



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 663**

51 Int. Cl.:  
**H01L 31/0216** (2006.01)  
**C01G 35/00** (2006.01)  
**C23C 14/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05020190 .4**  
96 Fecha de presentación : **16.09.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1648034**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

54 Título: **Material para la metalización por evaporación, que contiene Ta<sub>2</sub>O<sub>x</sub> con x = 4,81 hasta 4,88, para la obtención de capas altamente refringentes.**

30 Prioridad: **14.10.2004 DE 10 2004 049 996**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2010**

73 Titular/es: **Merck Patent GmbH**  
**Frankfurter Strasse 250**  
**64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es: **Friz, Martin;**  
**Anthes, Uwe y**  
**Dombrowski, Reiner**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 338 663 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).

# ES 2 338 663 T3

## DESCRIPCIÓN

Material para la metalización por evaporación, que contiene  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$ , para la obtención de capas altamente refringentes.

5 La presente invención se refiere al empleo de materiales para la metalización por evaporación, constituidos por  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$  para la obtención de capas altamente refringentes y a un procedimiento para la obtención de capas altamente refringentes.

10 Los elementos ópticos son dotados usualmente con recubrimientos delgados para la protección de las superficies o para conseguir determinadas propiedades ópticas. Tales elementos ópticos están constituidos, por ejemplo, por lentes ópticas, por cristales para gafas, por objetivos para cámaras, por anteojos o para otros aparatos ópticos, por divisores de haz, por prismas, por espejos, por acristalados para ventanas y similares. En este caso, los recubrimientos sirven, por un lado, para bonificar las citadas superficies por medio de un endurecimiento y/o de un aumento de la resistencia química con objeto de reducir o de evitar los deterioros producidos por los efectos mecánicos, químicos o medioambientales, sin embargo, por otro lado, sirven frecuentemente también para conseguir una mejor reflexión, siendo especialmente el caso de los cristales para gafas y de los objetivos.

20 En este contexto, el óxido de tántalo(V) ( $Ta_2O_5$ ) es un material muy conocido y que se emplea con frecuencia para la obtención de capas altamente refringentes. De manera usual se lleva a cabo la aplicación de las capas de  $Ta_2O_5$  mediante evaporación en vacío. En este caso se coloca en primer lugar el sustrato que debe ser recubierto y una carga previa, que contiene  $Ta_2O_5$ , en un equipamiento adecuado para llevar a cabo la metalización por evaporación en alto vacío, a continuación se evacua el equipamiento y se evapora la substancia para la metalización por evaporación mediante calentamiento y/o mediante bombardeo con haces de electrones, precipitándose el material para la metalización por evaporación en forma de capa delgada sobre la superficie del sustrato. Los equipamientos y los procedimientos correspondientes constituyen un estado de la técnica usual.

30 El  $Ta_2O_5$  presenta en los procedimientos que han sido citados precedentemente, el inconveniente de que se liberan grandes cantidades de oxígeno cuando se lleva a cabo la fusión y la evaporación. Esto se produce, por regla general, hasta que se alcance una composición de la fórmula  $Ta_2O_{5-x}$  con  $x = 0,2$  hasta  $0,4$ . La composición exacta depende de una manera determinante de la temperatura de la substancia durante la evaporación. Como consecuencia de la liberación de oxígeno se produce un aumento de la presión en la instalación de metalización por evaporación que puede ser muy grande, según las condiciones, y que puede conducir a una interrupción de la evaporación.

35 Con objeto de evitar este aumento de la presión durante la evaporación se somete al  $Ta_2O_5$  en la mayoría de los casos a una fusión previa en una etapa previa del procedimiento. Con esta finalidad se dispone una cierta cantidad de  $Ta_2O_5$  en un recipiente, se funde el  $Ta_2O_5$  en vacío y se deja enfriar la fusión. A continuación se aporta de nuevo  $Ta_2O_5$  en el recipiente para llevar a cabo también su fusión previa con las etapas del procedimiento que han sido citadas precedentemente. Este proceso se repite hasta que se obtenga la cantidad de material fundido, necesaria para el proceso de evaporación. De conformidad con la temperatura de la fusión y con la duración del proceso de fusión, el material para la metalización por evaporación obtenido presenta una composición comprendida entre  $Ta_2O_{4,6}$  hasta  $Ta_2O_{4,8}$ . La fusión previa es un proceso que provoca elevados costes y que es complicado y que, por consiguiente, no es adecuado para la preparación de grandes cantidades de material para la metalización por evaporación.

