulverización catódica se expulsan y se convierten en el material de revestimiento. Las partículas expulsadas del material de pulverización catódica forman el revestimiento deseado sobre la superficie de la pieza de trabajo a revestir.

35 Los materiales conductores de electricidad se pueden someter a pulverización catódica con una fuente de corriente continua (CC), mientras que, para la pulverización catódica de materiales dieléctricos es necesario, por ejemplo, encender un plasma de alta frecuencia frente a la diana, de modo que el voltaje no caiga sobre la diana aislante. Se conoce también proporcionar revestimientos dieléctricos mediante pulverización catódica reactiva, que utiliza un material de pulverización catódica basado en un metal eléctricamente conductor y un gas reactivo, tal como el oxígeno. Sin embargo, en comparación con los procedimientos convencionales de pulverización catódica, la eficiencia del procedimiento se ve afectada negativamente y el control del procedimiento sigue siendo difícil.

40 Tal como se ha mencionado anteriormente, las dianas de pulverización catódica que se utilizarán para la pulverización catódica de CC deben tener una conductividad eléctrica suficientemente elevada. Si no se cumple este requisito, no son inherentemente adecuadas para la pulverización catódica de CC. Sin embargo, incluso si un material de pulverización catódica es eléctricamente conductor, se deben cumplir otras propiedades para conseguir un rendimiento de pulverización catódica aceptable. En particular, sería deseable que el arco eléctrico se pueda mantener lo más bajo posible durante el procedimiento de pulverización catódica. Los arcos son cortocircuitos de alta densidad eléctrica que tienen el efecto de explosiones en miniatura. La generación de arco se produce particularmente en dianas con diferentes áreas conductoras, es decir, provocadas por diferentes fases. Estas fases diferentes pueden aparecer durante la pulverización catódica reactiva de una diana metálica, a la vez que el metal y un gas reactivo generan productos no conductores sobre una superficie diana. Dichas áreas locales pueden ser aislantes y acumular una sobrecarga eléctrica que provoca un arco, dado que la sobrecarga no se descarga como en el metal puro. Cuando se producen arcos sobre la superficie de las áreas aislantes o cerca de las mismas en el material de pulverización catódica, éstos pueden provocar fusión local. Este material se expulsa y puede dañar el material que se procesa y se acumula sobre otras superficies, también sobre la superficie del sustrato.

55 La Patente EP 0852266 A1 describe una diana de pulverización catódica para proporcionar revestimientos de óxido transparentes de alto índice de refracción. El material de pulverización catódica de la diana de pulverización catódica comprende un óxido metálico de fórmula química  $MO_x$  como componente principal, en el que MO es un óxido metálico que es deficiente en oxígeno en comparación con la composición estequiométrica, y M es, como mínimo, un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Nb, Ta, Mo, W, Zr y Hf. El único material de pulverización catódica basado en óxido de circonio especificado en la Patente EP 0852266 A1 es  $ZrO_{1,995}$ , que está dopado con el 8 % en moles de  $Y_2O_3$ . Sus propiedades de pulverización catódica no fueron ensayadas.

65 La Patente US 2003/0038028 A1 describe un diana de pulverización catódica eléctricamente conductora que comprende dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) con una resistividad eléctrica de menos de  $5\text{ Ohm-cm}$ ; y, como mínimo, un agente dopante o una mezcla de agentes dopantes añadidos al  $TiO_2$  en una cantidad inferior al 5 % molar,

seleccionándose el agente o agentes dopantes entre el grupo que consiste en óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) y óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ). No se describen dianas de pulverización catódica basadas en un óxido de circonio eléctricamente conductor.

5 La Patente US 2014/0262752 A1 da a conocer procedimientos y dispositivos para producir una o más capas de bajas partículas sobre sustratos en el vacío mediante pulverización catódica de magnetrón, en el que el electrodo del magnetrón puede comprender una diana que comprende un óxido.

10 Es un objetivo de la presente invención dar a conocer una diana de pulverización catódica basada en óxido de circonio que se pueda utilizar para procedimientos de pulverización catódica de CC y se pueda operar con una baja generación de arco.

15 El objetivo se resuelve mediante una diana de pulverización catódica, que comprende un óxido de circonio como material de pulverización catódica, en el que el óxido de circonio representa, como mínimo, el 75 % en peso del material de pulverización catódica, y el óxido de circonio

20 - tiene una deficiencia de oxígeno, en comparación con el contenido de oxígeno de su forma completamente oxidada de, como mínimo, el 0,40 % en peso,

- tiene una cantidad total de elementos metálicos diferentes del circonio de menos del 3,0 % en peso, basada en las cantidades totales de elementos metálicos, incluido el circonio, y

25 - tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo, medido con radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$ , que tiene un pico P1 a 2-theta  $28,2^\circ \pm 0,2^\circ$ , un pico P2 a 2-theta  $31,4^\circ \pm 0,2^\circ$ , y un pico P3 a 2-theta  $30,2^\circ \pm 0,2^\circ$ .

30 En la presente invención, se ha observado que un material de pulverización catódica basado en óxido de circonio es suficientemente conductor para la pulverización catódica de CC y se puede pulverizar con un baja generación de arco si el óxido de circonio no solo es deficiente en oxígeno, sino que también contiene dopantes de óxido metálico (tales como el óxido de itrio, óxido de magnesio y óxido de calcio) en pequeñas cantidades o incluso está libre de estos dopantes, y muestra un pico de difracción adicional a 2-theta  $30,2^\circ \pm 0,2^\circ$  que no se observa en el óxido de circonio monoclinico.

