



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 283 312**

⑤1 Int. Cl.:
B05D 7/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **00955757 .0**

⑧6 Fecha de presentación : **17.08.2000**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1218113**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

⑤4 Título: **Recubrimientos nanoestructurales.**

③0 Prioridad: **18.08.1999 US 376625**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

⑦3 Titular/es: **nGimat Co.**
5315 Peachtree Industrial Boulevard
Atlanta, Georgia 30341-2107, US

⑦2 Inventor/es: **Hunt, Andrew, Tye y**
Luten, Henry, A., III

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

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

Recubrimientos nanoestructurales.

5 La presente invención involucra un recubrimiento de superficie nanoestructural para una mejor adhesión a materiales. Más específicamente, esta invención es un producto laminado intermedio, útil para la producción de un producto laminado final, por medio de la transferencia a un sustrato de un recubrimiento con una superficie que ha sido tornada áspera y los métodos para producir estos dos productos.

10 Campo de la invención

En el campo de la industria de los recubrimientos de película delgada, a veces se requiere tener la película delgada adherida o revestida a un sustrato más grueso del mismo o diferente material. Para incrementar la adhesión al sustrato, la superficie del recubrimiento de película delgada en contacto con el sustrato puede ser tornada áspera por medio del proceso de aguafuerte u otros procesos. Estos procesos son difíciles de controlar y pueden reducir la integridad del recubrimiento de película delgada, a menos que la película sea relativamente gruesa. Además, los procesos de aguafuerte implican el uso de materiales dañinos para el medio ambiente, que deben ser procesados, reciclados y/o desechados. Una de las aplicaciones de película delgada involucra la producción de una película delgada de cobre, primero depositando cobre en un sustrato temporal y luego transfiriendo la película delgada a un sustrato final para la producción de circuitos integrados, tableros de circuitos impresos y otras aplicaciones electrónicas. Para aplicar la capa delgada al producto final, la película delgada debe poder pelarse del sustrato temporal y al mismo tiempo debe adherirse lo suficiente a la superficie del sustrato temporal para permanecer en su lugar durante su manejo. El sustrato temporal (a menudo aluminio o cobre) es pelado de la película delgada de cobre, dejando la película delgada de cobre en el sustrato final. Aunque hay métodos de arte previo para la formación de películas delgadas en sustratos temporales, algunos de estos métodos requieren una atmósfera de vacío, lo cual impide el uso de algunos materiales y hace difícil el enfriamiento del sustrato. La presente invención supera estas y otras desventajas depositando directamente la película delgada en el sustrato temporal, por medio de deposición química de vapor asistida por combustión (CCVD) o deposición de calor concentrado (CHD). Esto resulta en una película delgada que está firmemente soportada por un sustrato para propósitos de manejo y que puede ser pelada fácilmente del sustrato para su uso. Además, el producto resultante usando los métodos divulgados, produce una superficie expuesta que se ha tornado áspera, con características nanoestructurales que interactúan con el sustrato final. Esto produce una adhesión más fuerte entre la película delgada y el sustrato final permanente y el producto, suministrando al mismo tiempo una capa delgada continua.

La patente de EE.UU. No. 3,969,199, otorgada a Berdan *et al.*, el 13 de Julio de 1976, describe un método para recubrir aluminio con un depósito de cobre removible. Este método implica el pretratamiento del portador de aluminio con una solución alcalina, acuosa, álcali, metálica de zincado que contiene una cantidad pequeña de sal soluble en agua. La sal es seleccionada de hierro, cobalto y níquel. Este recubrimiento temporal es luego removido usando un ácido. De esta manera, con el pretratamiento del portador de aluminio, el cobre inicial electroplateado al aluminio consiste de una alta densidad de núcleos de cobre pequeños. Esto resulta en resistencias al pelado no mayores a 0.35 N/mm. Aunque los métodos de pretratamiento descritos en esta patente pueden ser útiles con la presente invención, no se discute nada relacionado acerca de tornar áspera la superficie de cobre expuesta.

Laminados de recubrimiento de metal son el tema principal de la patente de EE.UU No. 3,984,598, otorgada a Sarazin *et al*, el 5 de Octubre de 1976. Estos laminados comprenden un recubrimiento metálico de 1 a 20 micras de espesor que es depositado en un sustrato, después que el sustrato es tratado con un agente de remoción. Uno de los ejemplos dados, es el recubrimiento de acero inoxidable con una capa de cobre, después que el acero inoxidable es tratado con un agente de remoción de silano. La parte superior del cobre es tratada al pasarle una corriente de alta densidad y oxidando la superficie usando calor. La superficie oxidada es tratada con un agente adhesivo de silano y luego es adherida a un laminado de resina epoxi con fibra de vidrio. El acero inoxidable es luego removido. Aunque un alto grado de adhesión entre el recubrimiento de cobre y el laminado de resina epoxi con fibra de vidrio se puede alcanzar usando este método, un buen número de pasos están involucrados, resultando en un proceso costoso. A diferencia de la técnica anterior, la presente invención torna áspera la superficie expuesta del cobre (u otro material) durante la operación de recubrimiento, de tal manera que reduce los costos y el efecto en el medio ambiente. Además, las estructuras más grandes asociadas con la superficies de cobre de la patente mencionada, reducen la conductividad total por unidad de peso de cobre, a diferencia al producto de la presente invención que simplemente torna áspera una superficie de cobre puro con estructuras pequeñas, permitiendo películas más delgadas y reduciendo la cantidad de cobre usado; esto significa que tiempos más cortos serían requeridos para el proceso de aguafuerte.

En las patentes de EE.UU. No. 4,357,395, 4,383,003 y 4,431,710 otorgadas a Lifshin *et al.* el 2 de Noviembre de 1982, el 10 de Mayo de 1983 y el 14 de Febrero 14 de 1984 respectivamente, un grupo de métodos de transferencia de laminación y productos son descritos. El más pertinente de estos métodos y productos se muestra en la figura 6 de la primera patente (No. 4,357,395). Un astralón de aluminio es primero tratado con un agente de remoción (tal como dióxido de silicón, óxido de silicio o soda-cal de vidrio). Un recubrimiento de cobre es luego aplicado por pulverización (sputtering) u otra técnica de recubrimiento, produciendo una película delgada de cobre (hasta 25 micras) con un tamaño de grano relativamente pequeño. La superficie expuesta del recubrimiento de cobre es entonces tratada electrolíticamente o por otros métodos para alterar la morfología de la superficie de cobre. Esto incrementa el enclavijado mecánico del cobre cuando se adhiere a otra superficie. Uno de estos métodos implica el tratamiento de la superficie de cobre con baños de sulfato de cobre de concentraciones progresivamente menores. Los detalles

(tamaño de grano o relevo) de la superficie que ha sido tornada áspera no son divulgados, sin embargo, resistencias al pelado del orden de 1.4 N/mm son alcanzadas. Como con los otros métodos conocidos, los métodos discutidos en estas patentes involucran muchos pasos para obtener el producto final. Además, mientras que el producto final si incluye una superficie de cobre que ha sido tornada áspera, las estructuras de la superficie no son uniformes y son

5 más grandes que las de la superficie nanoestructural de la presente invención. Esto puede resultar en áreas que tienen mayor adhesión que otras y también como áreas con capacidades variables para conducir corriente. Proveyendo una superficie de características nanoestructurales, la presente invención suministra adhesión uniforme a través de toda la superficie usando un mínimo de cobre adicional u otro material de recubrimiento.

