



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 145**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07802376 .9**

96 Fecha de presentación : **11.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2041332**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma en la pared interior de un cuerpo hueco.**

30 Prioridad: **12.07.2006 DE 10 2006 032 568**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.06.2011**

73 Titular/es: **Ralf Stein  
Am Stadtfors 10  
44229 Dortmund, DE**

72 Inventor/es: **Nöll, Oliver**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 145 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 y dispositivo para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma en la pared interior de un cuerpo hueco

5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma para el recubrimiento o bien el decapado del material en la pared interior de un cuerpo hueco.

Estos procedimientos se conocen por los términos genéricos de recubrimientos por plasma (PECVD, "Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition") o bien grabado iónico y grabado por plasma.

10 Para ello se coloca una pieza de trabajo en una cámara de vacío y se la fija allí. La cámara se evacúa hasta una presión de gas residual en el sector de alto vacío o sector de vacío ultraalto y se deja entrar un gas de trabajo inerte. Por alimentación de un campo de alta frecuencia a través de un electrodo de alta frecuencia dispuesto en la cámara de vacío se enciende luego un plasma a baja presión. Se genera con ello un gas ionizado que contiene en una proporción considerable portadores de carga libres que se mueven rápidamente tales como iones o electrones.

15 En el caso del PECVD, se alimentan en la cámara, además del gas de trabajo, otros llamados gases de reacción, que en especial pueden contener carbono o silicio. En el plasma a baja presión, los electrones tienen energías tan altas que son posibles reacciones químicas entre los componentes gaseosos y componentes de la superficie de la pieza de trabajo que no son posibles en equilibrio térmico. De esta manera, se forman capas sobre la superficie de la pieza de trabajo que pueden estar compuestas según el gas de reacción, por ejemplo, de carbono u óxido de silicio. Así, por ejemplo, se pueden producir recubrimientos de carbono de tipo diamante altamente resistentes, biocompatibles con baja fricción (DLC, "Diamond-like Carbon"), que se usan, por ejemplo, en implantes, ruedas dentadas y similares.

20 En el caso del grabado iónico y del grabado por plasma, se trata, por el contrario, de decapar el material de la superficie de la pieza de trabajo para, por ejemplo, limpiarla. Para ello, los iones del plasma de baja presión generado deben poseer cierta energía mínima. La aceleración de iones argón a alto vacío en dirección del sustrato por trabajar lleva a que, con el impacto, tiene lugar una transferencia de impulsos de los iones de gran energía sobre el sustrato y su superficie se pulveriza y se erosiona de forma homogénea. En el grabado por plasma, el grabado también se produce por una reacción química. En este caso, en lugar de argón, se lleva al plasma un gas reactivo como, por ejemplo, oxígeno.

25 Tanto el PECVD como también el grabado iónico o bien el grabado por plasma tuvieron un éxito extraordinario en el tratamiento de superficies de piezas de trabajo. Sin embargo, ambos procedimientos no son apropiados al menos en la generación de un plasma por estimulación a alta frecuencia para el recubrimiento o bien para el decapado de las superficies interiores de cuerpos huecos como, por ejemplo, bidones, botellas, tubos, cánulas, perforaciones, y similares.

30 Esto se debe a que los cuerpos huecos conductivos forman una jaula de Faraday en el campo eléctrico. Los iones generados se orientan en las líneas de campo de este campo eléctrico. Como corren a lo largo de la pared exterior del cuerpo hueco, pero no por su volumen interno, no es posible físicamente un recubrimiento interior. Para evitar este efecto, el plasma debe ser incorporado en el volumen interior del cuerpo hueco. En este caso, se debería incorporar una superficie negativa en el volumen interior que reemplace el papel de la pared interior de la cámara como superficie negativa. El tamaño de la superficie negativa debe ser en principio al menos el doble de la superficie que hay que recubrir, a fin de garantizar una separación suficiente para la estructuración de la capa. Según esto, prácticamente no es posible cumplir este principio dentro de un cuerpo hueco.

40 En un cuerpo hueco cilíndrico, por ejemplo, la superficie interna de la pared del cilindro  $A = 2 \pi r h$ . Un electrodo de gran superficie podría presentar, sin embargo, colocado en forma vertical en el cuerpo hueco, una superficie máxima de  $2 \pi r h$ , sería aproximadamente un factor 3,14 más pequeña que la superficie que hay que recubrir y no, tal como se requiere técnicamente, el doble de grande.

