



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 482**

51 Int. Cl.:  
**C23C 16/04** (2006.01)  
**C23C 16/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06778870 .3**  
96 Fecha de presentación : **12.07.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1902154**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Aparato para la deposición PEVCD de una capa de barrera interna en un recipiente que comprende un dispositivo de análisis óptico de plasma.**

30 Prioridad: **13.07.2005 FR 05 07555**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.04.2011**

73 Titular/es: **SIDEL PARTICIPATIONS**  
**avenue de la Patrouille de France**  
**76930 Octeville sur Mer, FR**

72 Inventor/es: **Rius, Jean-Michel y**  
**Feuilleley, Guy**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 482 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

La invención se refiere a la fabricación de recipientes y, más particularmente, recipientes poliméricos, revestidos, sobre una pared interna, de una capa que comprende un material con efecto barrera.

5 Dicha capa, por ejemplo de carbono amorfo hidrogenado, de tipo duro (DLC: carbono tipo diamante) o blando (PLC: carbono de tipo polimérico) está clásicamente formada por depósito por plasma activado en fase de vapor (PECVD: Deposición Química de Vapor Mejorada con Plasma). Esta tecnología se explica bien en la patente europea N° EP 1 068 032 a nombre de la solicitante o también en la patente americana N° US 5 522 351.

10 Dependiendo del material que desee depositarse sobre la pared interna del recipiente, pueden realizarse, a elección, diversos tipos de reacción.

15 Por ejemplo, en el caso de un carbono blando (PLC), como gas precursor se utiliza preferentemente el acetileno ( $C_2H_2$ ) que se introduce en el recipiente, en el que previamente se ha realizado un vacío parcial (de 0,1 mbar aproximadamente), después se activa el plasma, es decir que se hace pasar el acetileno al estado de plasma frío, por medio de una excitación electromagnética por microondas de UHF (2,45 GHz) de potencia reducida. Entre las especies generadas, se encuentra el carbono hidrogenado (con enlaces CH,  $CH_2$  y  $CH_3$ ) que se deposita en capas delgadas (de un grosor de 1.600 Ångstrom aproximadamente) sobre el sustrato polimérico formado por la pared interna del recipiente.

20 Es prácticamente difícil controlar las especies generadas en el plasma, cuya composición depende en gran parte de las condiciones operativas (tiempo de reacción, temperatura, presión, potencia de las microondas). Se ha constatado que, a veces, aparecen especies no deseables para un buen revestimiento (por ejemplo, oxígeno o nitrógeno). Resulta por tanto necesario deshacerse del recipiente incriminado. Para efectuar el control de calidad de los recipientes, se controla de manera sistemática (es decir para cada recipiente) el propio plasma. Este control es generalmente óptico. De esta manera, en la patente americana N° US 5 522 351 indicada anteriormente, dentro del recipiente se coloca una sonda, unida por una fibra óptica a un espectrómetro, para controlar el plasma *in situ*. Gracias al espectrómetro, se espera detectar en el plasma la presencia de una u otra especie, caracterizada por un rayo particular. Sin embargo, en realidad, el depósito generado por el plasma afecta a la calidad de la medición. De hecho, como se indica en esa patente, la medición no puede efectuarse, en el contexto recién descrito, más que en el caso en el que el depósito no afecte a la sonda.

30 El documento de EP 1 500 600 también describe un tipo de aparato similar.

35 En el caso de un depósito carbonado, la utilización de dicho montaje se evita: en efecto, después de algunas iteraciones la sonda se contamina por el depósito de carbono lo que imposibilita las mediciones.

40 Una práctica extendida, para evitar los problemas de contaminación, consiste en colocar un sensor, unido a un espectrómetro, fuera de la zona de presencia del plasma y observar este a través del recipiente y de la pared del recinto en el cual se dispone (este recinto comprende generalmente una pared cilíndrica de cuarzo en el que impera el vacío parcial indicado anteriormente en el presente documento). Sin embargo, debe conseguirse un tratamiento de señal extremadamente minucioso a partir de datos brutos recogidos por el sensor, para liberarse de las interferencias producidas por los materiales atravesados por los fotones que provienen del plasma, particularmente el polímero del recipiente y el cuarzo del recinto y descontar de estos datos brutos la naturaleza de las especies presentes en el plasma.