10 La patente de EE.UU. No 5,057,372, otorgada a Imflad *et al.*, el 12 de Octubre de 1991, se enfoca en una película de multicapas y un laminado para uso en la producción de tableros de circuitos impresos. La película de multicapas actúa como astralón para un foil metálico, como por ejemplo cobre. Una capa adhesiva se incluye en la superficie del astralón. La capa adhesiva es calentada o suavizada para crear un enlace removible entre el foil de cobre y el astralón. Después de que el laminado de película/foil es puesto en una prensa calentada para laminación o moldeado

15 a la prepreg, el astralón es fácilmente removido. Las resistencias al pelado están entre 7×10^{-2} y 8.7×10^{-4} N/mm y preferiblemente entre 1.75×10^{-2} y 1.75×10^{-3} N/mm. Esta patente se enfoca principalmente en la interface entre la película y el foil metálico y por lo tanto, los detalles relacionados la superficie de cobre expuesta o los métodos de producción usados para el foil de cobre, no son divulgados.

20 Un laminado fácilmente pelable o químicamente removible se describe en la patente de EE.UU. No. 5,322,975, otorgada a Nagy *et al.*, el 21 de Junio 21 de 1994. Este laminado incluye una capa de aluminio con una capa de óxido de aluminio. Una capa delgada de foil de cobre es entonces electrochapada en la capa de óxido de aluminio y una capa delgada de latón es electrochapada en el cobre. Esto resulta en un depósito de cobre que exhibe una porosidad baja, mientras que la capa de latón provee una barrera térmica entre el sustrato polimérico y el foil de cobre. La capa de

25 óxido de aluminio actúa como un agente de remoción para la capa de aluminio. La resistencia al pelado entre las capas de aluminio y cobre depende del espesor de la capa de óxido de aluminio y está preferiblemente entre 1.75×10^{-2} y 8.75 N/mm. Aunque la capa de latón es citada como minimizadora de la degradación de la resistencia al pelado entre la capa de cobre y el sustrato polimérico, no hay discusión acerca de tornar áspera la superficie de cobre.

30 Se observa que ninguna de las referencias y patentes mencionadas, tomadas solas o combinadas, describen la invención presente como se reivindica.

La presente invención consiste de un producto, definido en la reivindicación anexada 1, que incluye una película delgada de un primer material, la cuál está en un sustrato portador de un segundo material. Dicha película delgada

35 tiene una superficie estructurada opuesta al lado de dicho sustrato portador con estructuras de superficie que abarcan en su mayor parte diámetros o alturas por debajo de una micra, para una interacción mejorada con materiales adjuntos, donde dicha película delgada puede removerse del dicho sustrato portador.

La invención también provee un método para fabricar dicho producto, como se define en la reivindicación anexada 17, el cuál incluye el paso de recubrimiento del sustrato con dicha película delgada. El método comprende los

40 siguientes pasos:

- i. bombeo de una solución que contiene los constituyentes de la película delgada al primer extremo de un tubo de diámetro pequeño;
- 45 ii. suministro de gases calientes a un tubo de diámetro grande que rodea al tubo de diámetro pequeño; los gases calientes por lo tanto calientan el tubo de diámetro pequeño y la solución dentro del tubo de diámetro pequeño;
- 50 iii. inyección de la solución desde el segundo extremo del tubo de diámetro pequeño, la solución atomizándose al ser inyectada y el segundo extremo del tubo en cercana proximidad al sustrato; donde
- iv. el tubo grande tiene una placa que se configura fácilmente y es paralela al sustrato; la placa por lo tanto forma una zona de deposición y una zona de barrera de tal manera que los gases calientes calientan el
- 55 sustrato en la zona de deposición y proveen la zona de barrera cerca a la zona de deposición;
- v. la zona de barrera que evita que gases atmosféricos entren a la zona de deposición.

La presente invención se enfoca al producto de película delgada conductora con propiedades adhesivas mejoradas

60 y también a un método para hacer un producto laminado con este producto de película delgada embebido en este o sobre este, como se define en la reivindicación anexada 18. Como se describió anteriormente, una de las aplicaciones de estas películas delgadas, es la industria de los circuitos impresos donde el producto es una película delgada de material conductor tal como cobre, que es primero depositada en un sustrato temporal de aluminio (o alternativa-

65 mente, cualquier sustrato metálico, cerámico u orgánico al cuál una adhesión pelable moderada es formada). En otra configuración, el producto de la presente invención está formado por la película delgada siendo cubierta con prepreg u otro material dieléctrico de tablero de circuito y el sustrato temporal removido. Este material dieléctrico puede tener la película delgada conductora a un lado o ambos lados para uso en un tablero de circuito u otras aplicaciones. En otra configuración adicional, el producto de la presente invención puede ser usado como un producto laminado que incluye

la película delgada adherida al material de tablero de circuito con un revestimiento de material conductor adicional, con cualquier proceso que incluya electrochapado en la película delgada. Aguafuerte, chapeado de patrón o cualquier método conocido para fabricar circuitos puede ser usado luego para crear un conductor discreto de líneas o áreas y obtener un producto final como se describe más adelante. Debe señalarse que la presente invención es útil para un gran número de diferentes materiales y aplicaciones. Los ejemplos descritos más adelante involucran el recubrimiento de una película delgada de cobre en un sustrato temporal de aluminio, como se usa a menudo en la producción de tableros de circuitos; sin embargo, estos son simplemente ejemplos y no pretenden ser limitantes. El objetivo básico es producir un alto nivel de adhesión (mayor a 0.7 N/mm y preferiblemente más grande que 1.05 N/mm) entre el conductor y el aislador dieléctrico (normalmente de epoxi) y a la vez producir una resistencia al pelado relativamente baja (menor a 0.35 N/mm) entre el foil de cobre y el sustrato de aluminio temporal. Por supuesto, la resistencia de pelado entre la capa delgada conductora y el aluminio debe ser lo suficientemente alta (mayor a 8.8×10^{-3} N/mm), de tal manera que estos no se separen durante el manejo.

Para alcanzar los objetivos mencionados, los ejemplos de la presente invención usan una técnica de deposición de calor concentrada (CHD) que produce una película de muy baja porosidad y una superficie suave adyacente al sustrato de aluminio. Al mismo tiempo, esta técnica hace que la superficie de cobre expuesta se torne inherentemente áspera y de alta porosidad. Esta superficie no es la típica superficie producida en métodos de arte anteriores tales como oxidación o aguafuerte, los cuáles resultan en áreas sustancialmente más gruesas y más delgadas en el foil con numerosas estructuras más grandes que una micra a través del ancho de la superficie individual de la protrusión. En contraste, el método de deposición usado para producir la película delgada de la presente invención produce una superficie que contiene una distribución algo uniforme de nanoestructuras en su mayoría. El término “nanoestructuras” se usa para referirse a las estructuras de superficie con diámetros o alturas menores a una micra. Estas nanoestructuras producen una adhesión uniforme y al mismo tiempo reducen la cantidad de material necesario para la adhesión del foil y el sustrato final. Además, una vez removida del sustrato temporal, la película delgada resultante tiene una superficie superior muy suave que se asemeja mucho a la superficie del sustrato temporal en el cuál fue depositada. En otros métodos que implican un proceso químico para tornar una superficie áspera, una capa más gruesa de cobre se necesita para ayudar a minimizar orificios pequeños que se forman con el excesivo tratamiento. Con la presente invención, recubrimientos de base continuos, tan delgados como 100-200 nm pueden ser producidos con estructuras de superficie adheridas a estos, varias veces más grandes. Los procesos químicos producen superficies de casi la misma altura o menor que la capa densa de base. Además la presente invención permite alta adhesión debido a la alta densidad de estructuras (# estructuras por unidad de área) produciendo una área de superficie similar en una capa más delgada.