Similares relaciones rigen para otros cuerpos huecos como, por ejemplo, esferas y conos truncados o cuerpos huecos de forma compleja.

45 El documento DE 197 26 443 describe un procedimiento para el tratamiento de superficies internas de cuerpos huecos, en el que el plasma se enciende por medio del efluvo electrónico de cátodo hueco. Aquí es desventajoso que sólo se puedan recubrir desde dentro cuerpos huecos relativamente cortos, en los que la profundidad no supera el diámetro de la abertura. En una variante, que permite el recubrimiento interior de cuerpos huecos más largos, se prevé que el cátodo hueco se introduzca en el cuerpo hueco y corra a lo largo de la cara interior. Así, se pueden recubrir desde dentro cuerpos huecos más largos, pero deben presentar un curso rectilíneo de pared. El documento US 6180191 B1 revela un dispositivo y un procedimiento para el recubrimiento asistido por plasma de una pared interior de un cuerpo hueco. El documento EP 1 548 149 describe un procedimiento para la formación de un recubrimiento fino de óxido en la cara interior de un cuerpo hueco. En este caso, se incorpora en una cámara cilíndrica un cuerpo hueco que hay que recubrir en la cara interior, que actúa como electrodo de alta frecuencia. Un tubo de gas que al mismo tiempo actúa como electrodo de masa se incorpora en el interior del cuerpo hueco.

La desventaja de este procedimiento radica en la formación de las propiedades de las capas. El tubo de gas funciona en el dispositivo descrito en el documento EP 1 548 149 como electrodo de masa. Por este motivo, las propiedades de las capas (dureza, espesor, estructura de rejilla de la separación, pureza de la capa, dotación de elementos funcionales, que rechazan o absorben agua) no se regulan como se desea.

- 5 La regulación y el control de estas propiedades no es posible en el caso de un electrodo de masa incorporado que, respecto de su superficie es un factor 1 más pequeño que la superficie que hay que recubrir.

10 Del documento DE 3821815, se conoce un dispositivo para recubrir una pared interior de un cuerpo hueco con un recubrimiento de carbono duro, de tipo diamante, con ayuda de un procedimiento de CVD asistido por plasma. En este caso, se conduce por lo menos un gas de proceso que contiene carbono a través del espacio interior del cuerpo hueco no calefaccionado, en donde un plasma excita el gas de proceso, con lo que este se disocia e ioniza, y los iones así originados son acelerados sobre la pared interior que hay que recubrir para formar el recubrimiento. El dispositivo presenta un generador de HF que está acoplado al cuerpo hueco, con una toma a tierra para la formación de plasma entre el cuerpo hueco y la toma a tierra y con un conducto de alimentación que desemboca en el espacio interior del cuerpo hueco para la introducción controlada del gas de proceso en el espacio interior del cuerpo hueco. La toma a tierra está acoplada a una carcasa o alojamiento de vacío en la que desemboca el espacio interior del cuerpo hueco y que rodea a distancia el cuerpo hueco antes de la desembocadura.

15 Por diversos motivos, en la práctica este dispositivo no ha demostrado ser adecuado. Así, en el procedimiento llevado a cabo con este dispositivo, además de la pared interna del cuerpo hueco mencionado, se recubre también su pared exterior. Por otra parte, este dispositivo es adecuado solamente para el recubrimiento de cuerpos huecos con una extensión o desarrollo interior lineal (los denominados "orificios de saco"), y por lo tanto, es adecuado para por ejemplo recipientes de tipo bidón con un cuello angostado.

20 A esto se agrega que el dispositivo el cuerpo hueco de por sí actúa como electrodo, que está conectado de manera conductora con el electrodo de alta frecuencia. Este es necesario en este dispositivo, ya que, caso contrario, la intensidad del campo electromagnético alterno generado no sería suficiente para asegurar un recubrimiento interior. En el caso de este dispositivo, la profundidad de penetración de un campo electromagnético alterno generado meramente en la región de la base de la cámara de vacío (es decir, el espesor máximo de un material eventualmente metálico, a través del cual el campo alternativo penetra con una intensidad suficiente para poder todavía desencadenar una reacción de recubrimiento), es del orden de 2 cm. Por ello, los cuerpos huecos con paredes más gruesas han de oficiar por sí mismos como electrodos; por ello, han de ser forzosamente de metal.

