

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 980**

51 Int. Cl.:

C23C 14/28 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

C23C 14/56 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2015** **PCT/FI2015/050854**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016** **WO16087718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2015** **E 15865535 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024** **EP 3227469**

54 Título: **Método para la fabricación de películas delgadas utilizando pulsos láser cortos y materiales del objetivo compuestos**

30 Prioridad:

05.12.2014 FI 20146071

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

02.12.2024

73 Titular/es:

PULSEDEON OY (100.0%)

Ansiokatu 5

33240 Tampere, FI

72 Inventor/es:

LIIMATAINEN, JARI y

KEKKONEN, VILLE

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 990 980 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de películas delgadas utilizando pulsos láser cortos y materiales del objetivo compuestos

5 Campo de la invención

La invención se refiere especialmente a la fabricación de recubrimientos porosos mediante la utilización de un material del objetivo compuesto por dos materiales diferentes, en el que la atomización y/o desintegración de los materiales del material del objetivo en partículas ocurre con diferentes valores de densidad de energía (J/cm^2), lo que lleva a una dispersión no homogénea del material de modo que un componente del material se dispersa de la manera más ventajosa. Esto conduce a una dispersión controlada, ya que la energía generada por los pulsos láser atomiza el material a lo largo de las estructuras formadas por el material que se dispersa más fácilmente y/o el material que absorbe energía.

15 Antecedentes de la invención

La fabricación de materiales porosos para diferentes aplicaciones de películas delgadas es un área de aplicación que tiene importancia, por ejemplo, en recubrimientos de sensores, medicina y tecnología de acumuladores. Además de la cantidad total de porosidad, también el control de la distribución de la porosidad es crítico en el control de la porosidad. En muchos métodos de recubrimiento es un desafío controlar la calidad uniforme tanto de la cantidad total de porosidad, la distribución del tamaño como la distribución de la porosidad, y sería preferible diseñar el material del objetivo de tal manera que la energía generada por los pulsos láser desintegre el material en partículas de tamaño y forma deseados de manera controlada.

25 Lu, Cheng, Lo y Chung: "Pulsed Laser Deposition and Electrochemical Characterization of LiFePO_4 - Ag Composite Thin Films", Materiales Funcionales Avanzados, vol. 17, núm. 18, del 28 de noviembre de 2007, describe la producción de películas delgadas compuestas por PLD utilizando objetivos compuestos. En especial, se mencionan depósitos de películas delgadas compuestas de LiFePO_4 - Ag en los sustratos de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$. Este artículo aplica un rayo láser de 248 nm proporcionado por el láser excímero KrF e irradia sobre el objetivo rotatorio de LiFePO_4 - Ag. La energía láser aplicada fue de 300 mJ, la frecuencia de impulsión láser fue de 10 Hz y la temperatura del sustrato fue de 600 °C. El objetivo de este artículo es lograr cierta funcionalidad mejorada de la película delgada compuesta producida. Además, el material aditivo tiene un papel activo en el recubrimiento producido. Además, se obtiene una alta densidad (es decir, no porosa) de la película delgada producida como resultado.

35 György, Perez del Pino: "Tunable optical and nano-scale electrical properties of WO_3 and Ag- WO_3 nanocomposite thin films", Revista de ciencia de materiales, vol. 46, núm. 10, del 29 de enero de 2011, describe la síntesis de películas delgadas de nanocompuestos de WO_3 y Ag- WO_3 a partir de blancos de polvo prensado de WO_3 puro y Ag- WO_3 sometidos a pulsos generados por una fuente láser Nd:YAG de frecuencia cuatuplicada con parámetros de $\lambda = 266$ nm, $\tau = 5$ ns, $f = 10$ Hz. El protocolo de preparación del objetivo consistió en prensar WO_3 y una mezcla de polvos de Ag y WO_3 a una presión de 0,5 MPa. Los gránulos obtenidos se sinterizaron durante 6 horas a una temperatura de 1100 °C. El objetivo de este artículo también es lograr cierta funcionalidad mejorada de la película delgada compuesta producida. Además, el material aditivo tiene un papel activo en el recubrimiento producido aquí también. Además, se obtiene una alta densidad (es decir, no porosa) de la película delgada producida como resultado.

45 Resumen de la invención

La presente invención describe un método para fabricar un recubrimiento poroso utilizando ablación láser y un material del objetivo compuesto por dos materiales diferentes. En el método de la invención, los pulsos láser se dirigen al material del objetivo de manera controlada, los pulsos láser provocando que el primer material del objetivo (A) se disperse por atomización y como partículas antes que el segundo material del objetivo (B). Este material principalmente atomizado destinado a una rápida expansión también provoca que los componentes del segundo material (B) del material del objetivo se transfieran hacia el material a recubrir. No es la intención desintegrar este segundo material (B) en la ablación, al menos no por completo, sino que el objetivo es transferirlo tanto como sea posible en su forma de partícula original a la superficie del objeto a recubrir, formando así un recubrimiento poroso. Las partículas del segundo material (B) se adhieren al sustrato y entre sí. Además, el material que se atomiza y dispersa de los materiales (A) y (B) mediante pulsos láser en ablación puede formar una capa adicional del material entre las partículas, lo que refuerza los enlaces.

En otras palabras, la invención describe un método para fabricar un recubrimiento mediante pulsos láser. El método está caracterizado porque un objetivo de una forma deseada se fabrica a partir de dos materiales diferentes mediante presión y/o temperatura mediante compactación, en el que el umbral de ablación (J/cm^2) del primer material del objetivo es menor que el del segundo material; en el que el primer material funciona como un recubrimiento para las partículas del segundo material que es una sustancia en polvo, formando así el primer y el segundo material conjuntamente un polvo recubierto antes de la compactación; y en el que el primer material es un material metálico, inorgánico u orgánico. Luego, los pulsos láser se dirigen al objetivo para desprender los materiales y formar partículas con un tamaño y distribución de material deseados, en el que la diferencia en los umbrales de ablación entre el primer

material y el segundo material intensifica la ablación selectiva y la dispersión controlada del material en partículas, en el que la duración de un pulso láser individual está entre 0,5 ps - 10 ns; y posteriormente, los materiales desprendidos del objetivo se dirigen hacia el sustrato para formar un recubrimiento en la superficie o parte de la superficie del sustrato.

