



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 142**

51 Int. Cl.:
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02011204 .1**
86 Fecha de presentación : **21.05.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1260603**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.11.2002**

54 Título: **Procedimiento PVD para el revestimiento de sustratos mediante proyección catódica de tipo magnetrón.**

30 Prioridad: **21.05.2001 DE 101 24 749**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Sheffield Hallam University**
Howard Street
Sheffield S1 1WB, GB

72 Inventor/es: **Münz, Wolf-Dieter;**
Ehiasarian, Arutiun P. y
Hovsepian, Papken Eh.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 271 142 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

Procedimiento PVD para el revestimiento de sustratos mediante proyección catódica de tipo magnetrón.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento PVD (de deposición física en fase vapor) para el revestimiento de sustratos, en el que después de un tratamiento previo se efectúa un revestimiento mediante proyección catódica. Un procedimiento de este tipo se puede tomar a partir del documento de patente de los EE.UU. US-A 6.033.734. En el caso de este documento el tratamiento previo se efectúa mediante una descarga en arco catódico.

10 La combinación de una descarga en arco catódico y de un magnetrón desequilibrado [1,2] para el revestimiento de herramientas y piezas componentes, que están sometidas a un desgaste aumentado, se ha manifestado como muy satisfactoria en la aplicación a escala industrial [3]. Los iones metálicos, ionizados múltiples veces, generados en el vapor de la descarga en arco catódico, se usan para la implantación de iones con baja energía, con una típica tensión eléctrica de aceleración junto al sustrato: de 1,2 kV, con el fin de generar condiciones ideales para una excelente
15 adhesión entre capas. En casos especiales, se puede conseguir incluso un crecimiento epitáctico localizado de las capas [4]. En este contexto, el disparo con iones de Cr sobre la superficie del sustrato se ha manifestado como especialmente satisfactorio [5], puesto que, por un lado, se pueden conseguir excelentes resistencias mecánicas de adherencia y, por otro lado, las macropartículas (“gotitas”, en inglés “droplets”) que aparecen como un producto secundario indeseado, se manifiestan como pequeñas en comparación con las macropartículas que resultan en el caso de una descarga en arco
20 catódico de materiales con un más bajo punto de fusión, p. ej. Ti o TiAl [6].

Mientras que en muchos sectores de aplicaciones en el revestimiento de herramientas, estas macropartículas que se siguen formando durante el revestimiento con el magnetrón desequilibrado para dar unos defectos de crecimiento esencialmente aumentados de tamaño, presentan una importancia secundaria, pero ganan una considerable importancia
25 cuando se trata de una protección contra la corrosión [7], o cuando se trata p.ej. del tratamiento en seco de perfiles de acero endurecidos (HRC -60), donde presentan una considerable importancia la aspereza de capas y la ausencia de poros.

Hasta ahora, en el sector del revestimiento industrial por PVD la generación de altas densidades de iones metálicos era practicable en lo referente al procedimiento solamente con ayuda de la descarga en arco catódico.
30

Es misión del presente invento prever un procedimiento del tipo mencionado al comienzo, en el que se eviten amplísimamente los defectos de crecimiento, que han de ser atribuidos a la formación de macropartículas.

35 Con el fin de resolver el problema planteado por esta misión, se prevé un procedimiento del tipo mencionado al comienzo, que se distingue por el hecho de que la densidad de potencia de la descarga pulsante está situada durante el tratamiento previo por encima de 1.000 W.cm^{-2} .

40 El presente invento toma en consideración el hecho de que la proyección catódica por impulsos, ayudada por campos magnéticos, está ganando visiblemente en importancia. En el caso de la aplicación de unas densidades de potencia mayores que 1.000 W.cm^{-2} se consigue generar unos vapores metálicos, en los cuales están ionizados hasta un 60% de los átomos metálicos [8]. Este valor es comparable con unos grados de ionización de vapores metálicos en la descarga en arco catódico. La Figura 1 muestra un espectro de emisión óptica de un plasma generado en una descarga por impulsos de tal tipo, con Cr como blanco, con una densidad de potencia de 3.000 W.cm^{-2} , una tensión eléctrica de
45 cresta de 1.200 V, una duración de los impulsos de $50 \mu\text{s}$ y un intervalo entre impulsos de 20 ms. La ventaja decisiva de este tipo de generación de iones metálicos se encuentra en que en tal caso no resultan macropartículas (“gotitas”) algunas, y en que se evita la formación de defectos del crecimiento como consecuencia de la formación de núcleos por medio de macropartículas.