25 Por otra parte, se ha comprobado que las geometrías de los cuerpos huecos que hay que recubrir son muy limitadas. Así, si bien se ha descrito que, además de piezas de trabajo con una relación entre diámetro de tubo y longitud de tubo en el intervalo de entre 20 mm y 60 mm y de entre 2 mm y 20 mm, con este dispositivo es posible recubrir diámetros de tubo mayores de 20 mm o bien menores de 2 mm, en la práctica se ha comprobado que esto es problemático.

30 Por ello, el procedimiento mencionado no es adecuado para una pluralidad de casos de aplicación, en los que han de recubrirse cuerpos huecos con mayores diámetros interiores.

35 El objeto de la presente invención consiste en poner a disposición un dispositivo y un procedimiento para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma para el recubrimiento o bien para el decapado de material sobre la pared interior de un cuerpo hueco, que no presente las desventajas mencionadas.

40 Este objeto se logra mediante un procedimiento o mediante un dispositivo que presente las características de las nuevas reivindicaciones presentadas 1 y 11. En las reivindicaciones subordinadas, se indican formas de realización preferidas.

Al respecto cabe tener presente que los intervalos que estén delimitados por valores numéricos siempre han de entenderse con la inclusión de los valores numéricos referidos.

45 De acuerdo con ello, se ha previsto un procedimiento para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma para el recubrimiento o bien para la aplicación de material sobre la pared interior de un cuerpo hueco, en especial hecho de un material no metálico, con una área en sección transversal, una extensión longitudinal y por lo menos una abertura. El procedimiento presenta los pasos siguientes:

1. Introducción del cuerpo hueco que hay que recubrir sobre su lado interior en una cámara de vacío con un lado interior puesto a tierra, habiéndose dispuesto en el interior de la cámara de vacío un electrodo de alta frecuencia de gran área.
- 50 2. Posicionamiento del cuerpo hueco en el medio de la cámara de vacío, debiéndose respetar por todos lados una distancia mínima de 15 cm entre la pared exterior del cuerpo hueco y la pared interna de la cámara de vacío, de 15 cm.
3. Introducción de una lanza de gas consistente en un tubo con un diámetro interior de 0,001 - 10 mm, un diámetro exterior máximo de 12 mm, así como en tobera en posición extrema con un diámetro de abertura terminal de 0,002 - 6 mm a través de la abertura del cuerpo hueco, estando la lanza de gas unida por medio de un conducto no

eléctricamente conductor con un equipo para la alimentación en gas y en especial sin toma de tierra, o en contacto eléctricamente conductor con el electrodo de alta frecuencia.

4. Posicionamiento de la lanza de gas en el cuerpo hueco de manera tal que la lanza de gas quede posicionada céntricamente con respecto a la sección transversal del cuerpo hueco y de manera tal que la tobera de la lanza de gas referida a la extensión longitudinal del recipiente hueco quede dispuesta en la región de la transición del segundo tercio de longitud con respecto al tercer tercio de longitud, medida desde la abertura del cuerpo hueco.
5. Obturación de la cámara de vacío y evacuación de la misma hasta una presión residual de 0,001 - 5 Pascal.
6. Introducción de un gas de trabajo inerte, así como de uno o varios gases de trabajo por medio del equipamiento para la alimentación en gas y de la lanza de gas en el cuerpo hueco, así como
7. Encendido de un plasma hueco con formación de una nube de plasma dispuesta en la punta de la lanza de gas mediante la aplicación de un campo eléctrico de alta frecuencia en el electrodo de HF.

En este caso, es importante que el cuerpo hueco que hay que recubrir no esté puesto a tierra. En este caso, es preferible prever que en la cámara de vacío se haya hecho el vacío hasta una presión residual de 0,01 - 2 Pascal. Se prefiere muy especialmente que en la cámara de vacío se haya hecho un vacío hasta una presión residual de 0,1 - 1 Pascal.

En este procedimiento, es importante que la lanza de gas no esté en contacto con masa ni tierra, sino que esté eléctricamente aislada. A tal efecto, es preferible que la lanza de gas esté aislada con ayuda de un anillo de PTFE (politetrafluoroetileno) y que la cañería de alimentación de gas esté fabricada dentro del espacio interior de la cámara de PTFE.