45 Se conoce por la publicación US 4,156,622, que pueden ser obtenidos subóxidos de tántalo de la fórmula  $Ta_2O_y$  con  $y = 2,5$  hasta  $4,8$ , de manera preferente con  $y = 3,3$  hasta  $4,5$ , mediante la evaporación con haces de electrones de una mezcla constituida por  $Ta_2O_5$  y por tántalo elemental sobre células solares. Sin embargo, el método que ha sido citado precedentemente se ha mostrado inconveniente cuando las posibles capas deban contener una composición homogénea, puesto que las faltas de homogeneidad locales en la mezcla destinada a depositar los subóxidos de tántalo, conducen a composiciones variables. Por consiguiente no puede conseguirse con los métodos que han sido citados precedentemente el control específico de la composición de la capa.

50 La publicación JP 04-325669 describe una mezcla sintetizada constituida por  $Ta_2O_5$  y por Ta, estando comprendida la proporción en Ta entre un 4 y un 55% en peso. Esto corresponde a subóxidos de tántalo con la fórmula comprendida entre  $Ta_2O_2$  y  $Ta_2O_{4,76}$ . Los subóxidos de tántalo obtenidos se evaporan con ayuda de una evaporación con haces de electrones y son aplicados superficialmente sobre un sustrato. Se conocen por la publicación JP 62-207937 mezclas sintetizadas de  $Ta_2O_5$ /Ta, siendo la relación entre  $Ta_2O_5$  y Ta de 9:1. Esto corresponde a una composición según la fórmula  $Ta_2O_{4,73}$ .

60 Sin embargo el empleo de los subóxidos de tántalo con las composiciones que han sido citadas precedentemente se ha revelado inconveniente puesto que las capas que son aplicadas superficialmente por evaporación con dichas composiciones muestran una absorción múltiple en el intervalo visible del espectro. Este efecto no es deseable y únicamente puede vencerse por medio de un calentamiento ulterior del recubrimiento al aire a temperaturas de  $400^\circ C$  aproximadamente. Esto significa la necesidad de una etapa adicional del proceso que es desfavorable desde el punto de vista energético y que, por otra parte, prolonga el proceso de fabricación de las capas deseadas. Otra posibilidad para evitar la formación de las capas absorbentes consiste en el empleo de procesos de metalización por evaporación basados en iones o en plasma, que comprenden la formación de oxígeno ionizado. Estos procesos especiales y los equipamientos necesarios para los mismos son muy complicados y costosos y requieren un control exacto del proceso

## ES 2 338 663 T3

con objeto de conseguir el resultado deseado. Por consiguiente, estos procesos no son adecuados para ser aplicados a escala industrial.

Intensas investigaciones han dado por resultado que se favorece la formación de capas no absorbentes por medio de un aumento de la proporción en oxígeno en el material para la metalización por evaporación. Por el contrario, una proporción demasiado elevada en oxígeno conduce al aumento de la presión no deseado, que ha sido descrito precedentemente. Por consiguiente existía la tarea de proporcionar materiales para la metalización por evaporación que fuesen capaces de vencer esta paradoja sin que tuviese que modificarse el proceso de evaporación propiamente dicho.

La presente tarea se cumple mediante el empleo de los materiales para la metalización por evaporación de conformidad con la presente invención en la forma inventiva. El objeto de la presente invención está constituido, por consiguiente, por el empleo de los materiales para la metalización por evaporación constituidos por  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$  para la obtención de capas altamente refringentes.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de conformidad con la reivindicación 6 para la obtención de capas altamente refringentes, que comprende la obtención de materiales para la metalización por evaporación constituidos por  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$ , por medio de la mezcla de  $Ta_2O_5$  con un 1,9 hasta un 3,1% en peso de Ta, referido a la mezcla, la compresión o la suspensión, el moldeo y a continuación la sinterización de la mezcla en vacío.