50 Conforme al invento, por fin, la parte de la descarga en arco catódico como elemento de la técnica de ABS se reemplaza por una fuente de proyección catódica por impulsos de alta potencia, ayudada por campos magnéticos. En este caso permanecen inalterados los procesos, que se desarrollan durante el tratamiento previo junto al sustrato. Las tensiones eléctricas negativas de aceleración, que son necesarias para la consecución de efectos de ataque químico y de implantación de iones, permanecen inalteradas y están situadas típicamente entre 0,5 y 1,5 kV. En el caso de
55 la preparación previa de un acero para herramientas o de un metal duro con iones de Cr, la tensión eléctrica de aceleración (tensión de desviación negativa) permanece inalterada en -1,2 kV [4]. El revestimiento con el magnetrón desequilibrado que sigue a esto en un funcionamiento sin impulsos, permanece asimismo inalterado, puesto que los abastecimientos convencionales de corriente eléctrica prometen un rendimiento más eficiente de energía y más bajos costos de los aparatos.

60 Unas formas de realización especialmente preferidas de la solución desarrollada conforme al invento se pueden tomar de las reivindicaciones subordinadas.

65 Ya hay una serie de publicaciones acerca de abastecimientos pulsantes de corriente eléctrica para el funcionamiento de una fuente de proyección catódica. Una típica disposición se describe en [9]. Esta fuente ha sido desarrollada, sin embargo, exclusivamente para el revestimiento y no para el tratamiento previo de sustratos.

ES 2 271 142 T3

Bibliografía

- [1] H. **Wesemeyer**, solicitud de patente, Arco/Magnetron. 1989
- 5 [2] W.-D. **Münz**, C. **Schönhahn**, H. **Paritong**, I.J. **Smith**, *Le Vide*, N° 297, volumen 3/4, 2000, páginas 205-223
- [3] W.-D. **Münz**, I. J. **Smith**, SVC, 42ª Ann. Tech. Conf. Proc. Chicago, IL, Abril de 17-22, 1999, páginas 350-356
- 10 [4] C. **Schönhahn**, L.A. **Donohue**, D.B. **Lewis**, W.-D. **Münz**, R.D. **Twisten**, I. **Petrov**, *Journal of Vacuum Science and Technology*, volumen 18, asunto 4. 2000, páginas 1718 - 1723
- [5] W.-D. **Münz**, solicitud de patente, Ataque químico con Cr, 1995 (?)
- 15 [6] W.-D. **Münz**, I.J. **Schmith**, D.B. **Lewis**, S. **Creasy**, *Vacuum*, volumen 48, asunto 5, 1997, páginas 473-481
- [7] H.W. **Wang**, M.M. **Stark**, S.B. **Lyon**, P. **Hovsepien**, W.-D. **Münz**, *Surf, Coat Technol.* 126, 2000, páginas 279-287
- 20 [8] A.P. **Ehiasarian**, K.M. **Macak**, R. **New**, W.-D. **Münz**, U. **Helmerson**, documento que se ha de presentar en el 48th International Symposium, IUVSTA 15th International Vacuum Congress, Octubre/Noviembre 2001, San Francisco, CA, EE.UU.
- [9] V. **Kouznetsov**, solicitud PCT W098/40532. documento de patente europea EP 1038045.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento PVD para el revestimiento de sustratos, en el que después de un tratamiento previo se efectúa un revestimiento mediante proyección catódica, **caracterizado** porque el sustrato es tratado previamente en el vapor de una proyección catódica pulsante, ayudada por campos magnéticos, porque durante el tratamiento previo se usa, para la ayuda por campos magnéticos, una disposición de campos magnéticos del tipo del cátodo de un magnetrón con una intensidad de la componente horizontal delante del blanco de 100 a 1.500 Gauss, y porque la densidad de potencia de la descarga pulsante durante el tratamiento previo está situada por encima de 1.000 W.cm^{-2} .
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la densidad de potencia está situada en el intervalo de 2.000 a 3.000 W.cm^{-2} .
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la duración de los impulsos está situada entre 10 y $1.000 \mu\text{s}$ y porque el intervalo entre impulsos está situado entre $0,2$ ms y 1.000 s.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la duración de los impulsos está situada en $50 \mu\text{s}$ y el intervalo entre impulsos está situado en 20 ms.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la descarga está distribuida a modo de la descarga de un magnetrón a lo largo de la superficie catódica y en tal caso llena por lo menos un 50% de la superficie.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la descarga se extiende a lo largo de un $70-90\%$ de la superficie del cátodo.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la densidad media de corriente de descarga pulsante es menor que 10 A.cm^{-2} .
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la densidad máxima local de corriente de descarga pulsante está situada por debajo de 100 A.cm^{-2} .
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque los impulsos generados tiene una tensión eléctrica de cresta de $0,5$ a $2,5$ kV.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento previo se efectúa con una proyección catódica ayudada por campos magnéticos en una atmósfera no reactiva, p. ej. de Ne, Ar, Kr o Xe, con unos blancos a base de Cr, V, Ti, Zr, Mo, W, Nb, Ta.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento previo con Ar tiene lugar en un intervalo de presiones de 10^{-5} a 10^{-1} bar.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento previo con Ar tiene lugar a 10^{-3} mbar.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque los sustratos son sometidos a una tensión eléctrica negativa en el intervalo de $0,5$ a $1,5$ kV durante el tratamiento previo y concretamente de tal manera que se desencadena un proceso de ataque químico y respectivamente de purificación, y al mismo tiempo un proceso de implantación de iones (técnica ABS).
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque la tensión previa negativa es pulsada con unas amplitudes de impulsos de $2 \mu\text{s}$ a 20 ms y con un intervalo de impulsos de asimismo $2 \mu\text{s}$ a 20 ms.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el revestimiento obtenido con proyección catódica consiste en los nitruros TiN, ZrN, TiAlN, TiZrN, TiWN, TiNbN, TiTaN, TiBN o en los carbonitruros TiCN, ZrCN, TiAlCN, TiZrCN, TiVCN, TiNbCN, TiTaCN, TiBCN.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado** porque el revestimiento contiene de $0,1$ a 5% en átomos de los elementos de las tierras raras Sc, Y, La, Ce.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque los revestimientos consisten en finas capas de múltiples estratos (a la nanoescala) con una periodicidad de 1 a 10 nm, seleccionadas entre el grupo que consiste en TiN/TiAlN, TiN/VN, TiN/NbN, TiN/TaN, TiN/ZrN, TiAlN/CrN, TiAlN/ZrN, TiAlN/VN, CrN/NbN, CrN/TaN, CrN/TaCN, CrN/TiN, Cr/C, Ti/C, Zr/C, V/C, Nb/C, Ta/C.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque una de las capas individuales señaladas contiene de $0,1$ a 5% en átomos de los elementos de las tierras raras Sc, Y, La, Ce.