Como cuerpos huecos que deben ser recubiertos, se tienen básicamente en cuenta todos los cuerpos huecos posibles, por lo tanto, cuerpos huecos unilateralmente cerrados (como por ejemplo recipientes, bidones, etc.), así como también cuerpos huecos tubulares sin fondo como, por ejemplo cánulas, cuerpos con una perforación pasante o tubos. Estos últimos cuerpos huecos han de ser cerrados antes de su recubrimiento en uno de sus lados con una tapa o tapón.

En ambos casos, es necesario prestar atención al hecho de que la lanza de gas quede dispuesta en el cuerpo hueco de manera tal que la lanza de gas quede posicionada de forma centrada con referencia a la sección transversal del cuerpo hueco y que la tobera de la lanza de gas quede dispuesta, con referencia a la extensión longitudinal del recipiente hueco, en la región de la transición del segundo tercio longitudinal hacia el tercer tercio longitudinal, medida desde la abertura del cuerpo hueco. Esto significa que la lanza de gas ha de ser deslizada relativamente hasta poco antes del fondo del recipiente (o bien con respecto a la segunda abertura del cuerpo hueco, cerrada con una tapa o tapón). En este aspecto, debe respetarse una distancia mínima de 10 cm. En el caso de objetos de sustrato, que presentan una profundidad de 10 cm o menos, se posiciona la punta de la lanza de gas directamente arriba de la abertura del cuerpo hueco.

Básicamente, los plasmas de baja presión aseguran, como en la presente invención, una mayor trayectoria o recorrido libre medio de las moléculas de gas y, por lo tanto, retardan la formación de un plasma. En cambio, y gracias a la disposición inventiva de la lanza de gas, se logra que debido a su aceleración las moléculas de gas que regresan de la lanza de gas, colisionan o chocan contra el fondo del recipiente o contra la tapa o tapón mencionados. De esta manera, se favorece o promueve el proceso de desdoblamiento de los gases y la formación de un plasma. Por esta razón, es suficiente una intensidad comparativamente menor del campo electromagnético alterno, es decir, no es necesario que el cuerpo hueco que hay que recubrir actúe de por sí como un electrodo.

Es preferible que la distancia o separación entre la pared exterior del cuerpo hueco y la pared interna de la cámara de vacío sea de 15 cm. En cambio, la distancia o separación máxima está dada por el dimensionamiento de la cámara de vacío usada.

Es preferible que la lanza de gas presente un diámetro interior de 0,005 - 6 mm, y se prefiere especialmente que dicho diámetro interior sea de 0,01 - 6 mm o bien de 0,1 - 6 mm, y que el diámetro exterior máximo sea de 10 o bien 8 mm. La tobera en posición extrema presenta preferentemente un diámetro de abertura máxima de 0,01 - 3 o bien de 0,1 a 2 mm.

Gracias a la disposición y el dimensionamiento de la lanza de gas, se garantiza que el plasma sólo se forme en la punta de la lanza de gas, es decir, sólo en el interior del cuerpo hueco a ser recubierto. Dado que las moléculas de gas son aceleradas en el instante del desdoblamiento impuesto por el plasma, se aprovecha esta aceleración en su amplitud completa para el tratamiento de la superficie interior del cuerpo hueco. Por ello, es posible prescindir de un electrodo en el interior del cuerpo hueco.

De esta manera, se logra el encendido y la obtención de un plasma solamente en el interior del cuerpo hueco. En lo que sigue, este tipo de plasma recibe también la designación de "plasma hueco". De esta manera, se asegura que dicho cuerpo hueco sea recubierto solamente sobre su lado interior y no sobre su lado exterior.

En el instante en que la mezcla gaseosa sale de la tobera de la lanza, tiene lugar el desdoblamiento o escisión molecular impuesta por el plasma. Esto tiene lugar formándose una luz de onda muy corta.

La energía de desdoblamiento que se libera durante el desdoblamiento acelera el “material plasma” propiamente dicho a aproximadamente 250.000 km/h. Gracias a esta aceleración, el carbono incide sobre la superficie interior que hay que recubrir y se precipita en forma de capa de material duro. El tipo de separación varía en función del gas usado, de su pureza y composición.

- 5 En el caso de, por ejemplo,  $H_2C_2$ , la relación de desdoblamiento es de 1:12. Esto significa que los átomos de hidrógeno son 12 veces más livianos que los átomos de carbono. La aceleración del desdoblamiento en cuanto a la aceleración de los átomos individuales y del impacto sobre el sustrato, se halla por lo tanto en la relación 1:12.