Es ventajoso si el primer material del objetivo (A) que se desea dispersar mediante pulsos láser puede absorber la energía del pulso láser de manera más eficiente que el segundo material (B), lo que intensifica la ablación selectiva y la dispersión controlada del material en partículas. La proporción del primer material del objetivo (A) puede seleccionarse ventajosamente de manera que también su capacidad de absorción de energía sea mejor o el material puede mezclarse con él, lo que apoya la capacidad de absorción de energía. En un ejemplo, el umbral de ablación del primer material (A) del objetivo es al menos un 10 por ciento más bajo que el umbral de ablación del segundo material (B) del objetivo. En un ejemplo, se ha mejorado la capacidad del primer material del objetivo (A) con un umbral de ablación más bajo para absorber energía láser al mezclarlo con al menos 0,05 porcentaje gravimétrico de un componente de mezcla que aumenta la capacidad de absorción. En un ejemplo, la proporción del primer material del objetivo (A) con un umbral de ablación más bajo es al menos 0,01 porcentaje gravimétrico del objetivo completo, es decir, al menos 1/10 000 del volumen del objetivo completo.

Es esencial elegir los componentes (A) y (B) del material del objetivo para lograr una dispersión controlada del material y, por otro lado, la transferencia del material hacia el objeto o superficie que se va a recubrir. La distribución de tamaño del primer material del objetivo (A) que se dispersa más fácilmente por el impacto de pulsos láser debe ser seleccionada adecuadamente para que se logre la separación de partículas de un tamaño deseado del material del objetivo con la energía cinética apropiada. El mecanismo de desprendimiento de los pulsos láser puede ser controlado, por ejemplo, ajustando la longitud, la densidad de energía y la longitud de onda de los pulsos láser. Es importante evitar el desprendimiento de partículas demasiado grandes o que el pulso láser cause la dispersión de todos los componentes materiales del material del objetivo. Al seleccionar la longitud de onda de los pulsos láser, es posible influir en la capacidad de los diferentes componentes del material del objetivo para absorber energía y así ajustar la dispersión de los materiales de manera correcta. La dispersión controlada de material puede intensificarse al aumentar la capacidad de absorción de energía del primer material (A) que se desea dispersar, por ejemplo, mediante la mezcla.

En una modalidad del método de la presente invención, el segundo material del objetivo (B) que se va a desprender del objetivo y utilizar para el recubrimiento es un material inorgánico, como el óxido de aluminio o el óxido de silicio, y el primer material del objetivo (A) que se dispersa principalmente primero es, por ejemplo, un material orgánico o un material metálico.

En una modalidad del método de la presente invención, el segundo material del objetivo (B) que se va a despegar del objetivo y utilizar para el recubrimiento es un material inorgánico, como óxido de aluminio u óxido de silicio, y el primer material del objetivo (A) es un material que contiene carbono y se dispersa más fácilmente en la ablación por láser que el segundo material del objetivo (B).

Para el material inorgánico utilizado en las modalidades anteriores, también se pueden incluir otras sustancias además del óxido de aluminio o silicio en este material.

El material inorgánico puede comprender al menos la mitad del volumen del objetivo completo en una modalidad de la invención. En una segunda modalidad, más de la mitad del volumen del objetivo consiste en material metálico. En una tercera modalidad, más de la mitad del volumen del objetivo consiste en material polimérico.

En una modalidad del método de la presente invención, el grosor del recubrimiento de tipo película delgada que se va a producir es de al menos 50 nm y como máximo 4000 nm. Asimismo, la porosidad del recubrimiento puede elegirse para ser al menos 5 porcentajes gravimétricos en los ejemplos de las modalidades de la invención, es decir, como máximo el 95 % del volumen definido por toda el área del recubrimiento, limitado por su superficie exterior, es material de recubrimiento adherido, y el resto es aire, otro gas o vacío, dependiendo de la modalidad deseada.

En una modalidad del método de la invención, el material inorgánico utilizado para el recubrimiento es nitruro, boruro o carburo.

En una modalidad del método de la presente invención, el segundo material (B) utilizado para el recubrimiento es un óxido aleado con litio, como el óxido de cobalto de litio (LiCoO_2), el óxido de manganeso de litio (LiMn_2O_4) o el fosfato de hierro de litio (LiFePO_4), que puede ser utilizado como material de cátodo para acumuladores de iones de litio.

En una modalidad del método de la presente invención, el despegue del material del objetivo (es decir, la vaporización y formación de partículas) y la transferencia del material del objetivo al objeto o superficie a recubrir se logra mediante pulsos láser dirigidos, en los que la duración temporal de un pulso láser individual está entre 0,5 ps - 10 ns. En una modalidad de la invención, la superficie a ser recubierta es una película de polímero.

En una modalidad del método de la presente invención, se generan pulsos láser a una frecuencia de repetición que está entre 50 kHz - 100 MHz.

En una modalidad del método de la presente invención, la película de polímero que se va a recubrir es polietileno o polipropileno.

5 En una modalidad del método de la presente invención, el material a ser recubierto es una banda de metal, como una banda de aluminio, cobre o acero.

En una modalidad del método de la presente invención, la ablación por láser y el recubrimiento se producen en una cámara de vacío, en un vacío o gas de fondo, y a una presión controlada de 10^{-8} - 1000 mbar.

10 Breve descripción de las figuras.

La Figura 1 ilustra el principio de operación del método de la presente invención, en el que el objetivo tiene dos materiales diferentes con diferentes umbrales de ablación,

15 La Figura 2 ilustra un ejemplo de las modalidades de la invención, en el que el objetivo está formado por partículas recubiertas,

La Figura 3 ilustra el principio de un proceso de ablación láser con diferentes componentes físicos en un ejemplo de la invención,

20 La Figura 4 ilustra un ejemplo, en el que una película separadora porosa está recubierta con el principio de la invención.,

25 La Figura 5 ilustra el principio de formar un frente de pulso láser en forma de abanico y unilateralizado con una disposición de aparato de la invención, y

La Figura 6 ilustra un ejemplo del denominado principio de rollo a rollo relacionado con un proceso de recubrimiento.