45 Por esto existe la necesidad de experimentar un montaje que permita analizar el plasma superando los problemas indicados anteriormente.

A tal efecto, la invención propone un aparato para el depósito por plasma activado en fase de vapor (PECVD) de una capa delgada de material con efecto barrera sobre una pared interna de un recipiente, definiéndose este aparato por una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

50 De acuerdo con un modo de realización, el aparato comprende un tubo. Puede tratarse de un inyector tubular que atraviesa el cuello del recipiente para la introducción en este de un gas precursor, y que presenta una abertura interna que desemboca en el recipiente.

De acuerdo con otro método de realización, la estructura puede comprender un orificio que se realiza en una rejilla de confinamiento de una zona de post-descarga exterior al recipiente.

En este caso, el aparato comprende, por ejemplo, un sistema de aspiración de gases, procedentes del plasma, a través de dicha rejilla.

Otros objetos y ventajas de la invención aparecerán a la vista de descripción realizada a continuación en referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- 5 - la figura 1 es una vista en alzado en sección que muestra un aparato de acuerdo con un primer modo de realización de la presente invención;
- la figura 2 es una vista en alzado en sección que muestra un aparato de acuerdo con un segundo modo de realización de la presente invención;
- 10 - la figura 3 es una vista esquemática en alzado en sección que muestra un aparato de acuerdo con un tercer modo de realización de la presente invención.

En las figuras se representa un aparato 1 para el depósito por plasma activado en fase de vapor (PECVD) de una capa delgada de un material con efecto barrera sobre una pared interna 2 de un recipiente 3 provisto de un cuello 4 que define por ejemplo un labio.

- 15 El recipiente 3 está formado, anterior a las operaciones de PECVD, por ejemplo, por soplado o por estirado-soplado; fabricado, en este caso, de un material polimérico tal como PET.

Este aparato 1 comprende una estructura 5 destinada para recibir al recipiente 3. La estructura 5 comprende una cavidad 6 sensiblemente cilíndrica, de paredes conductoras, por ejemplo metálicas, que encierra un recinto 7 definido por una pared cilíndrica fabricada por un material transparente por microondas electromagnéticas, por ejemplo de cuarzo, recinto en el cual se sitúa el recipiente 3 a tratar.

- 20 La estructura 5 también comprende una culata 8 calada, por encima de la cavidad 6, y que define, en vertical al recinto 7, una zona 9 de post-descarga unida a una evacuación 10.

La estructura 5 comprende además una tapa 11 por encima de la culata 8 y que cierra la zona 9 de post-descarga opuesta al recinto 7.

- 25 Por otro lado, el aparato 1 comprende un generador de microondas electromagnéticas, unido a la cavidad 6 por una guía de ondas 12 parcialmente representada en las figuras.

El recipiente 3 está suspendido por su cuello 4 en el recinto 7 por medio de un bloque de soporte 13 provisto de juntas que aseguran la hermeticidad entre el recipiente 3 y la culata 8.

El aparato 1 posee una bomba de vacío (no representada) unida por un lado al interior del recinto 7 y por otro lado al interior del recipiente 3 mediante la zona 9 de post-descarga.

- 30 El aparato 1 comprende además un inyector 14 tubular que se extiende verticalmente a través de la tapa 11 y de la culata 8 transitando por la zona 9 de post-descarga para desembocar en el recipiente 3. El inyector 14 presenta un extremo interno inferior que define una abertura interna 15 que desemboca en el recipiente 3 y un extremo interno superior opuesto que define una abertura externa 16, que desemboca en el exterior de la estructura 5. El inyector 14 presenta un eje A1, que es el eje de simetría de revolución de la superficie interna que delimita el paso central del inyector 14 y este eje A1 se confunde con un eje vertical de simetría general del recipiente 3 cuando este se recibe en el recinto 7.