Muchas otras técnicas de deposición pueden ser usadas para producir la capa delgada de la presente invención, dependiendo de los materiales involucrados. Una de tales técnicas es la deposición química de vapor asistida por combustión (CCVD), como se describe en las patentes del aplicante, No. 5,652,021, 5,858,465, y 5,863,604 de EE.UU. Sin embargo, algunos materiales (cobre en particular), son más difíciles de depositar usando CCVD, debido a que una atmósfera baja en oxígeno es requerida. Para la deposición de estos materiales, una fuente de energía que no use combustión puede ser proveída. Estas fuentes de calor pueden ser gases calientes, tubos calientes, energía de radiación, microondas y fotones energizados (tales como rayos infrarrojos o láser) para nombrar algunos. Más detalles de una técnica de deposición apropiada se divulgan en la aplicación para patente de EE.UU No. 09/067,975, titulada “APPARATUS AND PROCESSES FOR CONTROLLED ATMOSPHERE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION” (Aparato y Procesos para Deposición Química de Vapor con Atmósfera Controlada). Los ejemplos proveídos más adelante en la sección de descripción detallada, fueron producidos usando gases calientes como fuente de energía. Una solución de precursor de cobre es atomizada, al ser pasada a través de un tubo de diámetro pequeño. Esta técnica de atomización se describe más detalladamente en la aplicación para patente de EE.UU No. 08/691,853, titulada “CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND POWDER FORMATION USING THERMAL SPRAY WITH NEAR SUPERCRITICAL AND SUPERCRITICAL FLUID SOLUTIONS” (Deposición Química de Vapor y Formación de Polvos Usando Spray Térmico con Soluciones de Fluidos Casi Supercríticos y Supercríticos) y por lo tanto incorporada aquí como referencia. Un segundo tubo rodea el tubo pequeño y los gases calientes son suministrados al tubo grande para suministrar la energía requerida para atomización. El tubo más grande es truncado por una placa extendida que es esencialmente paralela al sustrato que se va a revestir. Los gases que salen del tubo grande viajan a una velocidad de 15.2 a 30.5 m/min y a veces a velocidades más altas. La placa dirige los gases calientes en una dirección radial y por lo tanto una zona de barrera es formada previniendo contaminación (tal como oxidación), bloqueando los gases atmosféricos que entran a la zona de deposición. Por supuesto, debe entenderse que en algunos casos oxidación se prefiere. Por ejemplo, una capa final sobre las nanoestructuras en las cuáles una pequeña cantidad de óxidos se forman (óxido de cobre, etc) puede aumentar la adhesión entre el recubrimiento de nanoestructura y el recubrimiento depositado o adherido a este.

Un beneficio adicional de los tamaños pequeños de las estructuras en la superficie de los recubrimientos nanoestructurales de la presente invención, es la aplicación de alta frecuencia en radiofrecuencia (RF) y particularmente aplicaciones de microondas. Las superficies más lisas resultantes producen menos pérdidas. Al no requerir una capa de óxido más gruesa o tratamientos de superficie adicionales que no son tan conductoras como el cobre puro, un efecto significativo se evita en la inducción y otras pérdidas en las que se puedan incurrir en las diversas aplicaciones electrónicas. Estos factores son más importantes a medida que las frecuencias crecen y los espesores efectivos de piel son por lo tanto reducidos.

Recubrimientos de película delgada pueden ser también puestos en sustratos cerámicos como galletas de silicio, vidrio y otros materiales cerámicos y luego transferidos a otro material. Esto permite una superficie mucho más suave a la epoxi u otro material con el cuál la superficie nanoestructurada va a interactuar. Como se mencionó anterior-

mente, la adhesión al nuevo material va a tener que ser más alta que la del cerámico u otros sustratos, pero esto da como resultado un producto con un acabado mucho más suave que si un foil metálico hubiese sido usado como la superficie original de deposición. Estos materiales pueden ser hechos con una superficie mucho menos rugosa que los foil metálicos en general. Estas películas delgadas, pueden ser potencialmente depositadas en una estructura de molde o un contenedor electrónico particular. Después del prensado en caliente de los materiales, la película delgada sería fuertemente enlazada mecánicamente a la cubierta u otra envoltura o partes para chapeado de patrón o como una capa continua para RF y otras aplicaciones de protección. Películas delgadas también pueden ser usadas como electrodos para baterías y otras aplicaciones. El área del molde en el que se desea tener la parte final que va a tener el recubrimiento puede ser re-revestido para futuras aplicaciones.

Otra aplicación para los revestimientos nanoestructurales es en superficies resistentes al rasguño y superficies resistentes a agentes químicos, para hacer polímeros o partes cerámicas sinterizadas donde el material es formado en un material de foil o lámina. El recubrimiento depositado en estas circunstancias puede ser un recubrimiento de platino, recubrimiento de silica u otro óxido o material inorgánico como nitratos y carburos que como se mencionó anteriormente, tienen una adhesión más baja al sustrato inicial, por lo cuál puede ser luego transferido a la parte final deseada, en la cual el material no hubiese podido ser depositado con la misma adhesión, o la parte final no hubiese podido soportar el ambiente de deposición requerido para formar el recubrimiento de película delgada inicial. Como se mencionó anteriormente, la superficie nanoestructural provee un fuerte enlace mecánico y un área más grande para varios tipos de enlaces químicos que puedan existir entre la parte final y el material de recubrimiento.

Un ejemplo de estos recubrimientos son los recubrimientos de baja adhesión tal como carbón tipo diamante (DLC) para superficies para cocinar donde un material derretido puede ser introducido después del recubrimiento de carbón tipo diamante en un sustrato, o un recubrimiento de silica puede ser puesto en una superficie y luego policarbonato es adherido a este, formando un producto final transparente liviano para parabrisas, vidrios, etc., que tiene una superficie final altamente adhesiva y más resistente al rasguño.

Por consiguiente, el primer objetivo de la invención es producir una película delgada que tiene una superficie estructurada para una más alta adhesión al sustrato.

Otro objetivo de la invención es suministrar un laminado que incluye una película delgada en un sustrato temporal en el cuál la película delgada tiene una superficie expuesta estructurada que presenta una mayor adhesión al sustrato final que la adhesión entre la película delgada y el sustrato temporal.

Otro objetivo de la invención es producir una película delgada en un sustrato en un ambiente de atmósfera abierta, sin degradación de la película delgada causada por gases atmosféricos.