35 Tal como se ha indicado anteriormente, el material de pulverización catódica de óxido de circonio tiene una deficiencia de oxígeno, en comparación con el contenido de oxígeno de su forma completamente oxidada de, como mínimo, el 0,40 % en peso. Preferentemente, la deficiencia de oxígeno del óxido de circonio es, como mínimo, el 0,50 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,75 % en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 0,90 % en peso o, como mínimo, el 1,00 % en peso.

40 En una realización preferente, el óxido de circonio tiene una deficiencia de oxígeno del 0,40 % en peso al 20 % en peso, más preferentemente, del 0,50 % en peso al 15 % en peso o del 0,75 % en peso al 10 % en peso, aún más preferentemente, del 0,90 % en peso al 5,00 % en peso o del 1,00 % en peso al 3,00 % en peso.

45 Tal como se ha indicado anteriormente, el óxido de circonio tiene una cantidad total de elementos metálicos diferentes del circonio, si están presentes, de menos del 3,0 % en peso, basada en las cantidades totales de elementos metálicos, incluido el circonio. En otras palabras, el circonio representa más del 97,0 % en peso de los átomos metálicos que están presentes en el óxido de circonio.

50 Preferentemente, la cantidad total de elementos metálicos diferentes del circonio en el óxido de circonio, si están presentes, es inferior al 2,0 % en peso, más preferentemente, inferior al 1,0 % en peso, aún más preferentemente, inferior al 0,5 % en peso o inferior al 0,1 % en peso, basada en la cantidad total de elementos metálicos, incluido el circonio. En otras palabras, es preferente que el circonio represente más del 98,0 % en peso, más preferentemente, más del 99,0 % en peso, aún más preferentemente, más del 99,5 % en peso o más del 99,9 % en peso de los átomos metálicos que están presentes en el óxido de circonio.

55 Preferentemente, el óxido de circonio contiene elementos distintos de circonio u oxígeno en una cantidad inferior al 2,0 % en peso, más preferentemente, inferior al 1,0 % en peso, aún más preferentemente, inferior al 0,5 % en peso o inferior al 0,1 % en peso. El óxido de circonio puede contener circonio y oxígeno, siendo el resto impurezas inevitables.

60 Los picos de difracción P1 a 2-theta  $28,2^\circ \pm 0,2^\circ$  y P2 a 2-theta  $31,4^\circ \pm 0,2^\circ$  son característicos del óxido de circonio monoclinico. Sin embargo, el material de pulverización catódica de óxido de circonio de la presente invención muestra un pico de difracción P3 adicional a 2-theta  $30,2^\circ \pm 0,2^\circ$  que no se observa en un patrón de difracción de óxido de circonio monoclinico puro. Tal como se muestra más adelante en los ejemplos, un material de pulverización catódica basado en óxido de circonio que muestra los picos de difracción P1 y P2 monoclinicos, pero no tiene un pico de difracción P3 o tiene un pico de difracción P3 de muy baja intensidad, tiene una resistividad que

es demasiado elevada para aplicaciones de pulverización catódica de CC.

Normalmente, el pico P1 es el pico de mayor intensidad, y el pico P2 es el pico de segunda intensidad más elevada en el patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio.

5 Preferentemente, la proporción de intensidad P3/P2 es, como mínimo, 0,06, más preferentemente, como mínimo, 0,07, por ejemplo, de 0,06 a 0,5, o de 0,07 a 0,3.

10 Como se demuestra más adelante en los ejemplos, se puede mejorar aún más la conductividad eléctrica del material de pulverización catódica si el tamaño promedio de cristalito, determinado mediante la ecuación de Scherrer, del material de pulverización catódica de óxido de circonio está por debajo de cierto límite. Preferentemente, el óxido de circonio tiene un tamaño promedio de cristalito, determinado aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción más intenso P1, de menos de 63 nm, más preferentemente, menos de 55 nm, aún más preferentemente, menos de 50 nm o menos de 45 nm.

15 En una realización preferente, el tamaño promedio de cristalito del óxido de circonio es de 1 nm a menos de 63 nm, más preferentemente, de 5 nm a menos de 55 nm o de 10 nm a menos de 50 nm, aún más preferentemente, de 20 nm a menos de 45 nm.

20 Normalmente, el patrón de difracción de rayos X del material de pulverización catódica de óxido de circonio muestra picos adicionales a 2-theta 24,22 +/- 0,2°, 2-theta 34,3 +/- 0,2° y 2-theta 50,2 +/- 0,2°. Al igual que los picos P1 y P2, estos picos de difracción también son característicos del óxido de circonio monoclinico.

25 Preferentemente, el óxido de circonio no comprende poros que tengan un diámetro de más de 70 µm. Más preferentemente, no hay poros que tengan un diámetro de más de 50 µm en el material de pulverización catódica de óxido de circonio.

30 Preferentemente, el óxido de circonio tiene una densidad relativa de, como mínimo, el 85 %, más preferentemente, como mínimo, el 88 % o, como mínimo, el 90 %.

35 El óxido de circonio representa, como mínimo, el 75 % en peso, preferentemente, como mínimo, el 85 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 95 % en peso o, como mínimo, el 99 % en peso del material de pulverización catódica. En una realización preferente, el material de pulverización catódica contiene circonio y oxígeno, siendo el resto impurezas inevitables.

40 Preferentemente, el material de pulverización catódica tiene una resistividad de 600 kΩ o menos, más preferentemente, 100 kΩ o menos, aún más preferentemente, 20 kΩ o menos. Por otro lado, el material de pulverización catódica de la presente invención puede tener una resistividad de, como mínimo, 0,5 kΩ o, como mínimo, 1,0 kΩ, pero aún muestra un muy buen rendimiento de pulverización catódica de CC con baja generación de arco. Por lo tanto, incluso si el material de pulverización catódica de la presente invención tiene una resistividad de, por ejemplo, desde 0,5 kΩ hasta 600 kΩ, o desde 1,0 kΩ hasta 100 kΩ, la diana de pulverización catódica de la presente invención se puede operar en condiciones de CC con una baja generación de arco.