El inyector 14, que se une a la tapa 11 que atraviesa, se integra así a la estructura 5 como se representa en la figura 1, se une, cerca de su extremo superior (abertura externa 16) a una entrada 17 de gas precursor, tal como acetileno.

- 40 Con vistas a la formación de una capa de barrera interna, el tratamiento del recipiente 3 se efectúa de la siguiente manera.

Una vez que el recipiente 3 se coloca en el recinto 7, se comienza a hacer un vacío parcial (de aproximadamente 0,1 mbar) tanto en el recipiente 3 como en el recinto 7, para mantener un equilibrio de presión de un lado a otro de la pared del recipiente 3.

- 45 A continuación se realiza un barrido de interior del recipiente 3 por medio de un gas precursor, mediante el inyector 14. Se genera a continuación un flujo de microondas electromagnéticas UHF de 2,5 GHz de potencia reducida (algunas centenas de vatios), gracias al cual se activa en el gas precursor inyectado un plasma frío (lo que provoca un ligero aumento de temperatura, inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero en el cual se fabrica el recipiente 3).

El plasma invade una zona 18, denominada zona de presencia de plasma, que incluye el volumen interno del recipiente 3 y la zona 9 de post-descarga definida por la culata 8. El flujo de microondas se mantiene durante un tiempo de algunos segundos (por ejemplo del orden de 3 segundos), durante el cual las especies formadas en el plasma se depositan en la pared interna 2 del recipiente 3 para formar una delgada capa de carbono amorfo hidrogenado, de tipo PLC. Después el flujo de microondas se detiene y el gas procedente del plasma se aspira hacia la evacuación 10.

A lo largo del proceso, se analiza el plasma con objeto de verificar su homogeneidad y detectar que especies se generan para tomar eventualmente las mediciones que se imponen (tal como la eyección del recipiente 3) cuando entre esas especies se encuentra una-o varias- especies no deseadas (por ejemplo oxígeno o nitrógeno).

A tal efecto, el aparato 1 comprende un dispositivo 19 de control de plasma óptico, que comprende un espectrómetro 20 así como un sensor 21 colocado en el exterior de la zona 18 de presencia de plasma y unido al espectrómetro 20, por ejemplo mediante una fibra óptica 22.

Según un primer modo de realización, ilustrado en la figura 1, el sensor 21 se coloca en el extremo superior del inyector 14, contrario a la abertura externa 16, en el eje A1 del inyector, de manera que entra en contacto óptico directo con el interior del recipiente 3.

Más precisamente, entre el sensor 21 y la abertura externa 16, en el extremo superior del inyector 14, se interpone de manera hermética, una compuerta 23 fabricada de un material de amplio ancho de banda (es decir que transmite una gran parte, incluso la totalidad del espectro luminoso) por ejemplo de sílice UV.

Teniendo en cuenta la dirección de flujo del gas precursor en el inyector 14, en dirección de recipiente 3, la compuerta 23 no experimenta ninguna contaminación por las especies generadas. En otras palabras, en la compuerta 23, no se forma ningún depósito carbonoso. En cambio, fotones generados por el plasma suben hasta el inyector 14 (de un diámetro inferior comprendido entre 4 y 5 mm aproximadamente) y alcanza el sensor 21 a través de la compuerta 23: el montaje permite así observar ópticamente el plasma, permitiendo el espectrómetro 20 a continuación realizar el análisis.

Según un segundo modo de realización, ilustrado en la figura 2, el aparato 1 comprende un tubo 24 relacionado sobre y atravesando transversalmente la culata 8. Este tubo 24, así integrado en la estructura y que define un eje A2 (eje de simetría de revolución de la superficie interna del tubo 24) sensiblemente perpendicular al eje A1, presenta un primer extremo, que define una abertura interna 25 que desemboca en la zona 9 de post-descarga del lado opuesto a la evacuación 10 y un segundo extremo opuesto que define una abertura externa de 26 que desemboca en el exterior de la estructura 5.