30 Descripción detallada de la invención

En el método de la invención se fabrica un material del objetivo compuesto, en el que se han utilizado dos materiales diferentes, siendo el primer material (A) capaz de dispersarse en ablación antes que el segundo material (B) del material del objetivo. La separación del primer material (A) del objetivo y la dispersión puede ocurrir, por ejemplo, mediante atomización.

35 El material del objetivo compuesto se puede fabricar con varios procesos diferentes, como mezclando los diferentes componentes entre sí en una relación deseada y comprimiendo (es decir, "compactando") la mezcla para formar el material del objetivo mediante calor y/o presión. Los materiales de origen del objetivo pueden estar en primer lugar en forma de polvo. Después de compactar, el material del objetivo puede estar completa o parcialmente condensado. Una forma de compactar los polvos es presionar los materiales en forma de polvo inicial en frío mediante compresión no confinada o compresión isostática en frío en un molde fijo, que finalmente se sinteriza para formar un material del objetivo compacto más denso y fuerte mediante la aplicación de temperatura. Si la resistencia de al menos un material del objetivo es suficientemente baja, el material del objetivo puede ser comprimido en un material del objetivo suficientemente denso y fuerte mediante calor y presión incluso en un solo paso.

40 En la parte inferior de la Figura 1 hay un ejemplo de un objetivo comprimido, es decir, compactado, en el que el material 12 es el primer material del objetivo (A) y el material 13 es el segundo material (B) en forma de partículas, que formará al menos la mayor parte del recubrimiento que se está formando. El material de las partículas, su distribución de tamaño y otros parámetros relacionados con las partículas pueden ser elegidos de una manera deseada de acuerdo con la modalidad del objeto típicamente utilizado.

45 Para promover la dispersión controlada, es esencial fabricar el material del objetivo de manera que, a medida que el material (A) se dispersa más fácilmente, se formen partículas de una forma y tamaño deseados a partir del material (B), que se dirigen hacia el sustrato. Esto puede verse afectado por la combinación adecuada de los componentes materiales (A) y (B) de manera que se formen caminos por el material (A) que se dispersa más fácilmente en el material compactado de la manera deseada. El material (A) que se dispersa más fácilmente puede formar una película o capa delgada en las superficies de límite del segundo material (B), que puede ser continua o discontinua.

50 Los componentes del material del objetivo deben elegirse de manera que el flujo de material producido a partir de los materiales (A) y (B) a medida que el primer material (A) se dispersa, se dirija desde la superficie del material del objetivo hacia el objeto que se va a recubrir con una velocidad suficiente, asegurando así la adherencia tanto al sustrato como recíprocamente entre las partículas. Sin embargo, la energía del flujo de material (que contiene las partículas y el material atomizado) no debe ser demasiado fuerte, porque en el caso de ciertos materiales podría dañar el material que se va a recubrir. Especialmente en los casos en que el flujo de material aumenta la temperatura del sustrato al impactarlo, el aumento de temperatura junto con la energía cinética del flujo de material puede causar daños.

Los pulsos láser dirigidos al material del objetivo deben ser concebidos de manera que separen todos los componentes materiales del material del objetivo de forma controlada y en la forma deseada. En algunos casos, es ventajoso desintegrar solo el material (A) que se dispersa más fácilmente del objetivo de dos componentes y minimizar los impactos del pulso láser, como la atomización en el segundo material (B). En este caso, el objetivo es que el segundo material (B) forme, por ejemplo, una capa de material poroso en la superficie del sustrato y que, al elegir el segundo material (B) como material del objetivo de acuerdo con una cierta distribución de tamaño a medida que se acumula en la superficie del sustrato, también se genere una distribución de poros deseada en el recubrimiento.

En un segundo ejemplo de la invención, el objetivo es que también el segundo material (B) se disperse en parte de manera que forme junto con el material que se dispersa más fácilmente (A) una capa que aumenta su resistencia alrededor de las partículas (B) y las superficies de contacto.

La profundidad de impacto de los pulsos láser, es decir, la profundidad en la que la energía aportada por los pulsos láser logra dispersarse ya sea en el primer material (A) o tanto en el material (A) como en el (B) simultáneamente, está controlada por parámetros centrales, como la energía, la longitud y la longitud de onda de los pulsos láser. Si, por ejemplo, la dispersión del primer material (A) ocurre demasiado profundo, existe el riesgo de que la transferencia del segundo material (B) ocurra como partículas demasiado grandes, de modo que las partículas en el segundo material (B) no se separen completamente entre sí.

El proceso de ablación por láser se describe a continuación haciendo referencia a la Figura 1. Se necesita una fuente láser 11 como fuente de energía en la ablación, la fuente láser emitiendo pulsos láser muy cortos a una frecuencia de repetición deseada. La frecuencia de repetición puede ser, por ejemplo, entre 50 kHz - 100 MHz. La fuente de láser se coloca de manera que los pulsos puedan ser dirigidos a la superficie del objetivo compactado. En la Figura 1, el ángulo de llegada de los pulsos se representa como llegando oblicuamente a la superficie del objetivo a procesar, pero el ángulo se puede elegir libremente para que el material desprendido se disperse en la dirección del objeto a recubrir y también en una dirección diferente del lugar de la fuente láser.

En el ejemplo de la invención se forma un flujo de material, que consiste en el conjunto de partículas 13' que comprende el segundo material B y el material atomizado (A) 12' que lo rodea. Las partículas del flujo del material pueden ser naturalmente de muchos tamaños y formas diferentes. Los parámetros utilizados en el proceso de ablación láser junto con las propiedades del material del objetivo compactado definen las características de las partículas desprendidas del flujo de material.