10 Por lo tanto, en el mismo intervalo de tiempo sobre áreas idénticas inciden doce veces más átomos de carbono a igual velocidad que átomos de hidrógeno. Dado que los átomos de hidrógeno no son deseables en una capa de material duro, es necesario calcular la cantidad de gas de reacción introducida sobre el área interior que hay que recubrir.

Para el cálculo de la cantidad de gas de reacción que hay que introducir, es posible recurrir a la siguiente relación determinada empíricamente por el inventor:

$$V = A / 12 * E$$

15 En este caso, A es la superficie que hay que recubrir [ $cm^2$ ], E es la energía de desdoblamiento aplicada, y V es el caudal del gas de reacción [ $cm^3/min$ ].

Por lo tanto, debido a la inercia de masa y la energía de desdoblamiento que se libera, el carbono necesita menos área por espacio libre de aceleración, para alcanzar los 250.000 km/h requeridos.

20 Si se introduce ahora el  $H_2C_2$  con una lanza de gas en un cuerpo hueco tridimensional, es necesario asegurar que los átomos de carbono incidan directamente sobre el sustrato bajo su máxima aceleración y que no sean desviados, frenados o aun detenidos por átomos de hidrógeno equivalentes acelerados.

Esto se garantiza disponiendo la tobera de la lanza de gas, referido a la extensión longitudinal del recipiente hueco, en la región de la transición desde el segundo tercio longitudinal hacia el tercer tercio longitudinal, medida desde la abertura del cuerpo hueco. Con ello se aceleran los átomos hasta un valor máximo e inciden directamente al final de esta fase sobre el sustrato, sin ser obstaculizados por otros átomos.

25 Por otra parte, las investigaciones del inventor han permitido comprobar que, para asegurar la mencionada precipitación sobre la superficie interior de un cuerpo hueco, la energía de desdoblamiento ( $E_A$ ), expresada en vatios, ha de ser superior al diámetro de abertura ( $D_0$ ) del cuerpo hueco expresado en cm por lo menos en un factor 65,5.

Por lo tanto, esto significa que, debido a la relación, para un diámetro de abertura ( $D_0$ ) del cuerpo hueco de 15 cm la energía de desdoblamiento ( $E_A$ ) ha de ser por lo menos  $15 * 65,5 = 982$  vatios en virtud de la relación

30  $E_A = D_0 * 65,5$

Aplicando esta energía de desdoblamiento, que puede regularse o ajustarse de manera correspondiente en el generador de HF, los átomos del gas de reacción convertido en el plasma se aceleran de manera tal que su amplitud de oscilación es mayor que el diámetro de la abertura del cuerpo hueco. De esta forma, se asegura que solamente los átomos transversalmente acelerados puedan salir del cuerpo hueco.

35 De esta manera, y a diferencia de lo anteriormente mencionado, es posible, gracias al procedimiento de acuerdo con la invención, recubrir también la superficie interior de un cuerpo hueco.

En este caso, mediante el dimensionamiento de la tobera de la lanza de gas, se impide que el plasma retroceda en el interior de la lanza de gas, lo que cabía temer en el caso de las toberas de mayores dimensiones.

40 También es importante que no se ensanche el diámetro de la lanza de gas en la dirección de la tobera, puesto que debido al efecto de Bernoulli, se reduciría la presión del gas entrante en la dirección del flujo en la región del ensanchamiento de la sección transversal, lo que favorecería un retroceso del plasma en la lanza de gas y con ello una destrucción de la lanza de gas. De esta manera, se impide la formación de la nube de plasma en la punta de la lanza de gas.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se prevé que el electrodo de alta frecuencia presente en el interior de la cámara de vacío por lo menos dos líneas de alimentación por medio de las cuales es posible alimentar tensiones de alta frecuencia al electrodo de alta frecuencia.

De esta manera, es posible generar en la cámara un campo alterno con campos de alta intensidad, que son necesarios para la formación del plasma hueco. Un campo alterno generado de esta manera presenta una profundidad de penetración suficientemente grande, por lo que también es posible penetrar cuerpos huecos de paredes gruesas y recubrir su lado interior. Por ello, no es necesario que el cuerpo hueco de por sí actúe como electrodo, por lo que también puede consistir en un material no metálico. Por ello, carece de importancia si el cuerpo hueco se halla en contacto eléctrico con el electrodo de alta frecuencia o si está completamente aislado desde el punto de vista eléctrico.