Como se observa en la figura 2, el sensor 21 está montado cerca de la abertura externa 26 en el segundo extremo del tubo 24, en el eje A2 del mismo, de manera que se pone en contacto óptico directo con la zona 9 de post-descarga, que está invadida por el plasma durante la activación del mismo. Como en el primer modo de realización, una compuerta 27 de amplio ancho de banda se interpone entre el sensor 21 y la abertura externa 26 del tubo 24.

De esta manera, como en el primer modo de realización descrito anteriormente, se observa directamente el plasma, efectuándose el análisis óptico del mismo por medio del espectrómetro 20.

El depósito de especies sobre la compuerta 27 es limitado, por un lado, por el hecho de que el diámetro del tubo 24 es pequeño debido a las dimensiones en sección de la zona 9 de post-descarga y de la evacuación 10 (en el modo de relación ilustrado, el diámetro interno del tubo 24 está comprendido entre 4 y 5 mm aproximadamente) y, por otro lado, por el hecho de que una vez detenido el flujo de microondas, la aspiración de los gases procedentes del plasma establece una corriente fluida dirigida desde el interior del recipiente 3 y la zona 9 de post-descarga hacia la evacuación 10, es decir opuesta al tubo 24.

Según un tercer modo de realización, ilustrado en la figura 3, la zona 9 de post-descarga está bordeada por una rejilla 28 que confina el plasma en esta zona 9 poniéndola en comunicación con la evacuación 10. La rejilla 28 presenta una pluralidad de orificios 29 a través de los cuales pasan los gases procedentes del plasma bajo, por efecto de una corriente fluida (materializada por flechas en la figura 3) generada por un sistema (no representado) de aspiración de gases.

La rejilla 28 se dispone, por ejemplo, sensiblemente en paralelo al eje A1 del recipiente 3. Cada uno de los orificios 29 presenta una abertura interna 30, que desemboca en la zona 9 de post-descarga y una abertura externa 31 opuesta (que desemboca hacia la evacuación 10). Cada orificio 29 define un eje A3 (eje de simetría de revolución de la superficie que delimita el orificio 29) localmente perpendicular a la

rejilla (y por tanto sensiblemente perpendicular al eje del recipiente).

5 Como se representa en la figura 3, el sensor 21 está integrado en la culata 8 en el eje A3 de uno de los orificios 29 de manera que se pone en contacto óptico directo con la zona 9 de post-descarga, eventualmente con interposición de una compuerta 32 como en los dos primeros modos de realización. Teniendo la rejilla 28 una función de confinamiento del plasma, este no llega a la compuerta 32, de manera que no puede formarse ningún depósito de especies, lo que sería susceptible de interferir sobre las mediciones

10 De esta manera, cualquiera que sea el modo de realización contenido entre los orificios que acaban de describirse, el aparato 1 está provisto de un orificio (en el primer modo de realización, este orificio está constituido por el inyector 14 tubular, en el segundo por el tubo 24 relacionado y en el tercero por uno de los orificios 29 en la rejilla 28 de confinamiento) a través del cual se observa el plasma por medio del sensor 21 orientado en el eje A1, A2 o A3 del orificio en dirección de la zona 18 de presencia del plasma, efectuándose el análisis del mismo por medio de espectrómetro 20.

15 Dicha disposición permite analizar el plasma evitando (o limitando) el riesgo de que un depósito de especies procedentes del plasma no falsifique las mediciones tomadas por el sensor 21. La relevancia del análisis del plasma se encuentra aumentada, particularmente en beneficio de la calidad de los recipientes tratados.