Otro objetivo de la invención es producir una película delgada con un espesor denso menor que 500 nm y en algunos casos preferiblemente menor que 200 nm que también exhiba un alto grado de adhesión al sustrato.

Otro objetivo adicional de la invención es proveer una película delgada de cobre en un sustrato de aluminio o cobre para protección durante manejo, en el cuál la película delgada pueda ser fácilmente transferida a un sustrato de aislamiento para uso en la producción de tableros de circuitos impresos, circuitos integrados y otros productos electrónicos.

Otro objetivo de la presente invención es suministrar un recubrimiento nanoestructural con una capa delgada de óxido con el fin de incrementar la adhesión entre el recubrimiento nanoestructural y el recubrimiento adherido a este.

Estos y otros objetivos de la presente invención serán fácilmente aparentes después de la próxima revisión de las siguientes especificaciones y dibujos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación diagramática de la porción superior del sustrato que tiene una película delgada con una superficie nanoestructurada depositada en este, de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 es una representación diagramática de la sección transversal de un producto laminado de la presente invención, que incluye una película delgada depositada en el sustrato final.

La Figura 3 es una representación diagramática de uno de los tipos de aparatos que pueden ser usados para producir el laminado de la Figura 1.

La Figura 4 es una fotomicrografía de la sección transversal de un espécimen de película delgada pelada de un sustrato de aluminio, la cuál fue originalmente depositada en este. Se muestra la superficie inferior suave de la película delgada.

La Figura 5 es una fotomicrografía de otro espécimen de película delgada de cobre depositada en un sustrato de aluminio y parcialmente pelada del sustrato.

La Figura 6 es una fotomicrografía de la sección transversal de un espécimen de película delgada de cobre pelada del sustrato de aluminio mostrado en la Figura 5.

La presente invención puede ser entendida más fácilmente haciendo referencia a las siguientes detalladas descripciones de las configuraciones preferidas de la invención y las figuras.

Se entiende que la terminología usada aquí es con el propósito de describir configuraciones particulares solamente y no se trata de ser limitante. Las publicaciones, patentes y aplicaciones para patentes que se hace referencia en esta aplicación son incorporadas aquí para referencia en su totalidad en esta aplicación, para describir más detalladamente el estado del arte al cuál esta invención pertenece.

En la Figura 1, se ilustra una representación diagramática de la sección transversal del producto laminado 10 de la presente invención. Un sustrato temporal 11 tiene un recubrimiento de película delgada 12 depositada en este. Mientras que el espesor del sustrato 11 puede variar en un amplio rango, dependiendo del material usado, para permitir flexibilidad, este está usualmente entre 12 y 120 micras. Al proveer un producto flexible, el manejo es considerablemente más fácil, pues el producto puede ser enrollado para su transporte. Como con el sustrato, el espesor de la película delgada 12 puede ser producido en un rango de espesores, aunque valores típicos están entre 10 nm y 500 nm para la porción densa. Más preferiblemente, la base densa tiene un espesor de 20 a 400 nm, mientras que la película delgada tiene un espesor entre 200 nm y varias micras. Como la parte principal de la presente invención involucra detalles de la superficie expuesta 13 de la película delgada 12, los materiales que en sí componen el sustrato 11 y la película delgada 12, pueden ser escogidos dependiendo de la aplicación. El material de la película delgada debe permitir chapeado y preferiblemente electrochapado, en cuyo caso debe ser conductor. Como se describió previamente, el laminado es particularmente adecuado para el uso en la industria de tableros de circuitos y por lo tanto materiales más probables de ser usados incluyen cobre para la película delgada 12 y aluminio, níquel o cobre, o un material orgánico para el sustrato 11. Otros materiales adecuados para deposición por medio de los procesos divulgados incluyen metales como níquel, zinc, estaño, tungsteno, platino, oro, plata y otras aleaciones relacionadas, y óxidos conductores también, tales como ZnO dopado, ITO, LSC y BiRuO₃. De esta manera, un óxido conductor transparente (TCO) podría ser transferido a un polímero transparente o vidrio para aplicaciones como pantallas sensitivas al tacto, celdas solares y pantallas planas. La película delgada 12 es depositada en el sustrato 11 de tal manera que la resistencia al pelado entre los dos está entre 0.009 y 0.36 kg/cm y preferiblemente entre 0.018 y 0.27 kg/cm. Para facilitar el pelado, una capa intermedia puede ser suministrada en la interface 14. Esta capa intermedia puede ser un óxido (tal como óxido de aluminio cuando el sustrato 11 es de aluminio) o una deposición de silica u otro óxido puede ser hecha antes de la deposición de la película delgada. Muchos métodos conocidos para crear esta interface pelable pueden ser usados o alternativamente, la película delgada puede ser directamente depositada. Para cualquier método que sea usado, el punto crítico es que la resistencia al pelado entre la película delgada 12 y el sustrato 11 debe ser menor a la resistencia al pelado entre la película delgada y el sustrato final (adherido a la superficie expuesta 13). Esto se describe en más detalle más adelante.

Como puede también verse en la Figura 1, la superficie 13 incluye una pluralidad de nanoestructuras 20 que tienen una altura 21 sobre la superficie continua 13 de 50 nm a 5 micras, y con la superficie estructurada 13 estando separada del sustrato portador 11. De acuerdo a la presente invención estas nanoestructuras tienen un diámetro menor a una micra. De acuerdo a la presente invención las alturas 21 de la estructuras de la superficie son más de dos veces el espesor de la base. El tamaño de estas nanoestructuras es muy importante pues ellas suministran una superficie áspera en películas extremadamente delgadas que no se han conocido antes de la inepción de la presente invención. Mientras que el espesor de la película delgada 12 se muestra esquemáticamente similar a las nanoestructuras 20, esto no es cierto todas las veces. De hecho, en algunos casos la porción continua de la película delgada 12 puede tener un espesor de 200 nm solamente, mientras que las nanoestructuras 20 pueden elevarse 1000 nm (o una micra) sobre la superficie de la superficie expuesta 13 de la película delgada 12. Tales condiciones se muestran en los ejemplos. Cuando película delgada 12 se transfiere a otro sustrato (tal como prepreg o tablero de fibra en la producción de tableros de circuitos), el material del sustrato final llena los espacios alrededor de las nanoestructuras 20. Esto resulta en un enlace más fuerte entre la película delgada 12 y el sustrato final (no mostrado) del que existe entre la película delgada 12 y el sustrato temporal 11. El enlace más fuerte creado por las nanoestructuras 20 permite que el sustrato temporal 11 (y cualquier capa intermedia en la interface 14) pueda ser pelado de la película delgada 12, dejando una superficie suave de película delgada firmemente enlazada a un lado del sustrato final.