- Esta característica es especialmente ventajosa por cuanto en el procedimiento de acuerdo con la invención las temperaturas en el interior de la cámara de recubrimiento por lo general no superan los 200 °C. Gracias a estas reducidas temperaturas, también es posible prever cuerpos huecos de material sintético con un recubrimiento interior sumamente resistente. Esto es especialmente ventajoso por cuanto, gracias a la unión, no necesariamente eléctricamente conductora, entre el cuerpo hueco y el electrodo de alta frecuencia, con el procedimiento de acuerdo con la invención es también posible recubrir precisamente cuerpos huecos no metálicos.
- 5 En este caso, es preferible prever tres o más líneas de alimentación, ya que de esta manera es posible ajustar o regular un campo alterno más homogéneo aún.
- 10 En este caso, se prevé preferentemente que las líneas de alimentación individuales sean reguladas por separado hacia el electrodo de alta frecuencia, de modo tal que en la cámara en su conjunto sea posible generar un campo alterno homogéneo con altas intensidades de campo. Esta característica promueve la calidad del recubrimiento.
- 15 Esto puede efectuarse por ejemplo mediante una denominada Matchbox que esté conectada entre un generador de alta frecuencia y el electrodo de alta frecuencia. Presenta, por ejemplo, un potenciómetro de calibración para las líneas de alimentación individuales hacia el electrodo de alta frecuencia que se regulan por separado. En este caso, en todos los reguladores se ajusta la misma tensión de polarización, lo que permite llegar a iguales intensidades de campo y con ello a un campo alterno homogéneo.
- 20 En otra configuración preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se ha previsto que el mencionado cuerpo hueco presente solamente una abertura, cuyo diámetro más angosto es más estrecho que el diámetro más angosto del espacio interior del cuerpo hueco. En el caso de un cuerpo hueco de este tipo puede tratarse por ejemplo de un bidón para granel, una botella o similar. En especial, los cuerpos huecos con tales geometrías no pueden ser recubiertos mediante el procedimiento conocido del documento DE 3821815.
- 25 Por otra parte, se prevé de manera preferida que el mencionado cuerpo hueco que hay que recubrir abarque un volumen interior en el intervalo de entre pocos cm<sup>3</sup> y 1.000.000 cm<sup>3</sup>. Por razones técnicas, al tamaño de los cuerpos huecos se le impone un límite, por cuanto el tamaño de las cámaras de vacío actualmente disponibles está limitado.
- 30 Así, por ejemplo, un bidón para granel presenta un volumen interior en el intervalo de 10.000 - 100.000 cm<sup>3</sup>. Un bloque de motor con cuatro cilindros presenta por ejemplo cuatro volúmenes interiores en el intervalo entre 250 y 700 cm<sup>3</sup>. Una botella de vidrio presenta por ejemplo un volumen interior en el intervalo de 20.000 - 100.000 cm<sup>3</sup>.
- También en este caso se da en especial que los cuerpos huecos con tales volúmenes no pueden ser recubiertos con una calidad suficiente mediante el procedimiento conocido del documento DE 3821815.
- 35 Se prevé de manera preferible que en el caso del gas de trabajo se trate de un gas seleccionado del grupo que contiene argón, helio, hidrógeno, oxígeno u otro gas noble.
- Por otra parte, se prevé de manera preferible que en el caso del gas de reacción se trate de un gas seleccionado del grupo que contiene oxígeno.
- 40 Un procedimiento de este tipo para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma para la precipitación de material también lleva la designación de grabado al plasma. Como gas de reacción para este procedimiento es especialmente adecuado el oxígeno, ya que los átomos de oxígeno generados en el plasma son especialmente pesados por lo que en estado acelerado ocasionan de manera efectiva una tensión superficial.
- 45 Las investigaciones del solicitante han permitido comprobar que, mediante el procedimiento, es posible limpiar a fondo un bidón para granel usado, como los que se usan por ejemplo para la producción de vacunas, y que después de su uso está sucio por componentes de sangre secos y/o químicos.
- De acuerdo con las reglamentaciones vigentes, es necesario que por ejemplo un acero inoxidable para uso médico esté absolutamente libre de residuos de materiales que anteriormente hayan estado en contacto con él. Hasta ahora, en el caso de por ejemplo los bidones de granel, esto se lograba mediante un proceso de limpieza muy laborioso basado en ácidos y lejías.
- 50 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que después de un aporte de oxígeno bajo elevado aporte de energía se enciende un plasma, se logra limpiar ("por efecto de mordiente") de manera absoluta la superficie del sustrato dejándola libre de residuos. Esto debe atribuirse en especial al elevado peso atómico de los átomos de oxígeno, que con una aceleración suficiente arrastran las impurezas.
- En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se prevé que en el caso del gas de reacción se trata de un gas seleccionado del grupo que contiene hidrocarburos gaseosos tales como metano, etano, eteno, etino, propano o gas silano como tetrametilsilano o hexametilsiloxano.
- Los gases de reacción mencionados son adecuados para la formación de una capa de DLC, a su vez adecuada para formar una capa de SiO<sub>2</sub>.