## REIVINDICACIONES

1. Aparato (1) para el depósito por plasma activado en fase de vapor (PECVD) de una capa delgada de un material con efecto barrera sobre una pared interna (2) de un recipiente (3), comprendiendo este aparato (1):

- 5                   - un estructura (5,6,8,11) que recibe el recipiente (3) y una zona (9,18) de presencia de plasma, estando esta estructura (5,6,8,11) atravesada por un tubo (14) que comprende un eje (A1), y presentando una abertura interna (15) que desemboca en la zona (18) de presencia de plasma definida por el volumen interno del recipiente (3) y una abertura externa (16) que desemboca en el exterior de esta zona (18) definida por el volumen interno del recipiente (3);
- 10                   - un generador de ondas electromagnéticas para la activación del plasma; y
- un dispositivo (19) de control de plasma óptico, que comprende un espectrómetro (20) y un sensor (21) colocado en el exterior de la zona (9,18) de presencia de plasma y unido al espectrómetro (20);
- 15                   aparato **caracterizado porque** dicho sensor (21) está colocado en el eje (A1) de dicho tubo (14), de manera que se pone en contacto óptico directo con la zona (18) de la presencia del plasma definido por el volumen interno del recipiente (3).

2. Aparato (1) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**, dicho recipiente (3) se proporciona con un cuello (4), dicho tubo (14) es un inyector (14) tubular que atraviesa dicho cuello (4) para introducir en el recipiente (3) un gas precursor, presentando este inyector (14) una abertura interna (15) que desemboca en el recipiente (3).

3. Aparato (1) para el depósito por plasma activado en fase de vapor (PECVD) de una capa delgada de un material con efecto barrera sobre una pared interna (2) de un recipiente (3), comprendiendo este aparato (1):

- 25                   - un estructura (5,6,8,11) que recibe el recipiente (3) y una zona (9, 18) de presencia de plasma, estando esta estructura (5,9,8,11) atravesada por un tubo (24) que comprende un eje (A2) y presentando una abertura interna (25) que desemboca en la zona (9) de post-descarga del plasma exterior al recipiente (3), y una abertura externa (26) que desemboca en el exterior de esta zona (9) de post-descarga del plasma;
- 30                   - un generador de ondas electromagnéticas para activación del plasma; y
- un dispositivo (19) de control de plasma óptico que comprende un espectrómetro (20) y un sensor (21) colocado en el exterior de la zona (9,18) de presencia de plasma y unido al espectrómetro (20);
- 35                   - aparato **caracterizado porque** dicho sensor (21) se colocado en el eje (A2) de dicho tubo (24) de manera que está en contacto óptico directo con la zona (9) de post-descarga del plasma.

4. Aparato (1) para el depósito por plasma activado en fase de vapor (PECVD) de una capa delgada de un material con efecto barrera sobre una pared interna (2) de un recipiente (3) comprendiendo este aparato (1):

- 40                   - un estructura (5,6,8,11) que recibe el recipiente (3) y una zona (9,18) de presencia de plasma, proporcionándose en esta estructura (5,6,8,11) un orificio (29) que comprende un eje (A3) y presentando una abertura interna (30) que desemboca en la zona (9) de post-descarga de plasma exterior en el recipiente (3), y una abertura externa (31) que desemboca en el exterior de esta zona (9) de post descarga del plasma;
- 45                   - un generador de ondas electromagnéticas para la activación del plasma; y
- un dispositivo (19) de control de plasma óptico, que comprende un espectrómetro (20) y un sensor (21) colocado en el exterior de la zona (9,18) de presencia de plasma y unido al espectrómetro (20);

- aparato **caracterizado porque** dicho sensor (21) está colocado en el eje (A3) de dicho orificio de (29), de manera que se pone en contacto óptico directo con la zona (9) de post-descarga del plasma.

5

5. Aparato (1) de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho orificio (29) se realiza en una rejilla (28) de confinamiento de una zona (9) de post-descarga de plasma, exterior al recipiente (3).