La Figura 2 ilustra un producto laminado de la presente invención que incluye la película delgada 12 de la Figura 1, después de haber sido removida del sustrato temporal 11. La película delgada 12 ha sido adherida a un sustrato aislante final 22 (usualmente una resina epoxi). Este producto intermedio puede ser procesado en un laboratorio diferente y ser mandado a otros. El enlace es mejorado con el embebido de nanoestructuras en la superficie 13 y de este modo el material aislante 22 tiene la superficie estructurada 13 del material conductor integrado a la superficie, como se describió anteriormente. La película delgada 12 ha sido revestida con un material conductor adicional 23 (tal como otra capa de cobre) usando electrochapado u otra técnica disponible y puede ser procesada con chapeado de patrón, solamente en áreas deseadas o líneas, formando así caminos conductores en la capa del material conductor. Adicionando material conductor a la capa densa de base, el espesor original de menos de 500 nm puede ser incrementado al espesor deseado. Las porciones no deseadas de las capas conductoras 12 y 23 han sido removidas usando una técnica rápida de aguafuerte para remover el conductor delgado que no ha sido chapeado. El proceso de aguafuerte deja una superficie mucho mas áspera 24, que tiene estructuras más grandes que una micra. La superficie 26 es la parte inversa de la superficie nanoestructurada que es formada embebiendo las nanoestructuras con la capa aislante 22 y luego removiendo la porción de la película delgada 12 con el proceso de aguafuerte. Una segunda capa aislante

25 es entonces puesta sobre la parte superior del conjunto para completar la encapsulación, que es como se conoce en la tecnología de fabricación electrónica. La superficie 26 puede suministrar resistencia adicional entre las capas aislantes 22 y 25 donde estén en contacto, de la misma manera que las nanoestructuras en la película delgada 12. Estos laminados puede ser puesto en columnas para crear un producto con circuitos de conductores lineares de superficie nanoestructurada hechos de capas interconectadas eléctricamente 27, como es bien sabido en el arte.

La Figura 3 muestra un tipo de aparato 30 que puede ser usado para recubrir un sustrato 11 con la película delgada y nanoestructuras de la presente invención. La solución del precursor que contiene los constituyentes es bombeada (usando una bomba adecuada como se conoce en el arte), a un tubo de suministro 37. El extremo opuesto del tubo de suministro 37 es unido a un tubo de diámetro más pequeño o aguja 34. El tubo 34 está montado en una coraza cerámica 36 que suministra soporte y resistencia al tubo de diámetro pequeño 34. Un tubo de diámetro más grande 32 rodea al tubo de diámetro pequeño 34 y la coraza cerámica 36. Gases calientes (a temperaturas de hasta 500°C) son alimentados al tubo 32, por lo tanto calientan la coraza 36, el tubo 34 y la porción del sustrato 11 en la zona de deposición 33. A medida que la solución del precursor sale por el extremo 35 del tubo 34, ésta experimenta una súbita caída de presión y es atomizada. Como se mencionó anteriormente, algunas características de este proceso de atomización también se describen en una aplicación para patente de EE.UU. No. 08/691,853. El precursor atomizado entonces hace contacto con el sustrato 11 en la zona de deposición 33 y forma el revestimiento de la presente invención. El aparato 30 se mueve sobre a superficie del sustrato hasta que el área entera a ser revestida ha sido cubierta. Esto puede hacerse en varios patrones de movimiento. Además, dependiendo del espesor deseado del revestimiento, varios barridos pueden hacerse. Un chorro de enfriamiento de gas o líquido (no mostrado) puede ser dirigido a la superficie trasera del sustrato 11 para suministrar enfriamiento del sustrato cuando sea necesario. Este chorro de enfriamiento se mueve sobre la superficie en un punto directamente opuesto al aparato 30, o alternativamente puede seguir la posición del aparato 30 para un efecto óptimo.

Cuando se desea formar revestimientos de ciertos materiales (cobre siendo el más frecuente), la presencia de oxígeno en la zona de deposición 33 causa oxidación y degradación de la película delgada. Para evitar esta condición, una placa 31 es pegada al extremo del tubo 32 que está cerca al sustrato 11. La placa 31 se adapta al sustrato 11 y es paralela a este. Mientras que el sustrato 11 se muestra con forma plana, este puede ser curvado, acanalado, etc., y por lo tanto la placa 31 es construida para adaptarse la superficie del sustrato 11. Los gases calientes que salen del tubo 32 deben escapar por entre el sustrato 11 y la placa 31 y por lo tanto deben viajar en una dirección radial (como se muestra con las flechas 38) después de dejar la zona de deposición 33. El flujo de gases calientes forma por lo tanto una zona de barrera que previene la entrada de oxígeno y otros gases perjudiciales del ambiente alrededor a la zona de deposición 33. Los gases calientes usados en los ejemplos siguientes incluyen una mezcla de hidrógeno (como gas reductor) y nitrógeno, aunque otros gases tales como argón pueden ser usados dependiendo de los materiales del sustrato y la película delgada. Cerca a la parte de abajo de la placa 31, tres puertos 39 están disponibles para suministrar gases de purgamiento de la línea de suministro 40. Materiales que pueden beneficiarse del ambiente de deposición libre de oxígeno, incluyen entre otros, nitratos, carburos y boruros. Otros elementos susceptibles a oxidación incluyen el aluminio, silicio, titanio, estaño y zinc.

Adicionalmente al proceso de deposición y aparato descrito abajo, otros tipos de procesos y aparatos pueden ser usados dependiendo en las condiciones óptimas para ciertos materiales. Por ejemplo, mientras que la deposición de vapor químico asistida por combustión CCVD puede no ser apropiada para la deposición de titanio (pues la llama provee la fuente de oxígeno), puede ser útil cuando se depositen otros materiales tales como platino, oro, y plata. Además, para evitar la presencia de oxígeno fuentes de calor necesarias diferentes a la combustión pueden ser empleadas tales como: calentamiento por resistencia eléctrica, calentamiento por inducción; calentamiento por microondas; calentamiento por RF; calentamiento por superficie caliente; calentamiento por láser; calentamiento por rayos infrarrojos y otros. La aplicación para patente mencionada No. 09/067,975 de EE.UU. suministra información detallada de los diferentes materiales y las técnicas de deposición apropiadas para esto.

Ejemplo 1

Un primer espécimen fue hecho de una película delgada de cobre depositada en un sustrato de foil de aluminio de 15.2 cm x 15.2 cm con 25.4-76.2 micras de espesor usando el aparato de la Figura 3. La solución de precursor usada contenía 0.90 g de $\text{Cu}(\text{2EH})_2$ disuelta en 100 ml de alcohol reactivo. La solución se bombeó a un tubo 34 a un flujo de 2.0 ml/min. Una mezcla de hidrógeno caliente (como gas reductor) y gases de nitrógeno se suministró a un tubo 32 con flujos de 1.5 l/min y 94 l/min respectivamente. Nitrógeno adicional para purgamiento se suministró a los puertos 39 con un flujo de 117 l/min. La temperatura medida en el extremo 35 del tubo 34 fue 500°C. Aire de enfriamiento se suministro a la parte trasera del sustrato 11 a un flujo de 25 l/min. El programa de movimiento que controló el movimiento del aparato 30 a lo largo del frente del sustrato (como también el movimiento del aire de enfriamiento a lo largo de la parte trasera del sustrato), incluyó un barrido en la dirección X del sustrato y luego un barrido en la dirección Y con 1.6 mm de separación. Esto se hizo continuamente desde la parte de abajo del sustrato hasta la parte de arriba, repitiendo el ciclo 8 veces. El proceso demoró un total de 120 minutos con un promedio de velocidad de 0.975 m/min. El revestimiento resultante presentó nanoestructuras con un rango de altura de 200 nm hasta casi 2 micras. La resistividad eléctrica de la película delgada de cobre medida fue 1.6 Ohm/cuadrado. Una baja conductividad de hasta 1 MOhm/cuadrado fue demostrada permitiendo electrochapado, pero menos de 100 Ohm/cuadrado se prefiere.