Los materiales para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, son ventajosos desde muchos puntos de vista. De este modo, las mezclas constituidas por  $Ta_2O_5$  y por Ta, que son empleadas para la obtención de los materiales para la metalización por evaporación, presentan un comportamiento muy bueno a la fusión, en el transcurso de la cual se forma una fusión homogénea y compacta. Esto es especialmente importante para poder alcanzar un recubrimiento homogéneo sin oscilaciones de la composición del recubrimiento. Cuando se utilizan los materiales para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, mediante el empleo de la evaporación con haces de electrones se obtienen capas de exentas de absorción sin que se requiera un tratamiento final adicional. Al mismo tiempo únicamente se observa un ligero aumento de la presión durante la evaporación del material para la metalización por evaporación, es decir que únicamente se libera una pequeña cantidad de oxígeno y que se facilita y se mejora el control y el mantenimiento de los parámetros deseados del proceso. La relación especial entre el tántalo y el oxígeno en los materiales para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, hace posible por primera vez la combinación de las ventajas citadas y, por consiguiente, es esencial para la invención.

Los materiales para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, contienen  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$ , de manera preferente los materiales para la metalización por evaporación contienen  $Ta_2O_{4,82}$ . Este último puede ser obtenido por medio de la mezcla de  $Ta_2O_5$  con un 3% en peso de Ta, referido a la mezcla, la compresión o la suspensión, el moldeo y, a continuación, la sinterización de la mezcla en vacío. De manera sorprendente se ha observado que los materiales para la metalización por evaporación con esta composición son muy especialmente adecuados para la preparación a partir de los mismos de capas no absorbentes, altamente refringentes.

En el caso de la etapa a) del procedimiento de conformidad con la invención, para la obtención de los materiales para la metalización por evaporación, que han sido descritos precedentemente, se mezcla  $Ta_2O_5$  con un 1,9 hasta un 3,1% en peso de Ta, referido a la mezcla, la mezcla se comprime o se suspende, se moldea y, a continuación, se sinteriza en vacío. Para la obtención de la forma de realización preferente, que contiene  $Ta_2O_{4,82}$ , se mezcla  $Ta_2O_5$  con un 3% en peso de Ta, referido a la mezcla, la mezcla se comprime o se suspende, se moldea y, a continuación, se sinteriza en vacío.

La mezcla, que ha sido citada precedentemente, constituida por  $Ta_2O_5$  y por Ta se compacta y se moldea con ayuda de medidas para llevar a cabo la compresión en sí conocidas, adecuadas. Sin embargo también puede prepararse una suspensión de los componentes mezclados en un medio de soporte adecuado, que se moldea y, a continuación, se seca. Un medio de soporte adecuado es, por ejemplo, el agua, a la que se pueden aportar, según las necesidades, agentes aglutinantes tales como el alcohol polivinílico, la metilcelulosa o el polietilenglicol así como, en caso dado, agentes auxiliares tales como, por ejemplo, humectantes o desespumantes. Después de efectuada la suspensión se lleva a cabo un moldeo. En este caso, pueden encontrar aplicación diversas técnicas conocidas tales como el prensado en forma de barra, la colada por inyección o incluso el secado por pulverización. Las formas obtenidas se secan y se liberan de los agentes aglutinantes, por ejemplo por combustión. Esto se lleva a cabo para conseguir una mejor posibilidad de manipulación y una mejor posibilidad de dosificación de las mezclas. Por consiguiente no están limitadas las formas dadas a la mezcla. Son adecuadas todas aquellas formas que posibiliten una fácil manipulación y una buena posibilidad de dosificación, que jueguen un papel especial, de manera particular, en el caso del recubrimiento continuo de sustratos con el material para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, y con el proceso de relleno necesario con esta finalidad. Por consiguiente, las formas preferentes son diversas formas de tabletas, de pellets, de discos, de troncos de cono, de granos o bien de granulados, de barras o incluso de esferas.

A continuación se sinterizan las mezclas moldeadas. El proceso de sinterización se lleva a cabo en vacío a temperaturas comprendidas entre  $1.300$  y  $1.800^\circ\text{C}$  y con una presión residual situada por debajo de  $1$  Pa, de manera preferente a temperaturas comprendidas entre  $1.400$  y  $1.700^\circ\text{C}$ .