45 El material de pulverización catódica puede tener una resistividad específica de 10 Ωcm o menos. Como alternativa, también es posible que el material de pulverización catódica tenga una resistividad específica de más de 10 Ωcm, pero aun así muestre un muy buen rendimiento de pulverización catódica con baja generación de arco.

50 El óxido de circonio puede ser una mezcla de dos o más fases cristalinas de óxido de circonio, por ejemplo, una mezcla de una fase de óxido de circonio monoclinico y una fase de óxido de circonio tetragonal, como alternativa, una mezcla de una fase de óxido de circonio monoclinico y una fase de óxido de circonio cúbico, o una mezcla de una fase monoclinica, una fase tetragonal y una fase cúbica. Si el óxido de circonio es una mezcla que comprende una fase monoclinica y una fase tetragonal (o una fase cúbica), la fase tetragonal (o fase cúbica) está presente, preferentemente, en una cantidad de, como mínimo, el 1,0 % en peso, más preferentemente, como mínimo, el 2,0 % en peso o, como mínimo, el 4,0 % en peso, por ejemplo, del 1,0 al 20 % en peso, o del 2,0 al 15 % en peso, o del 4,0 al 10,0 % en peso. La cantidad relativa de la fase tetragonal (o fase cúbica) en el óxido de circonio se puede determinar por difracción de rayos X y comparando las intensidades de pico de difracción de las fases monoclinica y tetragonal.

60 La diana de pulverización catódica puede ser una diana de pulverización catódica plana o una diana de pulverización catódica tubular. En una realización preferente, la diana de pulverización catódica es una diana de pulverización catódica tubular.

65 Normalmente, la diana de pulverización catódica comprende un tubo de soporte o una placa de soporte sobre la cual se une el material de pulverización catódica. Opcionalmente, se puede proporcionar, como mínimo, una capa de unión entre el material de pulverización catódica y el tubo o placa de soporte.

Normalmente, el tubo de soporte es un tubo metálico, como un tubo hecho de una aleación de acero (por ejemplo, un acero inoxidable). Preferentemente, el tubo de soporte está hecho de un material no magnético, preferentemente, una aleación de acero no magnético (por ejemplo, un acero inoxidable no magnético).

5 En general, los expertos en la materia conocen las capas de unión para promover la adhesión de un material de pulverización catódica al tubo o placa de soporte. Normalmente, la capa de unión es una capa metálica, tal como una capa metálica que contiene níquel (por ejemplo, que contiene, como mínimo, el 30 % en peso o, como mínimo, el 35 % en peso de níquel) o una capa metálica que contiene cobre (por ejemplo, que contiene, como mínimo, el 30 % en peso o, como mínimo, el 35 % en peso de cobre).

10 Como alternativa a la presencia de una capa de unión, la superficie externa del tubo de soporte se puede someter a una formación de rugosidad superficial, por ejemplo, por tratamiento con un medio abrasivo (tal como papel abrasivo). Al igual que una capa de unión, la rugosidad de la superficie también promueve la adhesión del material de pulverización catódica al tubo de soporte.

15 La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para preparar la diana de pulverización catódica, tal como se ha descrito anteriormente, en el que el óxido de circonio se prepara mediante pulverización térmica.

20 Los expertos en la materia conocen procedimientos de pulverización térmica para proporcionar un revestimiento sobre un sustrato y se incluyen, por ejemplo, pulverización por plasma, pulverización por detonación, pulverización con arco de alambre, pulverización con llama, pulverización con revestimiento de oxcombustible a alta velocidad (HVOF, HVOF), pulverización en caliente y pulverización en frío.

25 En una realización preferente, la pulverización térmica es una pulverización por plasma. Preferentemente, la pulverización por plasma se lleva a cabo en una atmósfera reductora. Normalmente, la atmósfera reductora comprende hidrógeno o consiste en el mismo y, opcionalmente, un gas portador inerte (tal como, como mínimo, un gas noble).

30 Preferentemente, la proporción en volumen de hidrógeno respecto al gas portador (tal como un gas noble) en la atmósfera reductora es, como mínimo, 0,36, más preferentemente, como mínimo, 0,38 o, como mínimo, 0,45. Las proporciones de volumen apropiadas de hidrógeno respecto al gas portador son, por ejemplo, de 0,36 a 1,5, más preferentemente, de 0,38 a 1,0 o de 0,45 a 1,0.

35 Como materia prima para la etapa de pulverización térmica, preferentemente, la etapa de pulverización por plasma, se puede utilizar un óxido de circonio.

El óxido de circonio que se utilizará como materia prima puede ser  $ZrO_2$ , por ejemplo, un  $ZrO_2$  que tiene una estructura cristalina monoclinica. Este  $ZrO_2$  monoclinico está disponible en el mercado. Preferentemente, el  $ZrO_2$  utilizado como materia prima para la etapa de pulverización catódica tiene una pureza de, como mínimo, el 99,0 %.

40 Como alternativa, un material de partida de óxido de circonio (por ejemplo,  $ZrO_2$  monoclinico) se somete a un pretratamiento térmico (por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 800 °C a 1.800 °C o de 1.200 °C a 1.600 °C) en una atmósfera reductora (por ejemplo, una atmósfera que contiene hidrógeno y opcionalmente un gas portador inerte, tal como un gas noble y/o nitrógeno), y el óxido de circonio pretratado se utiliza posteriormente como materia prima para la etapa de pulverización térmica.