- 5 Bajo la denominación de DLC ("Diamond-Like Carbons", "carbonos similares a diamantes") se entienden capas de carbono molecular que presentan una red o retícula de átomos de carbono sp<sup>2</sup>- y sp<sup>3</sup>-hibridados. La relación entre ambas variantes entre sí es función de las condiciones de recubrimiento. Si predominan los primeros, el recubrimiento presenta propiedades similares a las del grafito (bajo coeficiente de rozamiento); si predominan los segundos, aumentan la dureza y transparencia. Los recubrimientos mixtos que contienen ambas variantes frecuentemente asocian ambas ventajas.
- Las investigaciones del solicitante han demostrado que con este procedimiento es posible recubrir de manera efectiva las superficies interiores de latas de granel y de otros cuerpos huecos con una capa de DLC.
- 10 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, se enciende el plasma mediante la aplicación de un campo de alta frecuencia y tensión continua con los siguientes parámetros:
1. Frecuencia: 10 kHz - 100 GHz
  2. Potencia eléctrica: 500 - 5000 W
  3. Alimentación de gas: 0-90 scm<sup>3</sup>.
- 15 Es preferible que la frecuencia se halle en el intervalo de 10-15 MHz. Se prefiere especialmente que la frecuencia sea de 13,56 MHz (RF, Radiofrecuencia).
- La potencia eléctrica que hay que aplicar se calcula mediante la siguiente fórmula: potencia (vatios) = superficie que hay que recubrir (m<sup>2</sup>) x 1750. En este caso, el factor mencionado en último término puede ser de 1.500 a 2.200 y en la práctica se determina empíricamente. Un cuerpo hueco con una superficie interior a ser recubierta de 0,85 m<sup>2</sup> debería recubrirse por lo tanto con una energía de aproximadamente 1.500 vatios.
- 20 De manera sorprendente, en estas circunstancias, la tensión de polarización que hay que ajustar se halla en un intervalo de 0 V, y en concreto en todas las líneas de alimentación. Además de ello, este valor es independiente de si el cuerpo hueco que hay que recubrir se halla en contacto eléctricamente conductor con el electrodo de alta frecuencia o no.
- La alimentación en gas se regula en función del gas, del objeto y de las propiedades de recubrimiento deseadas para el recubrimiento en un intervalo de 0-90 sccm. En este caso se prevé preferentemente que la cantidad de gas de reacción que hay que introducir para el recubrimiento sea de 0,1 - 10 sccm de gas de reacción por cada 10 cm<sup>2</sup> de superficie interior que hay que recubrir.
- 25 La unidad sccm designa centímetro cúbico estándar, es decir, el volumen del gas que hay que introducir expresado en centímetros cúbicos por minuto (volumen por minuto). Para la regulación de la administración se usa una válvula con un controlador de flujo de masa. Por lo tanto, para una presión dada de la alimentación en gas el estado de abertura de la válvula decide el volumen por minuto que entra.
- 30 Para los hidrocarburos gaseosos rige que la capa será tanto más dura cuanto mayor sea la cantidad de gas aplicada, por cuanto aumenta el aporte de átomos de carbono disponibles.
- En cambio, para el caso de los gases silano rige que la relación entre el silano gaseoso y el oxígeno determina la dureza del recubrimiento. Por ejemplo, para recubrimientos duros la relación por ejemplo para 100 sccm de HMDSO (hexametilsiloxano) es de 400 sccm de oxígeno. En cambio, una reducción del aporte de oxígeno lleva a capas de menor calidad.
- 35 Se prefiere de manera especial que la cantidad del gas de reacción que hay que aplicar sea de 0,5 - 5 sccm de gas de reacción por cada 10 cm<sup>2</sup> de la superficie interior que hay que recubrir.
- 40 Por otra parte, se prevé de manera preferible, que el gas de reacción esté dotado con uno o varios gases que contengan Si, N, F, B, O, Ag, Cu, V o Ti. Estos agentes de dotación pueden contribuir a influir de manera selectiva sobre las propiedades del recubrimiento aplicado. Así por ejemplo la dotación del gas de reacción con un gas que contenga Si (por ejemplo, hexametilsiloxano) lleva a una reducción del rozamiento también bajo condiciones húmedas así como a una estabilidad térmica más elevada. Una dotación con N, F, B, u O influye sobre la tensión superficial, sobre la humectabilidad y la dureza del recubrimiento. Una dotación con metales contribuye a influir sobre la conductibilidad del recubrimiento, mientras que una dotación con Ag, Cu, V o Ti influye sobre el comportamiento biológico del recubrimiento,
- 45 en especial sobre la biocompatibilidad, lo que es sumamente importante, por ejemplo para implantes.
- Mediante el procedimiento de acuerdo se logran coeficientes de crecimiento de recubrimiento de hasta 4 µm/h así como capas con un espesor de hasta 7 µm.
- 50 Por otra parte, de acuerdo con la invención, se prevé un cuerpo hueco con una superficie interior, caracterizada porque esta última se trató con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, de manera tal que en la superficie interior se llevó a cabo una eliminación de material y/o se dotó a la misma de un recubrimiento. En el caso del recubrimiento, como se ha mencionado anteriormente puede tratarse por ejemplo de un recubrimiento de DLC, de TiOx o de SiO<sub>2</sub>.