El propósito del proceso es hacer que el flujo del material colisione con la superficie u objeto 14 a ser recubierto. Porque 12' se atomiza más fácilmente despegando material y 13' son partículas, 12' funciona como un transmisor para las partículas 13' en el flujo de material. El resultado final es un flujo de material que impacta fuertemente la superficie u objeto 14 que se va a recubrir, del cual las partículas 13' se adhieren firmemente a la superficie, formando el recubrimiento 15. Debido al transmisor A, el recubrimiento puede hacerse poroso, cuando se desee, y la cantidad de porosidad también se puede ajustar a un nivel deseado, es decir, el número de poros por unidad de volumen del recubrimiento y la distribución de tamaño y calidad de los poros son ajustables según se desee ajustando los parámetros del proceso de ablación y la composición del material del objetivo.

Una segunda modalidad de la invención se refiere a una forma alternativa de recubrimiento presentada en la reivindicación 8 mediante el uso de un tipo diferente de formación de blanco, ver Figura 2. En este ejemplo, el objetivo está construido a partir de sustancias en polvo. Así, el polvo en sí forma el conjunto de partículas 13. En esta modalidad, un polvo tipo 13 está recubierto con un material metálico, inorgánico u orgánico 12, correspondiente al primer material (A) según la notación anterior. El dicho primer material (A) que recubre las partículas tiene, por lo tanto, un umbral de ablación más bajo en comparación con el umbral de ablación de las partículas.

El dicho polvo recubierto puede ser compactado en un objetivo a alta presión y temperatura. El proceso de ablación láser en sí puede llevarse a cabo de la misma manera que en la modalidad de la Figura 1. En otras palabras, los pulsos láser cortos de la fuente láser 11 se pueden transmitir a una frecuencia de repetición deseada y dirigir a la superficie del objetivo compactado en un ángulo de incidencia deseado. El flujo de material de despegue se forma de tal manera que el material que se ablaciona más fácilmente forma una nube atomizada vaporizada 12', entre la cual se mueven las partículas que se ablacionan ligeramente más tarde (sin un recubrimiento) 13'. Así, el flujo de material típicamente consiste en "burbujas" formadas por el material de recubrimiento de partículas atomizadas, cada burbuja teniendo en su interior un número de partículas de polvo que han perdido su material de recubrimiento por ablación.

Al impactar sobre la superficie actual 14 a recubrir, el flujo de material se comporta como se ha descrito y las partículas 13' se adhieren a la superficie 14 formando un recubrimiento poroso 15 sobre el objeto o superficie 14.

La Figura 3 presenta nuevamente como vista principal las partes utilizadas en el método de ablación por láser de la invención, así como las superficies de material tratadas y las direcciones de desplazamiento de los materiales. En la Figura 3, la fuente de energía para el proceso de ablación es la fuente de luz láser 31, desde la cual la luz láser se dirige en cortos pulsos 32 hacia el material del objetivo 33. Los pulsos láser 32 causan un desprendimiento local del material del objetivo en forma de partículas o partes similares sobre la superficie del material del objetivo 33, las

partículas habiendo sido descritas con más detalle anteriormente. Se genera así un flujo de material de partícula 34, que se extiende hacia el material 35 que debe ser recubierto. La orientación correcta se puede realizar ajustando la dirección del plano de la superficie del material del objetivo 33 para que esté adecuadamente biselado en relación con la dirección de los pulsos láser que llegan 32, de modo que la dirección de la energía cinética liberada en forma de plasma sea hacia el material 35 que se va a recubrir. La distancia de la fuente láser 31 al objetivo 33, o el ángulo de dirección de los pulsos láser 32 en relación con la superficie del objetivo 33, puede así ser variada, cuando se desee. Además, se puede colocar un arreglo separado entre la fuente láser 31 y el objetivo 33, con el cual se puede unilateralizar el frente del pulso láser que impacta en el objetivo 33. Hay una Figura 5 separada de este arreglo.

El flujo de material de plasma y partículas 34 en la Figura 3 puede ser en forma de abanico, de modo que se pueda recubrir una mayor área a la vez en la zona de la superficie 35 que se va a recubrir utilizando el ángulo de dirección seleccionado y una ubicación determinada del objeto a recubrir. En una segunda modalidad, el material a ser recubierto puede ser movido, y hay una Figura 6 de este ejemplo.

La Figura 4 presenta una vista estructural ilustrativa de la película separadora para acumuladores de litio que funciona como una modalidad de la presente invención después de que la película ha sido recubierta utilizando el método de la invención. La película separadora 42 utilizada en aplicaciones de acumuladores es típicamente a base de polímeros y tiene una estructura microporosa 43, como se ha mencionado anteriormente. Los poros 43 de la película de polímero pueden ser de tamaños variables. Además, el recubrimiento 41 que consiste en material inorgánico tiene una estructura porosa. La porosidad de las películas de polímero microporoso en las películas separadoras para acumuladores de litio es típicamente entre 30 y 50 porcentajes volumétricos, y el objetivo es que la porosidad de un recubrimiento inorgánico sea al menos del 30 porcentajes gravimétricos. Es esencial que la porosidad del material inorgánico sea principalmente completa, lo que permite que el electrolito pueda humedecer la película de la mejor manera posible. Se logra un material poroso al desprender el material mediante ablación láser y crear circunstancias en el que se forman nanopartículas de típicamente 10 - 100 nm o grupos de partículas formados por estas como material desprendido. A medida que estas partículas y grupos de partículas se acumulan sobre la superficie de la película de polímero, forman un recubrimiento poroso. Alternativamente, el desprendimiento de material realizado por ablación láser ocurre total o parcialmente a través de partículas fundidas o partículas que se desprenden del material del objetivo, las cuales forman un recubrimiento de material inorgánico sobre la superficie de la película de polímero. El mecanismo anterior produce una distribución de partículas más fina, de modo que también la distribución de poros se vuelve más fina. En la práctica, el recubrimiento se genera a menudo por ambos mecanismos, que se complementa además con el plasma generado como resultado de la ablación por láser. La estructura y porosidad del recubrimiento inorgánico se ajustan controlando los mecanismos de separación de los diferentes materiales.