45 El tamaño de grano promedio de la materia prima de óxido de circonio no es crítico. Puede tener un tamaño de grano promedio dentro del intervalo de, por ejemplo, 5  $\mu m$  a 200  $\mu m$ , o de 15  $\mu m$  a 150  $\mu m$ .

50 Normalmente, la materia prima se pulveriza directamente sobre el tubo de soporte o la placa de soporte, o, si está presente, sobre la capa de unión.

55 En principio, no se necesita ningún tratamiento mecánico posterior, tal como prensado o laminado, en el procedimiento de la presente invención.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un revestimiento de óxido de circonio sobre un sustrato, en el que la diana de pulverización catódica descrita anteriormente se somete a un tratamiento de pulverización catódica.

60 Preferentemente, la pulverización catódica es una pulverización catódica de CC (por ejemplo, pulverización catódica de magnetrón de CC). Sin embargo, también se pueden utilizar otros procedimientos de pulverización catódica, tales como la pulverización catódica MF. Las condiciones apropiadas para la pulverización catódica (por ejemplo, pulverización catódica de CC) son conocidas de manera común por el experto en la materia.

65 La presente invención también se refiere a la utilización de la diana de pulverización catódica descrita anteriormente

para pulverización catódica de CC.

La presente invención se describirá a continuación con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

## 5 Ejemplos

### Procedimientos de medición

#### Deficiencia de oxígeno

10 La deficiencia de oxígeno se determina mediante tratamiento térmico del óxido de circonio en el aire a 1.100 °C hasta que no se detecte un aumento adicional en el peso del óxido de circonio (es decir, no se absorba más oxígeno) debido a la oxidación. Si no se detecta más aumento de peso, el óxido de circonio está en su forma completamente oxidada.

15 La deficiencia de oxígeno OD se calcula de la siguiente manera:

$$OD = [( \text{peso de absorción de oxígeno} ) / ( \text{peso de oxígeno en la forma completamente oxidada} )] \times 100$$

20 Se conoce la estequiometría y, por lo tanto, el contenido de oxígeno de los óxidos metálicos completamente oxidados. La forma completamente oxidada de un óxido de circonio no dopado es ZrO<sub>2</sub>. Las formas completamente oxidadas de los dopantes comúnmente utilizados son Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y MgO.

25 Una muestra que tiene un peso m<sub>0</sub>, después del secado preliminar a 105 °C durante 10 horas, se calienta en un horno en atmósfera de aire a 1.100 °C durante 300 segundos, se enfría a temperatura ambiente y se pesa (peso de la muestra m<sub>1</sub>) y, posteriormente, se calienta a 1.100 °C durante 20 minutos para asegurarse de que se completa la oxidación. Posteriormente, la muestra se enfría en el horno a una temperatura de 100 °C, se saca del horno y se enfría al aire durante otros 10 minutos, seguido de la determinación del peso m<sub>2</sub> de la muestra completamente oxidada. En caso de que m<sub>2</sub> > m<sub>1</sub>, se lleva a cabo un tratamiento térmico adicional en atmósfera de aire a 1.100 °C hasta que no se observe un aumento adicional en el peso.

30 En función del aumento de peso, se puede determinar la deficiencia de oxígeno de la muestra, en comparación con el contenido de oxígeno de su forma completamente oxidada. Si el óxido de circonio no está dopado, su forma completamente oxidada es ZrO<sub>2</sub>.

#### 35 Patrón de difracción de rayos X, proporción de intensidad de picos de difracción

Para las mediciones de difracción de rayos X, las muestras se molieron a mano hasta polvo en un mortero de ágata y las muestras de polvo se montaron sobre un soporte de muestras. Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de dos círculos STADI P de Stoe & Cie en transmisión. Se utilizó un detector LPSP sensible a la posición lineal (intervalo de 6,60°). Se midió en el intervalo de 2-theta de 3,000° a 79,990° con un ancho de paso de 0,010° y un tiempo de medición de 20 segundos por paso. Se utilizó radiación de Cu K<sub>α1</sub> (1,54056 Å). El generador estaba funcionando a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Para el ajuste y la calibración del difractómetro, se utilizó el patrón de Si NIST (640 d).

45 El análisis del patrón de difracción XRD se realizó mediante el paquete de software Stoe.

La posición 2-theta de un pico de difracción se determinó a través de su pico máximo.

La proporción de intensidad de dos picos de difracción es la proporción de las alturas máximas de estos dos picos.

#### 50 Tamaño promedio de cristalito

El patrón de difracción se ajustó matemáticamente utilizando el software de ajuste de patrones Stoe, y se determinó la amplitud completa a la mitad del máximo (FWHM, de *full width at half maximum*) de cada pico.

55 Los valores medidos se corrigieron frente al patrón LaB6 NIST del dispositivo (660 b).

60 Utilizando el software Stoe, se determinó el tamaño promedio de cristalito aplicando la ecuación de Scherrer a los picos de difracción más intensos P1 y P2. Tal como se conoce de manera común, la ecuación de Scherrer dice lo siguiente:

$$d = (K * \lambda) / (\beta * \cos \theta)$$

en la que

65 d es el tamaño promedio de cristalito,

K es el factor de forma adimensional,  
 $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  
 $\beta$  es la amplitud de línea a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), después de restar la amplitud de línea instrumental, en radianes,  
 $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Para K, se tomó un valor de 1,0.