## ES 2 338 663 T3

Los productos sinterizados moldeados, que se forman, permanecen en su forma durante el almacenamiento, durante el transporte y durante la carga en el equipamiento para la evaporación y son estables en cuanto a su composición durante todo el proceso subsiguiente de fusión y de evaporación.

5 En el empleo de los materiales para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, para la obtención de capas altamente refringentes, pueden recubrirse con el material para la metalización por evaporación, de conformidad con la invención, todos los sustratos adecuados, de manera especial discos, prismas, láminas, sustratos moldeados tales como lentes ópticas, cristales para gafas y objetivos y similares, que pueden estar constituidos por los materiales adecuados conocidos tales como diversos cristales o materiales sintéticos. En lo que se refiere al tipo, 10 al tamaño, a la forma, al material y a las características superficiales del sustrato a ser recubierto, la utilización de los materiales para la metalización por evaporación de conformidad con la invención no está sometida a ninguna limitación en tanto en cuanto los sustratos puedan ser aplicados en la instalación de vacío y permanezcan estables bajo las condiciones reinantes de temperatura y de presión. Sin embargo se ha observado que es ventajoso calentar antes y durante el recubrimiento los sustratos con el fin de aumentar la densidad de las capas aplicadas superficialmente de tal manera que el material para la metalización por evaporación encuentra un sustrato precalentado. De conformidad 15 con el tipo de los sustratos empleados se lleva a cabo en este caso un calentamiento a temperaturas de hasta 300°C. Sin embargo esta medida es conocida en sí misma.

Como procedimiento para la metalización por evaporación se emplea de manera usual un procedimiento para la metalización por evaporación en alto vacío, en el que se introduce en la instalación de vacío el material para la metalización por evaporación en una carga adecuada, que se denomina también como crisol o naveta para la evaporación, junto con el sustrato que debe ser recubierto.

A continuación, se evacua el equipamiento y se evapora el material para la metalización por evaporación por medio de un calentamiento y/o de un bombardeo con haces de electrones. En este caso se precipita el material para la metalización por evaporación en forma de capa delgada sobre el sustrato.

25 Cuando se utilizan los materiales para la metalización por evaporación de conformidad con la invención no se requiere el empleo de métodos costosos para el recubrimiento, por ejemplo para el bombardeo iónico (depósito asistido por iones, depósito asistido por plasma -Ion Assisted Deposition, Plasma Assisted Deposition-). Esto reduce el coste de la instalación y disminuye por consiguiente los costes para el recubrimiento con una calidad simultánea de las capas altamente refringentes obtenidas.

Los ejemplos siguientes explican la invención con mayor detalle pero sin limitarla en modo alguno.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

##### *Obtención del material para la metalización por evaporación*

Se mezclan intensamente en un molino de bolas un 97 por ciento en peso de óxido de tántalo ( $Ta_2O_5$ ) y un 3 por ciento en peso de polvo de tántalo metálico con adición de agua. A continuación se seca la mezcla y se elabora en forma de granos con un tamaño de grano comprendido entre 1 y 4 mm. Los granos son calentados en vacío en un horno de vacío a alta temperatura, a una presión menor que 10 mPa ( $1 \times 10^{-4}$  mbares) con una velocidad de calentamiento de 1 K/min hasta 1.650°C y se mantiene durante 32 horas a esta temperatura. A continuación se enfría el material a una velocidad de 5 K/min. Tras enfriamiento hasta 25°C se inunda con aire el horno de vacío y se retira el material. El material para la metalización por evaporación obtenido está constituido por granos duros, de un color negro oscuro con una composición de  $Ta_2O_{4,82}$ .