Para mejorar la calidad uniforme y la productividad del recubrimiento, es ventajoso producir un flujo de material lo más amplio posible desde el objetivo hasta el sustrato. En un ejemplo de las modalidades de la invención, esto se puede lograr dispersando los pulsos láser en un frente de pulso láser que viaja en el mismo plano mediante espejos de giro. Este arreglo se ilustra en la Figura 5. En lugar del objetivo, los pulsos láser 32 de la fuente láser 31 se dirigen aquí a los espejos de giro 51. Este tipo de estructura de espejo puede ser, por ejemplo, una superficie de espejo hexagonal giratoria alrededor de su eje. Los pulsos láser 32 se reflejan en los espejos giratorios 51 en una formación de pulsos láser en forma de abanico (o distribución del haz de láser), y los pulsos reflejados se dirigen a la lente telecéntrica 52. Mediante la lente telecéntrica 52, el frente del pulso láser puede ser dirigido esencialmente como un frente de pulso láser paralelo 53, de modo que todos los pulsos láser impacten el material del objetivo 33 en el mismo ángulo para formar las partículas. En este ejemplo de la figura el dicho ángulo es de 90°.

El proceso de recubrimiento puede escalarse para ser más eficiente, de modo que el material a recubrir, como una película separadora, se establece para viajar entre dos rodillos o rodillos en rotación. Un diagrama básico de tal disposición de aparato está ilustrado en la Figura 6. El material ablacionado se dirige a la anchura de recubrimiento deseada desde una o varias fuentes de recubrimiento, es decir, objetivos 33, de modo que la superficie del material 62 que se va a recubrir se descarga continuamente del rodillo 61a para ser recubierta en el área de procesamiento de una cámara de recubrimiento, y después de que el material haya obtenido su recubrimiento, el material 63 se recoge en un segundo rodillo 61b para su almacenamiento. El método se puede denominar un principio de rollo a rollo. En otras palabras, la película separadora 62 que se va a recubrir está originalmente alrededor del rodillo 61a. El aparato de ablación con sus fuentes láser 31 y materiales del objetivos 33 está comprendido de la misma manera que se ha descrito anteriormente. Los pulsos láser 32 hacen que el material se libere como un flujo de partículas 34 (en otras palabras, en forma de un flujo de material) hacia el material 62 que se va a recubrir, y como consecuencia de la adherencia se produce la película de polímero recubierta 63. La película de polímero recubierta 63 se deja girar alrededor del segundo rodillo 61b, siendo la dirección de movimiento de la película de izquierda a derecha en el caso de la Figura 6. Las estructuras de rodillo 61a, 61b pueden ser controladas por motores. El área a recubrir de la película separadora puede ser toda el área de la superficie, vista desde la dirección de la profundidad, o solo una parte de la medida orientada a la profundidad de la superficie en un momento dado. El uso de soluciones de espejo de acuerdo con la Figura 5 y el alcance en la dirección de profundidad del frente láser paralelo ciertamente tiene un impacto directo en cuán grande puede ser el área que se puede recubrir a la vez. Igualmente, se puede seleccionar una parte deseada (longitud) de la película para el recubrimiento en la dirección del movimiento de la película, o alternativamente, se puede pasar por todo el rollo desde el principio hasta el final de modo que todo el rollo esté recubierto. Con la estructura de la Figura 6 es posible realizar el recubrimiento de manera más eficiente y de una forma bien adecuada para la

producción industrial.

Además del método de fabricación, la idea inventiva que comprende los materiales, objetos y componentes recubiertos logrados como resultado final, y el uso del método de fabricación presentado, por ejemplo, para el recubrimiento de películas separadoras porosas para acumuladores de litio, para el recubrimiento de materiales catódicos porosos de acumuladores de litio, y para la fabricación de recubrimientos porosos para sensores. En principio, el objeto de la invención puede ser cualquier superficie que necesite ser recubierta con un recubrimiento de alta calidad, es decir, una película delgada, por ejemplo, relacionada con la protección de un material o con la mejora o cambio de una cierta característica física. El resultado final es entonces la generación de un producto recubierto que cumple con las características físicas o eléctricas deseadas o condiciones de resistencia o porosidad deseadas.

En otras palabras, la idea inventiva de la invención también comprende el objeto o superficie recubierta con un recubrimiento de tipo película delgada obtenido como resultado de un método de ablación. Este recubrimiento se produce a partir de un objetivo compactado por ablación láser, y el objetivo que comprende dos materiales del objetivo diferentes. Una característica del producto y también del método es que el umbral de ablación del primer material del objetivo (es decir, un componente material utilizado en el objetivo) es más bajo, es decir, menor que el umbral de ablación del segundo material del objetivo en el objetivo. Además, el segundo material con el umbral de ablación más alto forma la parte principal del recubrimiento producido en el producto final, y el recubrimiento generado tiene una estructura porosa.

El método de la invención tiene las siguientes ventajas:

- i. Los recubrimientos porosos se pueden fabricar con una distribución de poros deseada al elegir partículas de tamaños adecuados (o con una distribución de tamaños adecuada) y formas para la fabricación de materiales del objetivo y al utilizar las selecciones de material para crear condiciones para la dispersión controlada del material mediante el impacto de la energía generada por los pulsos láser.
- ii. La cantidad de potencia láser necesaria se puede reducir al elegir un material que se disperse más fácilmente, cuando sea necesario.
- iii. El estrés térmico puede ser reducido, porque la cantidad de potencia del láser puede disminuirse de acuerdo con el elemento ii.
- iv. La eficiencia de producción puede incrementarse, porque la ablación láser solo necesita desintegrar una pequeña parte del material del objetivo, cuyo umbral de dispersión puede ser reducido, por ejemplo, mediante mezcla.
- v. Debido a que el material se dispersa de manera selectiva, la composición del recubrimiento puede mantenerse estable de manera controlada, si no ocurre una dispersión significativa del componente material que es esencial para la funcionalidad.