#### Diámetro de poro

El diámetro de poro se determinó en una microsección que se preparó de la siguiente manera: la muestra se introdujo al vacío en una matriz de polímero y se pulió con papeles de lija de finura creciente, finalmente se pulió con un papel de SiC de 4.000. Midiendo mediante el procedimiento de intercepción de línea (Norma DIN EN ISO 643), se determinó el diámetro promedio de poro según la siguiente ecuación:

$$M = (L * p)/(N * m)$$

en la que

L es la longitud de la línea de medición,  
 p es el número de líneas de medición  
 N es el número de poros intersecados,  
 m es el aumento

#### Densidad relativa

$$\text{Densidad relativa (\%)} = (\text{densidad medida/densidad teórica}) \times 100$$

Según el principio de Arquímedes, la densidad se midió de la siguiente manera:

Se midió el peso seco de una muestra. Posteriormente, la muestra se puso en agua y se midió su peso en agua. La muestra húmeda se pesó nuevamente, determinando así la absorción de agua. Para calcular la densidad de la muestra, se supuso una densidad de agua de 0,99791 g/cm<sup>3</sup>. La densidad de la muestra se calculó de la siguiente manera:

$$\rho (\text{muestra}) = 0,99791 \text{ g/cm}^3 * (\text{peso de la muestra seca} / (\text{peso de la muestra húmeda} - \text{peso de la muestra en agua}))$$

Como densidad teórica del 100 %, se tomó un valor de 5,68 g/cm<sup>3</sup>.

#### Resistividad (Ohm)

Para determinar la resistividad, se aplicaron puntos de contacto de plata (5,5 mm) sobre los lados frontal y posterior de una muestra. A través de los puntos de contacto aplicados, se determinó la resistividad eléctrica a través del espesor de la muestra utilizando un ohmímetro de dos puntos.

#### Cantidad de elementos metálicos

La cantidad de elementos metálicos y otros elementos se puede determinar mediante ICP-OEC (espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente).

#### Preparación de dianas de pulverización catódica

Materias primas de óxido de circonio utilizadas para la pulverización por plasma

Como materia prima de pulverización por plasma, se utilizaron polvos de ZrO<sub>2</sub> dopado y ZrO<sub>2</sub> monoclinico no dopado. Las materias primas tenían una pureza de, como mínimo, el 99,2 %.

Se utilizaron las siguientes materias primas:

- Materia prima 1: ZrO<sub>2</sub> no dopado (estructura monoclinica)
- Materia prima 2: ZrO<sub>2</sub>, dopado con el 8 % en peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Materia prima 3: ZrO<sub>2</sub>, dopado con el 5 % en peso de MgO
- Materia prima 4: ZrO<sub>2</sub>, dopado con el 5 % en peso de CaO

Todas las materias primas eran polvos que tenían una granulación de -60 + 15  $\mu$ m.

Pulverización por plasma

5 Para la pulverización por plasma de las materias primas, se utilizó un dispositivo de antorcha de plasma refrigerado por agua. La antorcha de plasma se hizo funcionar con una mezcla de hidrógeno y argón. La proporción de mezcla se puede variar. Los detalles sobre la proporción de mezcla de hidrógeno/argón utilizada en los ejemplos se proporcionan a continuación. El polvo se inyectó a través de un gas portador directamente en la llama de plasma. La velocidad de suministro de polvo fue de 90 g/min.

10 En todos los ejemplos, la materia prima se pulverizó por plasma sobre un soporte tubular (acero inoxidable) revestido con una capa de Ni rugosa (que actúa como una capa de unión para el material de pulverización catódica). Longitud del tubo: 550 mm.

Ejemplo 1

15 Se pulverizó por plasma  $ZrO_2$  no dopado (es decir, la materia prima 1) sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma:	90 g/min.
Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,4
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	89 %
Deficiencia de oxígeno:	0,52 % en peso
Tamaño promedio de cristalito (a través de la ecuación de Scherrer, basada en el pico de difracción más intenso):	41,9 nm
Resistividad del revestimiento:	500 k $\Omega$

20 La figura 1 muestra el patrón de difracción medido en el material de pulverización catódica que se obtuvo mediante el procedimiento de pulverización por plasma, tal como se ha descrito anteriormente. El pico P1 de mayor intensidad está a 2-theta 28,2 °, el pico P2 de segunda intensidad más elevada está a 2-theta 31,4° +/- 0,2 °. Los picos P1 y P2 son característicos de la fase monoclinica de óxido de circonio. Entre estos picos P1 y P2, hay un pico P3 a 2-theta 30,2 ° +/- 0,2 ° que no se observa en óxido de circonio monoclinico puro. La proporción de intensidad P3/P2 es 0,09.

Ejemplo 2

25 Se pulverizó por plasma  $ZrO_2$  no dopado (es decir, la materia prima 1) sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma	90 g/min.
Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,48
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	93 %
Deficiencia de oxígeno:	1,05 % en peso
Resistividad del revestimiento:	1,5 k $\Omega$

30 A partir del material de pulverización catódica preparado en el ejemplo 2, se preparó una microsección y se determinó el tamaño de los poros. La microsección se muestra en la figura 2. No se detectaron poros con un tamaño de poro de más de 50  $\mu$ m.