Ejemplo 2

La figura 4 es una microfotografía de un segundo espécimen de una película delgada de cobre depositada en un sustrato de foil de aluminio de 15.2 cm x 15.2 cm con espesor de 25.6-76.2 micras usando el aparato de la Figura 3. La solución del precursor usada contenía 0.90 g de $\text{Cu}(\text{2EH})_2$ disuelta en 100 ml de alcohol reactivo. La solución se alimentó al tubo 34 con un flujo de 2.0 ml/min. Una mezcla de hidrógeno caliente (como gas reductor) y gases de nitrógeno se alimentó a un tubo 32 con flujos de 1.5 l/min y 94 l/min respectivamente. Nitrógeno adicional para purgamiento se suministró a los puertos 39 con un flujo de 117 l/min. La temperatura medida en el extremo 35 del tubo 34 fue 500°C. Aire de enfriamiento se suministró a la parte trasera del sustrato 11 a un flujo de 25 l/min. El programa de movimiento que controló el movimiento del aparato 30 a lo largo del frente del sustrato (como también el movimiento del aire de enfriamiento a lo largo de la parte trasera del sustrato), incluyó un barrido en la dirección X del sustrato y luego un barrido en la dirección Y con 1.6 mm de separación. Esto se hizo continuamente desde la parte de abajo del sustrato hasta la parte de arriba, repitiendo el ciclo 8 veces. El proceso demoró un total de 90 minutos con un promedio de velocidad de 1.3 m/min. Como puede verse en la Figura 4, el revestimiento resultante presenta nanoestructuras con un rango de altura de 200 nm hasta 1 micra. La resistividad eléctrica de la película delgada de cobre medida fue aproximadamente 15 Ohm/cuadrado.

Ejemplo 3

Las Figuras 5 y 6 son microfotografías de un tercer espécimen de una película delgada de cobre depositada en un sustrato de foil de aluminio de 7.6 cm x 7.6 cm con espesor de 25.6-76.2 micras usando el aparato de la Figura 3. La solución del precursor usada contenía 0.45 g de $\text{Cu}(\text{2EH})_2$ disuelta en 100 ml de alcohol reactivo. La solución se alimentó al tubo 34 con un flujo de 2.0 ml/min. Una mezcla de hidrógeno caliente (como gas reductor) y gases de nitrógeno se alimentó a un tubo 32 con flujos de 1.5 l/min y 94 l/min respectivamente. Nitrógeno adicional para purgamiento se suministró a los puertos 39 con un flujo de 44.3 l/min. La temperatura medida en el extremo 35 del tubo 34 fue 500°C. Aire de enfriamiento se suministro a la parte trasera del sustrato 11 a un flujo de 35 l/min. El programa de movimiento que controló el movimiento del aparato 30 a lo largo del frente del sustrato (como también el movimiento del aire de enfriamiento a lo largo de la parte trasera del sustrato), incluyó un barrido en la dirección X del sustrato y luego un barrido en la dirección Y con 1.6 mm de separación. Esto se hizo continuamente desde la parte de abajo del sustrato hasta la parte de arriba, por un solo ciclo (dos ciclos por cada posición en Y). El proceso se repitió con una velocidad de barrido 2 veces mayor como un ciclo de reducción. El proceso demoró un total de 31 minutos con un promedio de velocidad de 11.8 cm/min en el primer ciclo y un promedio de velocidad de 23.6 cm/min en el ciclo de reducción. Como puede verse en la Figura 6, es aparente que el revestimiento resultante presenta un espesor continuo de aproximadamente 200 nm con nanoestructuras que no exceden una altura de una micra. En la Figura 5 puede verse que la película delgada de cobre es muy parecida a la superficie del foil de aluminio.

Los ejemplos anteriores indican que películas delgadas que tiene nanoestructuras con alturas de menos de una micra pueden ser producidas usando los métodos divulgados en esta invención. En combinación con la descripción detallada, los ejemplos tiene la intención de capacitar a aquellos con experiencia en el arte para hacer revestimientos de nanoestructuras usando los métodos divulgados aquí.

REIVINDICACIONES

1. Producto que incluye una película (12) delgada de un primer material sobre un sustrato (11) portador de un
segundo material, comprendiendo dicha película delgada una base densa con un espesor inferior a 500 nm, una su-
perficie (20) estructurada expuesta opuesta a dicho lado de sustrato portador, siendo dicha superficie estructurada al
menos dos veces más alta que el espesor de la base densa y teniendo características que comprenden diámetros o
alturas en el intervalo submicrométrico para la interacción o adherencia mejorada con materiales adyacentes, en el que
dicha película delgada puede separarse de dicho sustrato portador.
2. Producto según la reivindicación 1, que comprende además una capa (14) de un tercer material colocado entre
el primer y segundo material y que ayuda a separar dicha película (12) delgada de dicho sustrato (11) portador.
3. Producto según la reivindicación 2, en el que dicho tercer material es óxido de aluminio.
4. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha película (12) delgada tiene un
espesor de entre 200 nm y varios micrómetros.
5. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha película (12) delgada tiene un
espesor de base densa de 20 a 400 nm.
6. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho primer material es un material
diferente de dicho segundo material.
7. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho primer material es conductor.
8. Producto según la reivindicación 7, en el que dicho primer material es cobre.
9. Producto según la reivindicación 7, en el que dicho primer material es un óxido conductor transparente.
10. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho segundo material es níquel.
11. Producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho segundo material es aluminio.
12. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer material o el segundo
material es orgánico.
13. Producto según la reivindicación 12, en el que dicho segundo material es orgánico.
14. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha superficie estructurada expuesta
de dicha película delgada tiene un espesor inferior a 1 μm .
15. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha superficie (20) estructurada
expuesta de dicha película (12) delgada tiene diámetros característicos inferiores a 1 μm .
16. Producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha película delgada tiene una
resistencia específica inferior a 100 ohm/cuadrado.
17. Método para fabricar un producto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho
método las etapas de:
 - i. alimentar una solución que contiene los constituyentes de la película delgada en la misma, a un primer extremo
de un tubo de diámetro pequeño;
 - ii. alimentar gases calientes a un tubo de diámetro grande que rodea al tubo de diámetro pequeño, calentando de
ese modo los gases calientes el tubo de diámetro pequeño y la solución dentro del tubo de diámetro pequeño; y
 - iii. liberar la solución desde un segundo extremo del tubo de diámetro pequeño, atomizándose la solución a medida
que se libera y estando el segundo extremo del tubo en proximidad cercana con respecto al sustrato; en el que
 - iv. el tubo grande tiene un collar que sustancialmente se adapta y es paralelo al sustrato, formando de ese modo el
collar una zona de deposición y una zona de barrera de tal manera que los gases calientes calientan el sustrato en la
zona de deposición y proporcionan la zona de barrera alrededor de la zona de deposición; y
 - v. la zona de barrera impide que los gases atmosféricos entren en la zona de deposición.
18. Método para fabricar un producto de película delgada que comprende las etapas de:

ES 2 283 312 T3

a) proporcionar el producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16;

b) integrar el lado estructurado expuesto del primer material con un material aislante y;

5 c) separar la película delgada del sustrato portador para producir dicho producto de película delgada.