6. Aparato (1) de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende adicionalmente un sistema de aspiración de gases, procedentes del plasma, a través de dicha rejilla (28)

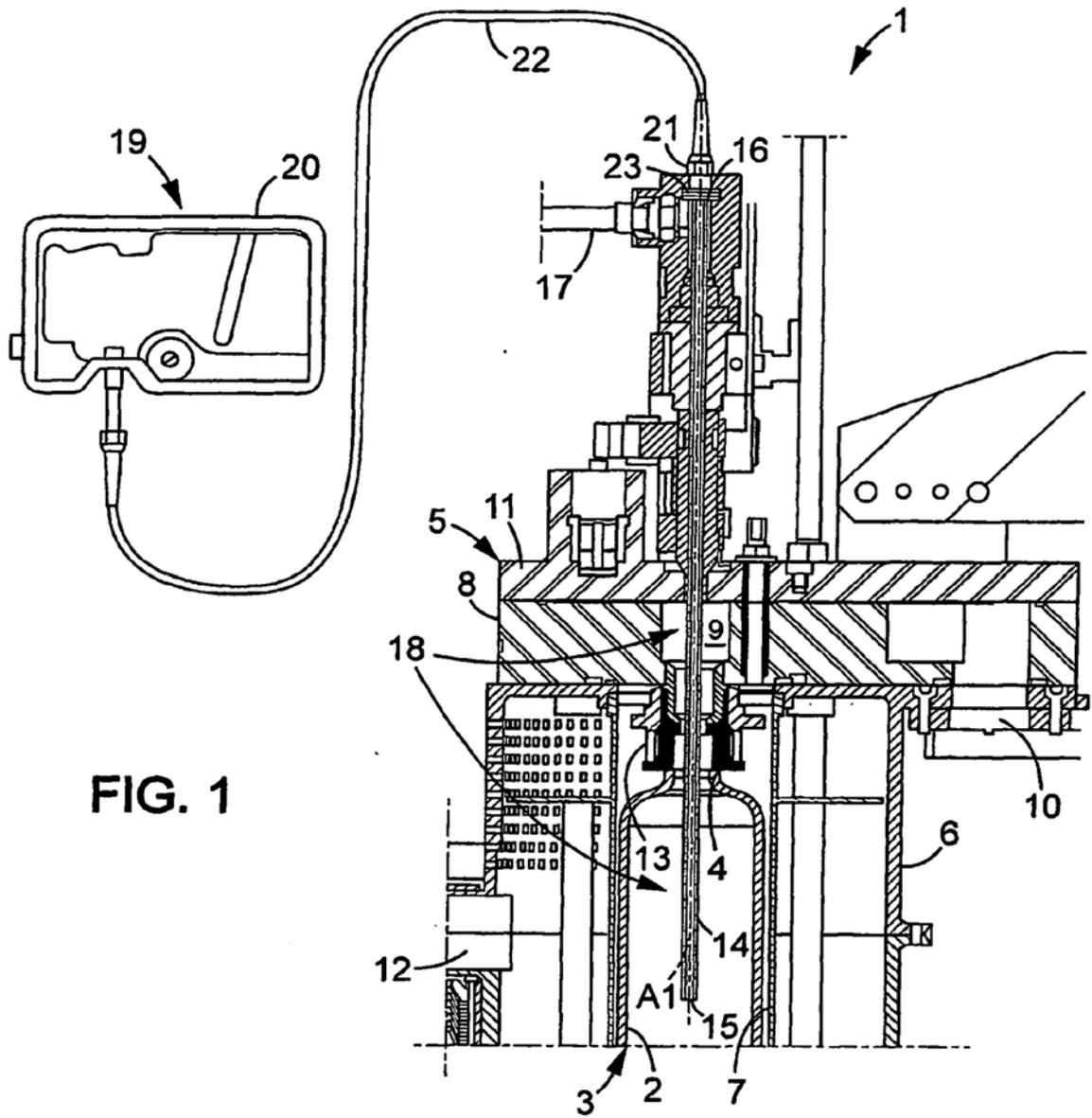


FIG. 1

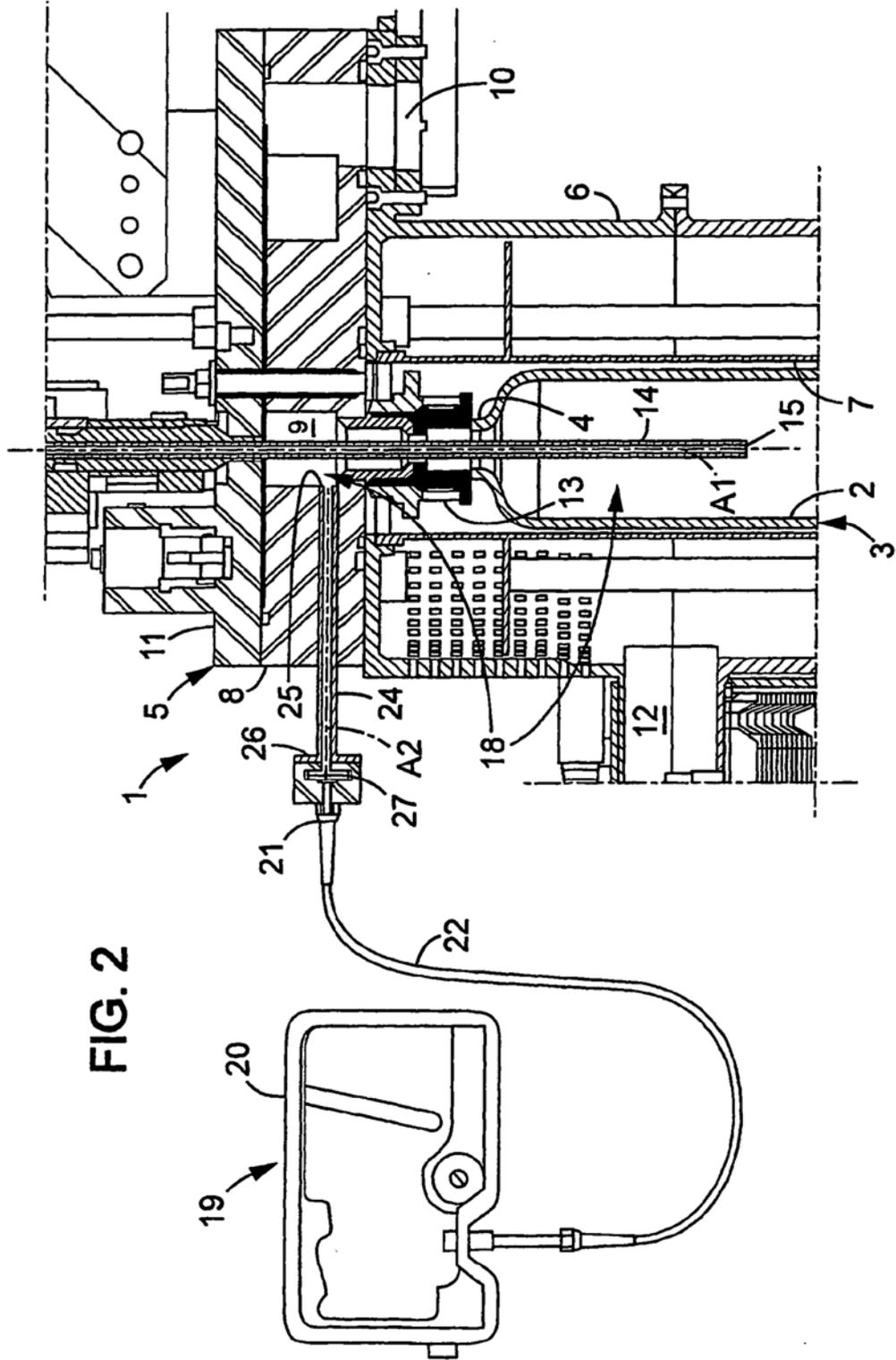


FIG. 2