Ejemplo 3

35 Se sometió el  $ZrO_2$  no dopado (materia prima 1) a un pretratamiento térmico a 1.300 °C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno/hidrógeno (proporción de volumen  $N_2/H_2$ : 95/5). Dicho  $ZrO_2$  no dopado pretratado se pulverizó posteriormente por plasma sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma:	90 g/min.
Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,4.
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	89 %
Deficiencia de oxígeno:	1,10 % en peso
Resistividad del revestimiento:	80 k $\Omega$

40 Ejemplo comparativo 1

Se pulverizó por plasma  $ZrO_2$  no dopado (es decir, la materia prima 1) sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma:	90 g/min.
---	-----------

Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,35.
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	88 %
Deficiencia de oxígeno:	0,02 % en peso
Tamaño promedio de cristalito (a través de la ecuación de Scherrer, basada en el pico de difracción más intenso):	67,1 nm
Resistividad del revestimiento:	∞ (demasiado elevada para ser medida)

5 La figura 3 muestra el patrón de difracción medido en el material de pulverización catódica que se obtuvo mediante el procedimiento de pulverización por plasma tal como se ha descrito anteriormente. El pico P1 de mayor intensidad está a 2-theta 28,2°, el pico P2 de segunda intensidad más elevada está a 2-theta 31,4°. El pico P3 a 2-theta 30,2° +/- 0,2° entre los picos P1 y P2 es de muy baja intensidad. La proporción de intensidad P3/P2 es 0,05.

#### Ejemplo comparativo 2

10 Se pulverizó por plasma ZrO<sub>2</sub> dopado con el 8 % en peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (es decir, la materia prima 2) sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma:	90 g/min.
Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,48
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	92 %
Deficiencia de oxígeno:	0,0 % en peso
Resistividad del revestimiento:	∞ (demasiado elevada para ser medida)

#### Ejemplo comparativo 3

15 Se pulverizó por plasma ZrO<sub>2</sub> dopado con el 5 % en peso de MgO (es decir, la materia prima 3) sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma:	90 g/min.
Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,48
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	93 %
Deficiencia de oxígeno:	0,0 % en peso
Resistividad del revestimiento:	∞ (demasiado elevada para ser medida)

#### Ejemplo comparativo 4

20 Se pulverizó por plasma ZrO<sub>2</sub> dopado con el 5 % en peso de CaO (es decir, la materia prima 4) sobre el tubo de soporte.

Velocidad de suministro de la materia prima a la llama de plasma:	90 g/min.
Proporción de volumen de hidrógeno respecto a argón:	0,48
Espesor del revestimiento pulverizado sobre el tubo:	2 mm
Densidad relativa del revestimiento:	95 %
Deficiencia de oxígeno:	0,0 % en peso
Resistividad del revestimiento:	∞ (demasiado elevada para ser medida)

25 Tal como se muestra en los ejemplos 1 a 3 y en los ejemplos comparativos 1 a 4, se obtiene un material de pulverización catódica de óxido de circonio de baja resistividad si el óxido de circonio no solo es deficiente en oxígeno sino que también contiene dopantes de óxido metálico (tales como óxido de itrio, óxido de magnesio y óxido de calcio) en cantidades bajas o incluso si está libre de estos dopantes, y muestra un pico de difracción adicional a 2-theta 30,2° +/- 0,2° de intensidad suficientemente elevada, que no se observa en el óxido de circonio monoclinico.

#### Propiedades de pulverización catódica

35 Condiciones de pulverización catódica de CC (corriente continua):  
 Modo de corriente continua (CC) no pulsada bajo argón (pureza 5N). Sin alimentación de oxígeno (es decir, sin pulverización catódica reactiva). El procedimiento de pulverización catódica de CC se realizó con el generador AE-Pinnacle + 20 kW.

Presión de funcionamiento: 3\*10<sup>-3</sup> mbar.

40 Condiciones de pulverización catódica MF (frecuencia media):  
 Argón (pureza 5N). Sin alimentación de oxígeno (es decir, sin pulverización catódica reactiva). Presión de trabajo:

$3 \cdot 10^{-1}$  mbar.

5 La diana de pulverización catódica tubular del ejemplo 2 se encendió con éxito. La potencia de pulverización catódica de CC fue de 8 kW/m a una velocidad de pulverización catódica de 31,5 nm<sup>3</sup>/min sobre un sustrato de vidrio con bajo contenido de sodio. En MF, se operaron un par de dianas de pulverización catódica tubular a 16 kW/m.

10 La diana de pulverización catódica de la presente invención consiguió un microarco muy bajo, de menos de 5  $\mu$ arc/min en condiciones de pulverización catódica de CC y menos de 1  $\mu$ arc/min en condiciones de pulverización catódica de MF.