19. Método según la reivindicación 18, en el que los lados estructurados de dos piezas del primer material están integrados en las superficies opuestas de un material aislante.

10 20. Método según la reivindicación 18 o la reivindicación 19, en el que se añade material adicional sobre el lado de sustrato portador del primer material.

21. Método según la reivindicación 20, en el que el material adicional es predominantemente de la misma composición que el primer material.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

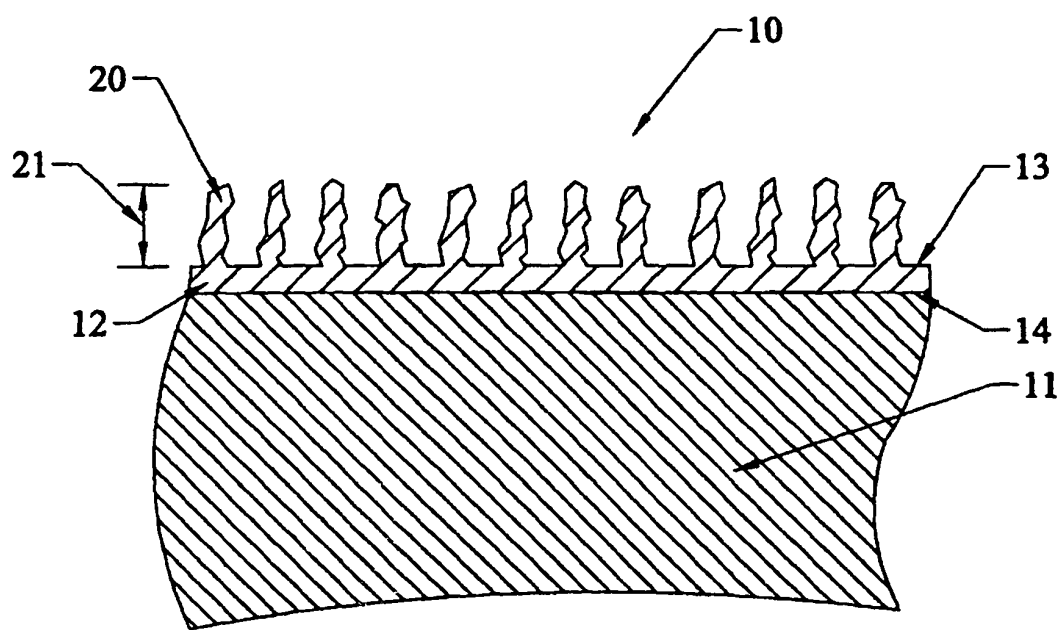


Figure 1

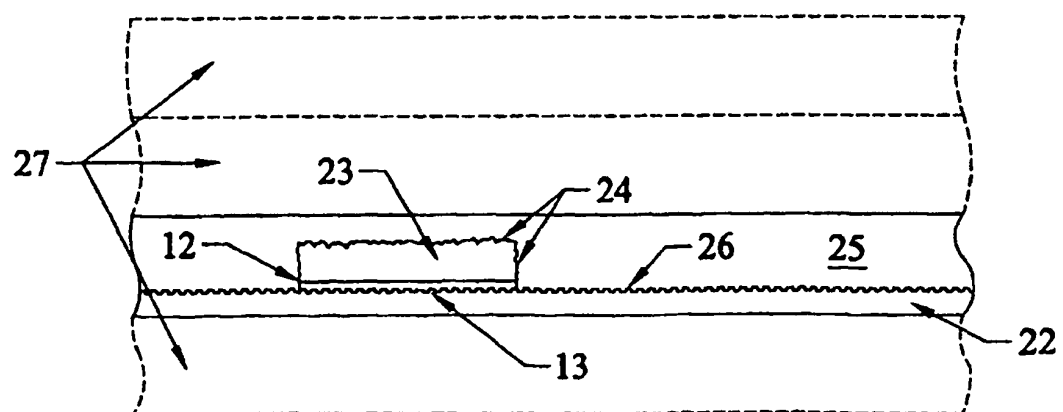


Figure 2

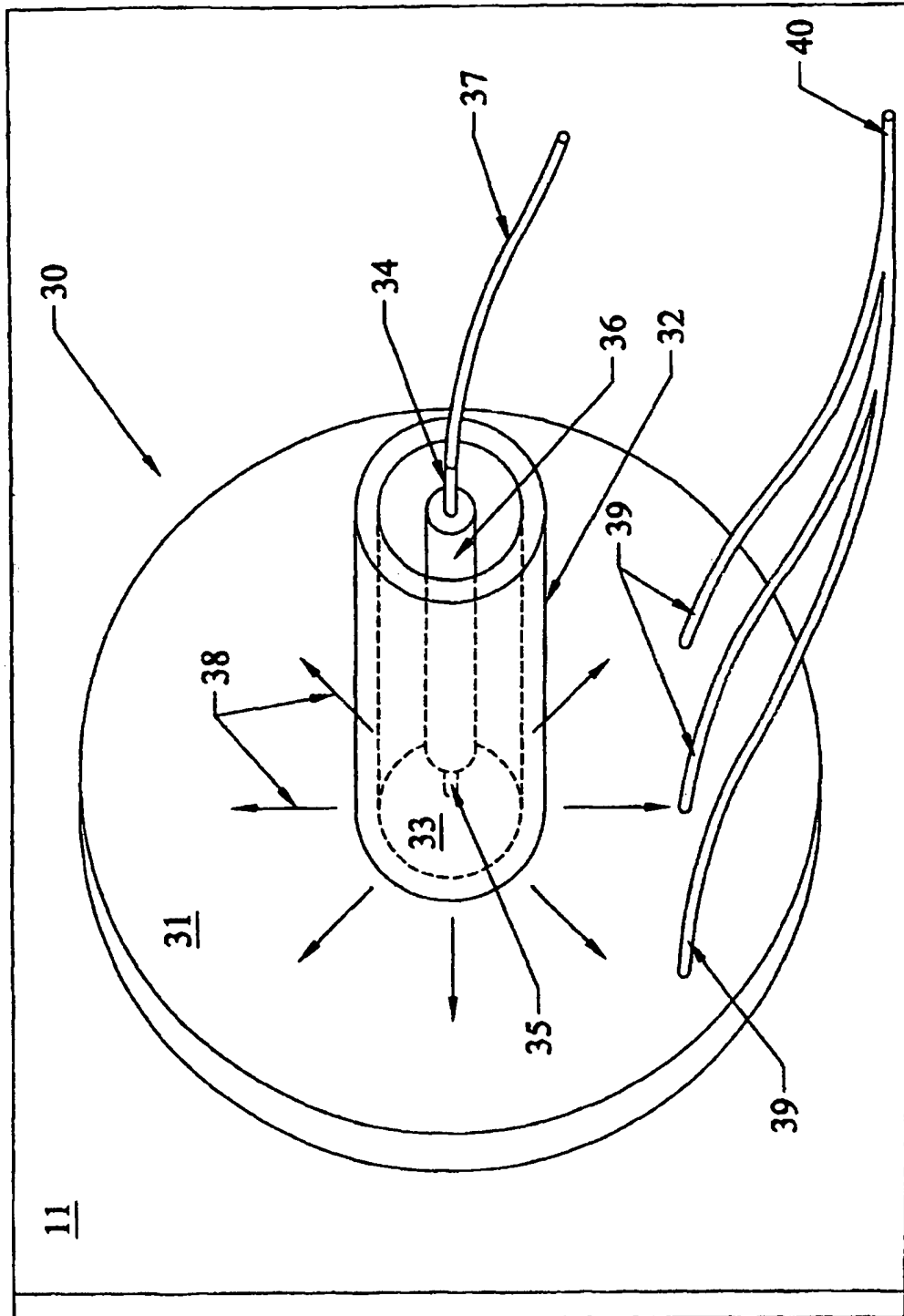


Figure 3

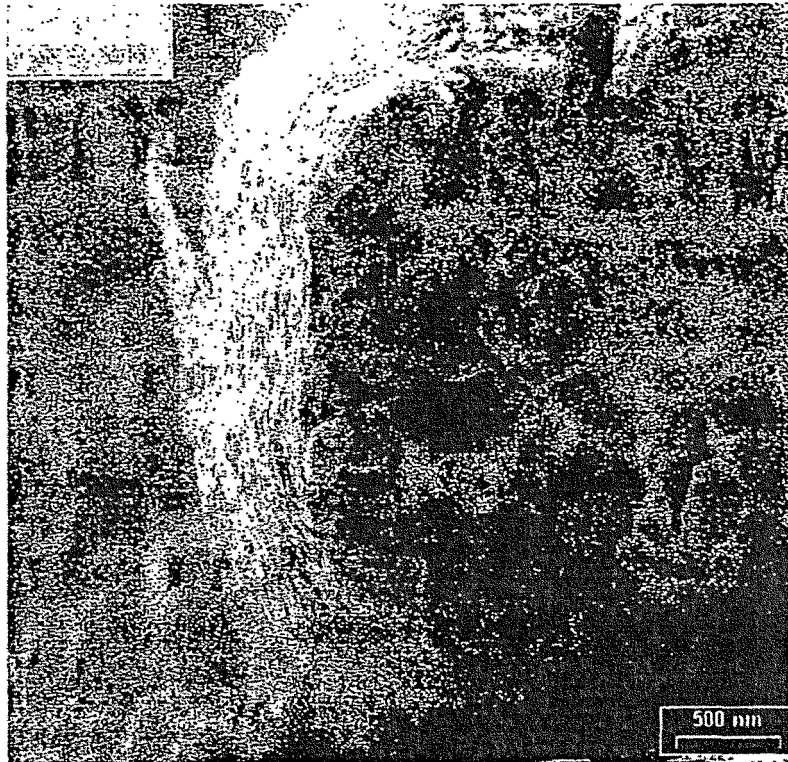


Figure.4

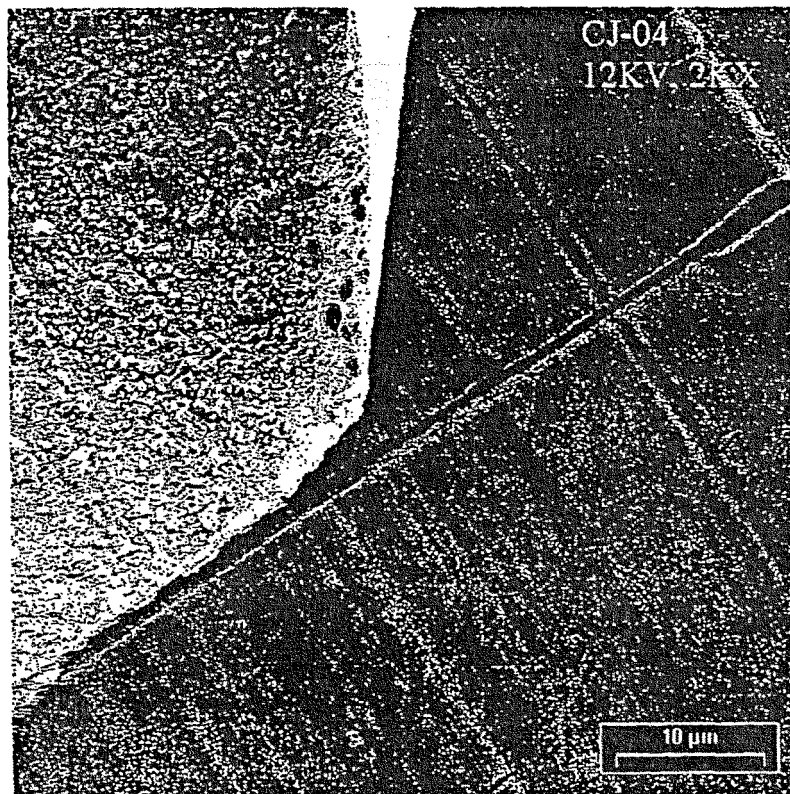


Figure.5

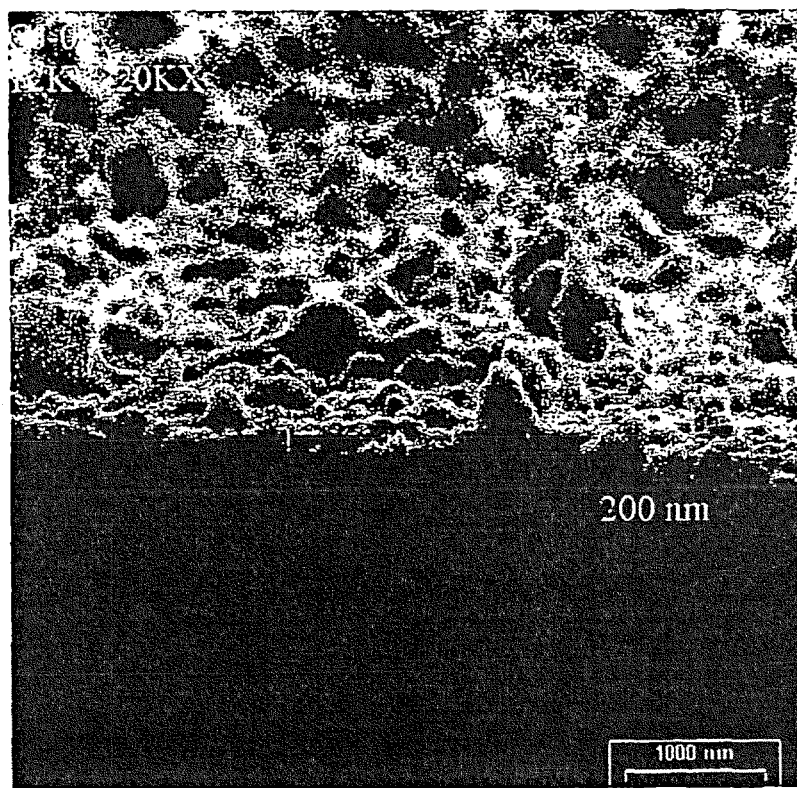


Figura.6