En la invención es posible combinar las mencionadas características individuales de la invención descritas anteriormente y en las reivindicaciones dependientes en nuevas combinaciones, en la que se pueden incluir dos o más características individuales en una misma modalidad.

La presente invención no se limita solo a los ejemplos presentados, sino que muchas variaciones son posibles dentro del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un recubrimiento por medio de pulsos láser, caracterizado porque
 - un objetivo de una forma deseada se fabrica a partir de dos materiales diferentes por medio de presión y/o temperatura mediante compactación, en el que el umbral de ablación (J/cm^2) del primer material del objetivo es menor que el del segundo material; en el que el primer material funciona como un recubrimiento para las partículas del segundo material, que es una sustancia en polvo, formando así el primer y el segundo material juntos un polvo recubierto antes de la compactación; y en el que el primer material es un material metálico, inorgánico u orgánico;
 - los pulsos láser se dirigen al objetivo para desprender los materiales y formar partículas con un tamaño y una distribución de material deseados, en el que la diferencia en los umbrales de ablación entre el primer material y el segundo material intensifica la ablación selectiva y la dispersión controlada del material en partículas, en el que la duración de un pulso láser individual está entre 0,5 ps - 10 ns; y
 - los materiales desprendidos del objetivo se dirigen hacia el sustrato para formar un recubrimiento en la superficie o parte de la superficie del sustrato.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el umbral de ablación (J/cm^2) del primer material utilizado en el objetivo es al menos un 10 % más bajo que el umbral de ablación del segundo material.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-2, caracterizado porque la capacidad del primer material con el umbral de ablación más bajo para absorber energía láser se ha mejorado aún más mediante la mezcla con al menos 0,05 porcentaje gravimétrico de un componente de mezcla.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-3, caracterizado porque la proporción del primer material con el umbral de ablación más bajo del objetivo es al menos 0,01 porcentaje gravimétrico.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, caracterizado porque al menos 50 porcentajes gravimétricos del objetivo es material inorgánico.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, caracterizado porque al menos 50 porcentajes gravimétricos del objetivo son material metálico.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, caracterizado porque al menos 50 porcentajes gravimétricos del objetivo es material polimérico.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, caracterizado porque el recubrimiento formado sobre la superficie del sustrato tiene una porosidad de al menos 5 porcentaje gravimétrico.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-8, caracterizado porque los pulsos láser son dirigidos a espejos giratorios, en el que se forma una distribución de haz láser en forma de abanico, que se dirige a una lente telecéntrica, utilizándose la lente para formar un frente de pulso láser esencialmente paralelo, el cual se dirige posteriormente al objetivo para formar partículas.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-9, caracterizado porque la ablación láser y el recubrimiento se producen en una cámara de vacío, vacío o gas de fondo y en una presión controlada de 10^{-8} - 1000 mbar.
11. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el material inorgánico es óxido de aluminio u óxido de silicio.
12. Uso del método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-11 para el recubrimiento de películas separadoras porosas para acumuladores de litio.
13. Uso del método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-11 para el recubrimiento de materiales catódicos porosos para acumuladores de litio.
14. Uso del método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-11 para la fabricación de recubrimientos porosos para sensores.