Debido a sus valores de resistividad muy elevados, las dianas de pulverización catódica de los ejemplos comparativos no se encenderían en condiciones de pulverización catódica de CC.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Diana de pulverización catódica, que comprende un óxido de circonio como material de pulverización catódica, en la que el óxido de circonio representa, como mínimo, el 75 % en peso del material de pulverización catódica, y el óxido de circonio
- 10 - tiene una deficiencia de oxígeno, en comparación con el contenido de oxígeno de su forma completamente oxidada, de, como mínimo, el 0,40 % en peso,  
 - tiene una cantidad total de elementos metálicos, diferentes del circonio, de menos del 3,0 % en peso, basada en las cantidades totales de elementos metálicos, incluido el circonio, y  
 - tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo, medido con radiación Cu  $K\alpha_1$ , que tiene un pico P1 2-theta a  $28,2^\circ \pm 0,2^\circ$ , un pico P2 2-theta a  $31,4^\circ \pm 0,2^\circ$ , y un pico P3 a 2-theta  $30,2^\circ \pm 0,2^\circ$ .
- 15 2. Diana de pulverización catódica, según la reivindicación 1, en la que el pico P1 es el pico de mayor intensidad, y el pico P2 es el pico de segunda intensidad más elevada en el patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio, y la proporción de intensidad P3/P2 es, como mínimo, 0,06.
- 20 3. Diana de pulverización catódica, según la reivindicación 1 o 2, en la que el óxido de circonio tiene un tamaño de cristalito promedio, determinado aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción más intenso, de menos de 63 nm.
- 25 4. Diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio muestra picos adicionales a 2-theta  $24,2^\circ \pm 0,2^\circ$ , 2-theta  $34,3^\circ \pm 0,2^\circ$  y 2-theta  $50,2^\circ \pm 0,2^\circ$ .
- 30 5. Diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el óxido de circonio no comprende poros que tengan un diámetro mayor de 70  $\mu\text{m}$ .
- 35 6. Diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el óxido de circonio tiene una densidad relativa de, como mínimo, el 85 %.
- 40 7. Diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material de pulverización catódica contiene circonio y oxígeno, siendo el resto impurezas inevitables.
- 45 8. Diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una diana de pulverización catódica tubular.
- 50 9. Procedimiento para preparar una diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el óxido de circonio se prepara mediante pulverización térmica.
- 55 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que la pulverización térmica es una pulverización por plasma.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la pulverización por plasma se lleva a cabo en una atmósfera reductora que contiene hidrógeno.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la atmósfera reductora contiene adicionalmente un gas noble, y la proporción en volumen de hidrógeno respecto al gas noble es, como mínimo, 0,36.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que se utiliza un óxido de circonio como materia prima para la pulverización térmica, óxido de circonio que, de manera opcional, se trata térmicamente previamente en una atmósfera que contiene hidrógeno.
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la materia prima se pulveriza directamente sobre un tubo o placa de soporte, o sobre una capa de unión que está presente en el tubo o placa de soporte.
15. Utilización de la diana de pulverización catódica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para pulverización catódica de CC.