#### Ejemplo 2

##### *Empleo del material para la metalización por evaporación para la obtención de capas altamente refringentes*

Se carga una instalación para la metalización por evaporación usual en el comercio (L560 de la firma Leybold) con sustratos purificados de cristal de cuarzo. El material para la metalización por evaporación del ejemplo 1 se carga en el crisol de cobre, refrigerado con agua, de una instalación para la evaporación con haces de electrones. La instalación para la metalización por evaporación se evacua hasta una presión de 1 mPa ( $1 \times 10^{-5}$  mbares). A continuación se ajusta el calentamiento del sustrato a 200°C. Al cabo de 1 hora se alcanza una temperatura homogénea del sustrato de 160°C aproximadamente. A continuación se insufla oxígeno en la instalación con una válvula de regulación hasta que se ajuste una presión de 20 mPa ( $2 \times 10^{-4}$  mbares). El material para la metalización por evaporación se funde a continuación por debajo de un diafragma y se calienta hasta la temperatura de evaporación. Cuando se produce la fusión y la evaporación no se presenta ningún aumento de la presión ni se producen salpicaduras debidas a las gotículas de fusión. A continuación se abre el diafragma. Se regula la velocidad de metalización por evaporación a 0,2 nm/s con un dispositivo de medición de espesores de capa mediante oscilación de cuarzo. A continuación, se evapora la

## ES 2 338 663 T3

substancia con esta velocidad de metalización por evaporación hasta que se alcance un espesor de la capa de 230 nm. A continuación se concluye la evaporación.

5 La capa, aplicada con el material para la metalización por evaporación, tiene un índice de refracción de 2,05 a 500 nm. La capa es homogénea, es decir que el índice de refracción es constante a través de todo el espesor de la capa. La capa está exenta de absorción en la zona visible del espectro a longitudes de onda por encima de 350 nm. La absorción aumenta bruscamente sólo a 300 nm aproximadamente hacia la zona ultravioleta del espectro.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 338 663 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Empleo de materiales para la metalización por evaporación, constituidos por  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$  para la obtención de capas altamente refringentes.
2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los materiales para la metalización por evaporación están constituidos por  $Ta_2O_{4,82}$ .
- 10 3. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque los materiales para la metalización por evaporación pueden ser obtenidos por mezcla de  $Ta_2O_5$  con un 1,9 hasta un 3,1% en peso de Ta, referido a la mezcla, la compresión o la suspensión, el moldeo y, a continuación, la sinterización de la mezcla en vacío.
- 15 4. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los materiales para la metalización por evaporación pueden ser obtenidos por mezcla de  $Ta_2O_5$  con un 3% en peso de Ta, referido a la mezcla.
- 20 5. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los materiales para la metalización por evaporación se presentan en forma de tabletas, de pellets, de discos, de troncos de cono, de granos, de granulados, de barras o de esferas.
- 25 6. Procedimiento para la obtención de capas altamente refringentes, que comprende
- (a) la obtención de materiales para la metalización por evaporación constituidos por  $Ta_2O_x$  con  $x = 4,81$  hasta  $4,88$  por mezcla de  $Ta_2O_5$  con un 1,9 hasta un 3,1% en peso de Ta, referido a la mezcla, la compresión o la suspensión, el moldeo y, a continuación, la sinterización de la mezcla en vacío,
  - (b) la aplicación de los materiales para la metalización por evaporación, preparados en (a), en una instalación de vacío que está equipada con un sustrato a ser recubierto,
  - (c) la evacuación de la instalación de vacío,
  - (d) la evaporación de los materiales para la metalización por evaporación mediante el calentamiento y/o el bombardeo con haces de electrones, depositándose el material para la metalización por evaporación sobre el sustrato.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se mezcla  $Ta_2O_5$  con un 3% en peso de Ta, referido a la mezcla, la mezcla se comprime o se suspende, se moldea y, a continuación, se sinteriza en vacío.
- 40 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado** porque el sustrato se calienta antes y/o durante el recubrimiento.
- 45 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque como sustratos se emplean discos, prismas, láminas, lentes ópticas, cristales para gafas u objetivos.
- 50 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque se utilizan sustratos constituidos por diversos cristales o materiales sintéticos.
- 55 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado** porque la formación de la mezcla de  $Ta_2O_5$  con Ta se lleva a cabo con aporte de un medio de soporte y/o de un agente aglutinante o bien de un agente auxiliar y el medio de soporte y el agente aglutinante o bien el agente auxiliar se eliminan después del moldeo.
- 60
- 65