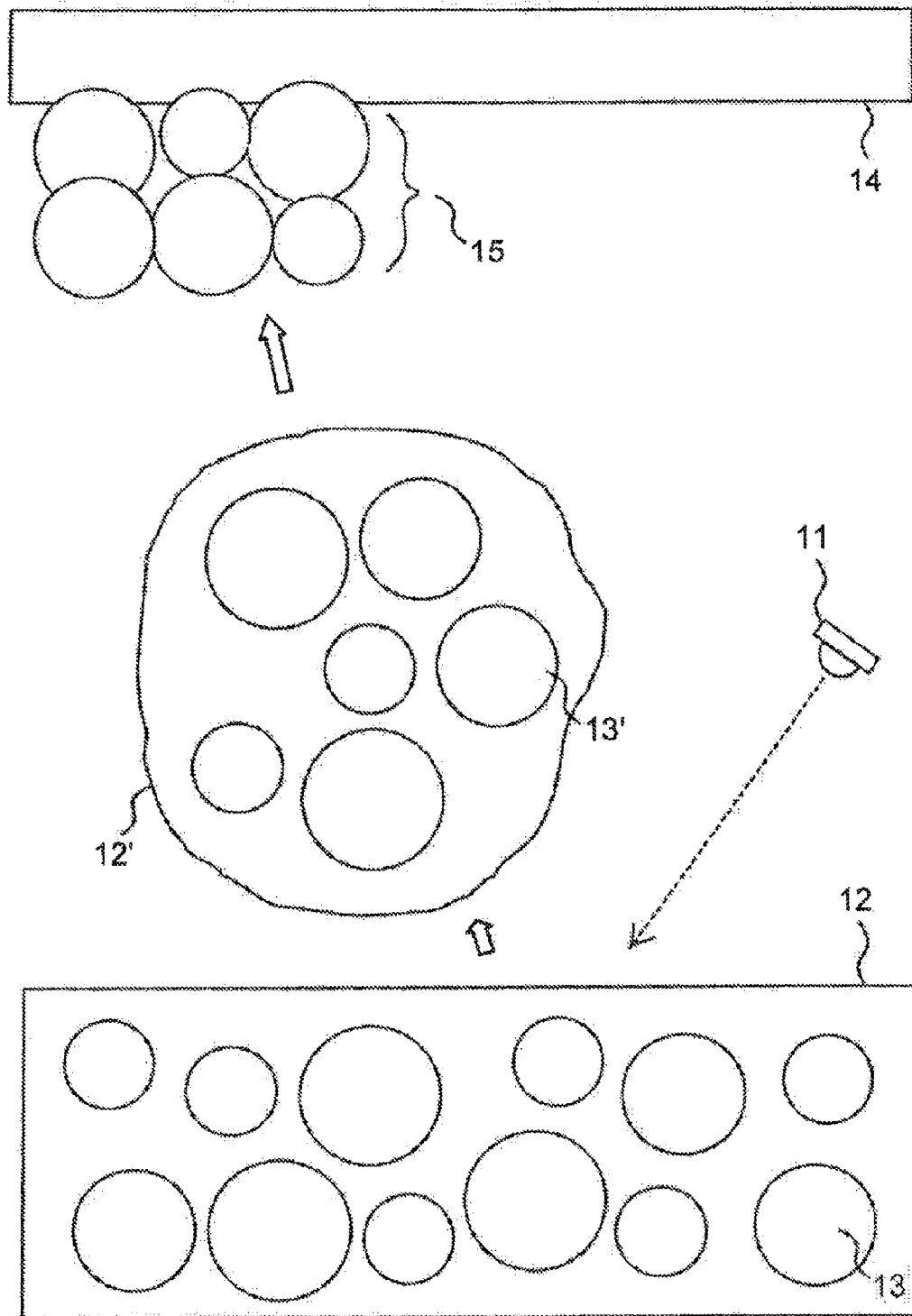


Figura 1

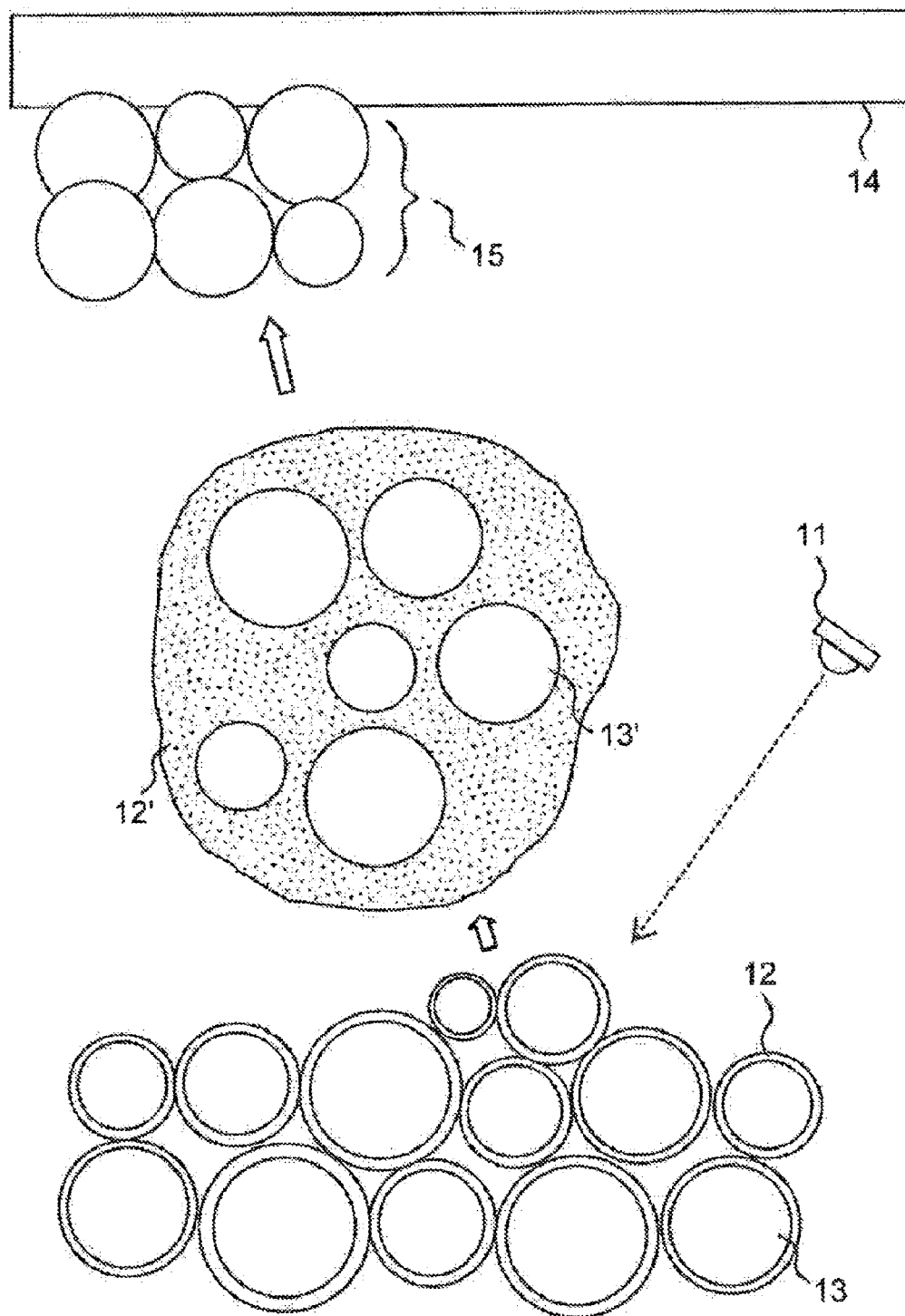


Figura 2

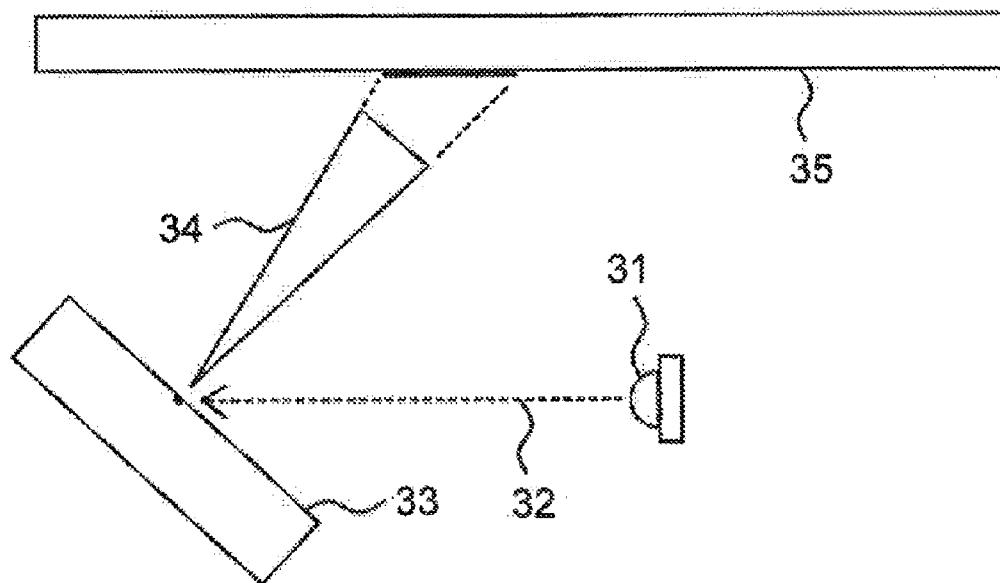


Figura 3