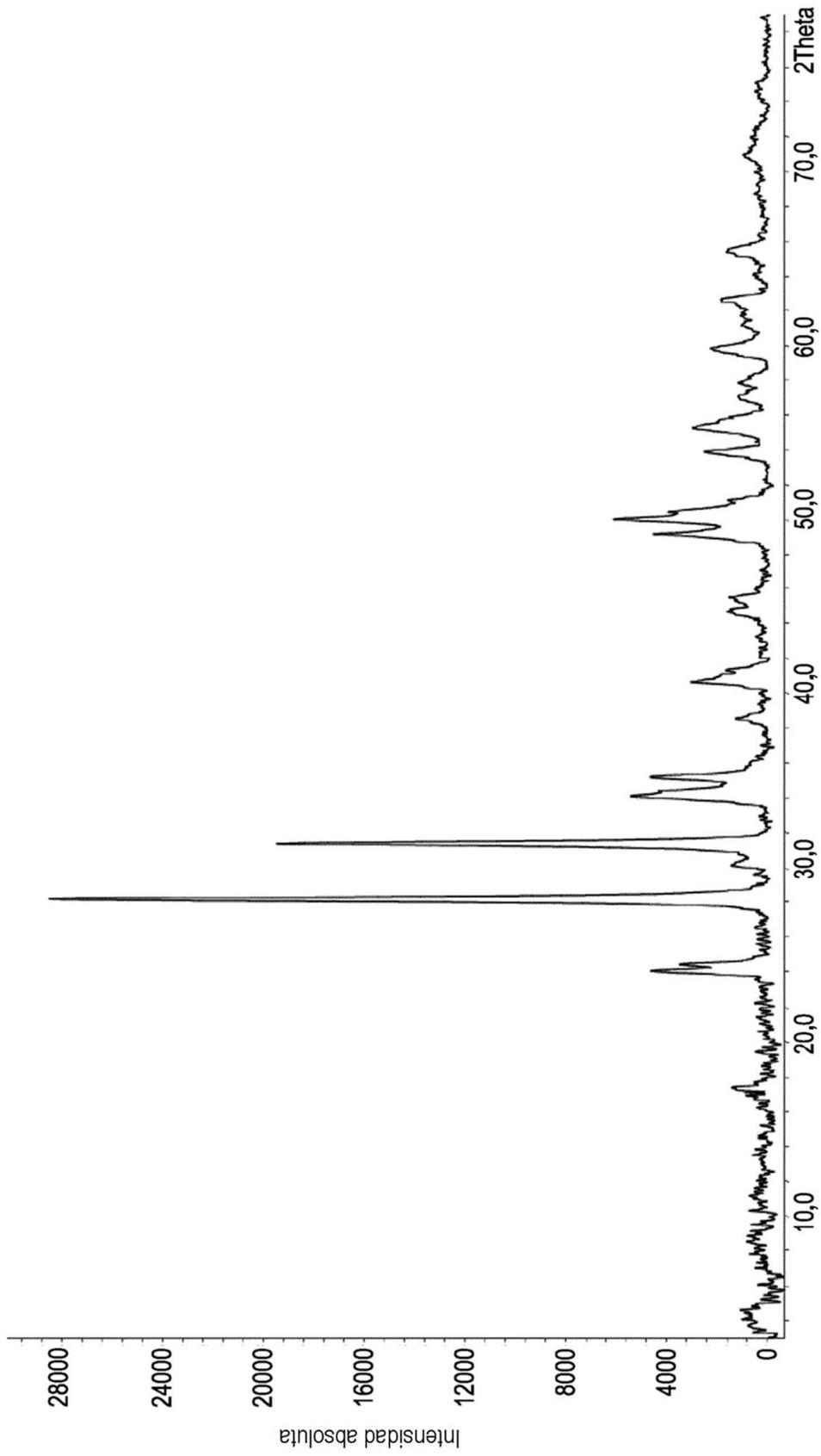


Fig. 1

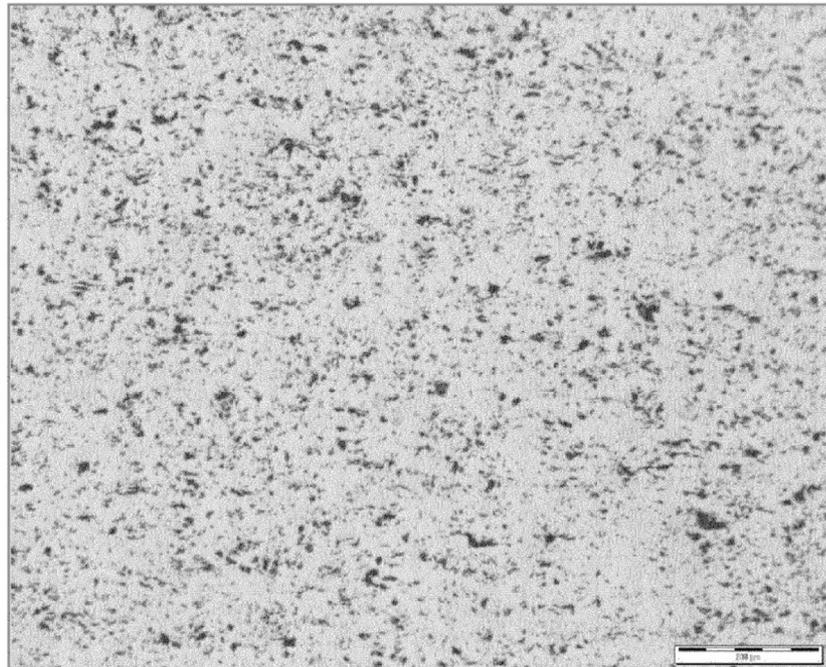


Fig. 2

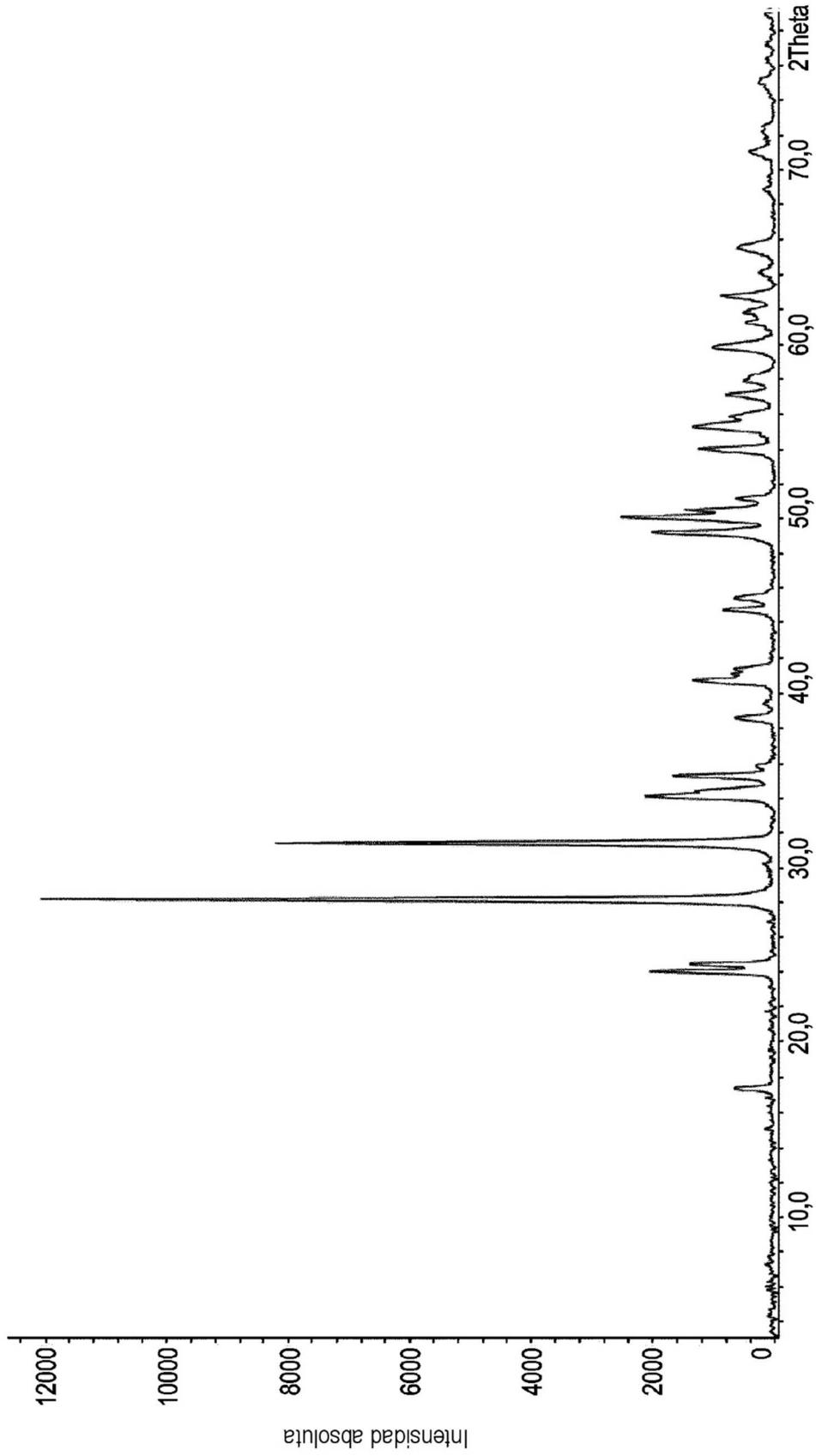


Fig. 3

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- EP 0852266 A1
- US 20140262752 A1
- US 20030038028 A1

10