ES 2 271 142 T3

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque ambas capas individuales señaladas contienen de 0,1 a 5% en átomos de los elementos de las tierras raras Sc, Y, La o Ce.

5 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proyección catódica utilizada para realizar el revestimiento se efectúa a modo del magnetron desequilibrado.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque para el tratamiento previo y el revestimiento se usan cátodos idénticos y disposiciones idénticas de campos magnéticos.

10 22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizado** porque las adaptaciones individuales de la intensidad del campo magnético, para la optimización del tratamiento previo y del revestimiento, se realizan por ajuste de la distancia de la disposición de imanes desde la superficie del blanco.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

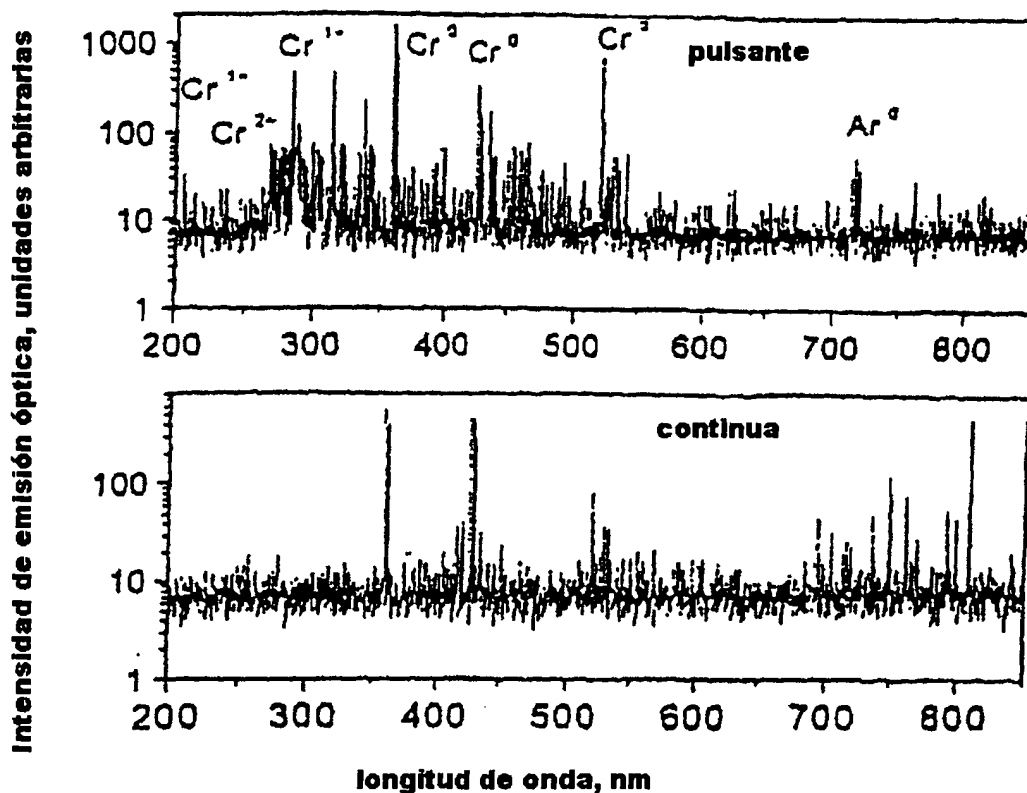


Fig.1 Comparación entre emisiones ópticas de plasmas, generadas por proyección catódica pulsante de alta potencia y por proyección catódica continua, con una potencia media de 100 W