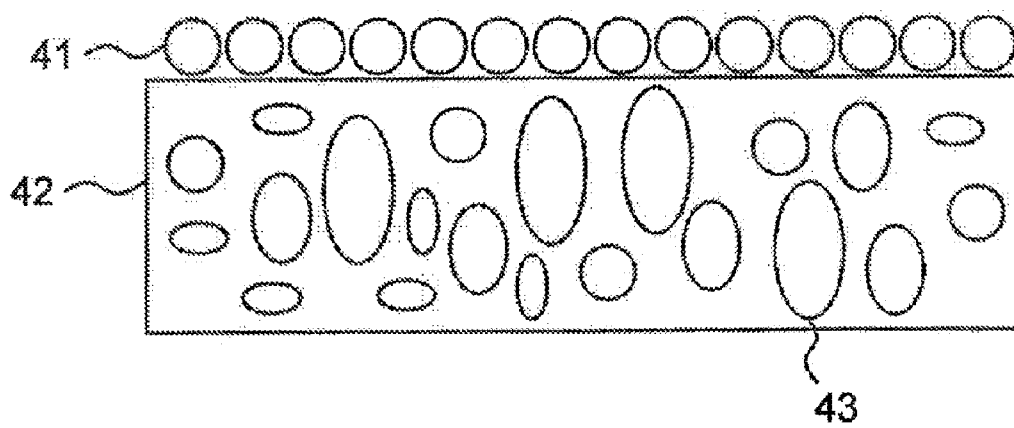


Figura 4

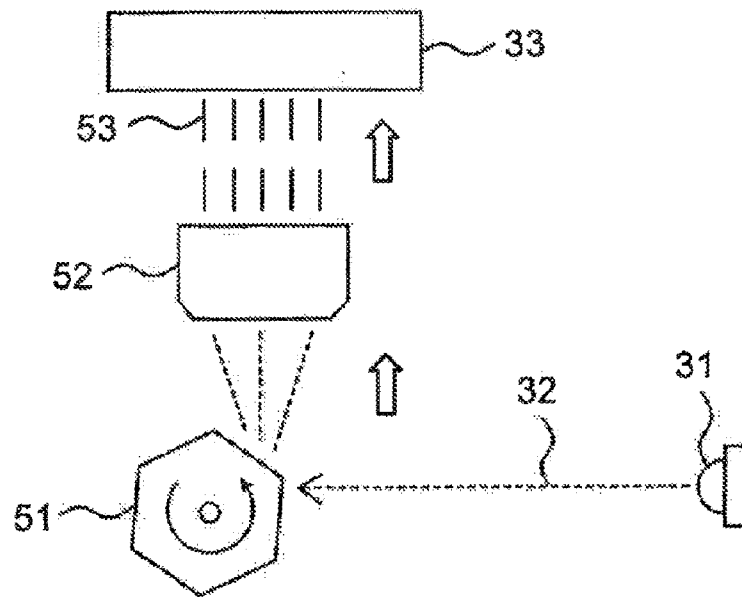


Figura 5

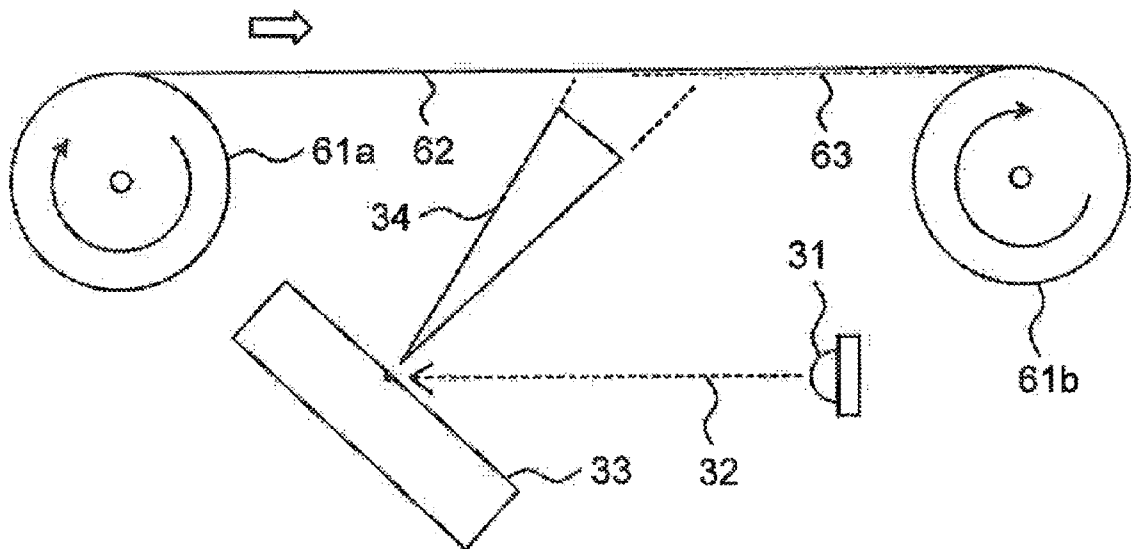


Figura 6