En cuanto a este cuerpo hueco, se trata preferentemente de un cuerpo hueco seleccionado del grupo que incluye recipientes, botellas, cánulas, agujas huecas, jeringas, paredes internas de cilindros o perforaciones en pistones de motores de combustión interna, lados interiores de cojinetes, en especial cojinetes de bolas o de rodillos.

5 Los cuerpos huecos mencionados pueden consistir en especial de materiales no metálicos, por cuanto el elemento cuerpo hueco –a diferencia de lo descrito en el documento DE 3821815- no actúa como electrodo. Esto abre nuevas posibilidades en la construcción liviana. Así por ejemplo es posible fabricar una pieza de trabajo metálica sometida a cargas elevadas – por ejemplo, un bloque de motor de un motor de combustión interna– a partir de un material sintético y recubrir de acuerdo con la invención las paredes internas de las perforaciones de los cilindros con una superficie capaz de soportar elevadas cargas.

10 Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible lograr entre otros las siguientes ventajas:

a) una mejor limpieza de cuerpos huecos tridimensionales, en especial bidones de granel, con al mismo tiempo un menor trabajo;

b) una mejor protección de las superficies revestidas contra la corrosión;

c) ninguna difusión de un sustrato situado en el cuerpo hueco hacia dentro de la superficie interior del cuerpo hueco;

15 d) reducción del coeficiente de rozamiento de la superficie interior; y

e) una mejor disipación del calor.

Por otra parte, de acuerdo con la invención, se provee un dispositivo para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.

20 La presente invención se explicará mejor mediante las Figuras mostradas y comentadas en lo que sigue. En este caso, cabe tener presente que las Figuras son de carácter ilustrativo solamente y que no tienen por objeto delimitar de forma alguna la invención.

25 La Figura 1 muestra una sección transversal a través de una cámara de vacío de acuerdo con la invención, 10, en vista frontal con un electrodo de alta frecuencia 11 dispuesto en el fondo de la cámara, un cuerpo hueco 12 que hay que recubrir en su lado interior, con una abertura 13, estando esta última dispuesta mediante un soporte o fijación 14 en el electrodo de alta frecuencia.

30 El electrodo de alta frecuencia 11 situado en el interior de la cámara de vacío 10 presenta tres líneas de alimentación 15, mediante las cuales se alimentan tensiones de alta frecuencia en el electrodo de alta frecuencia 11, generadas por un generador de alta frecuencia (Generador de HF) 16. Por medio de una denominada Matchbox 17 regulable conectada entre el generador de HF 16 y el electrodo de alta frecuencia 11, y con ayuda de potenciómetros de calibración es posible regular por separado las líneas de alimentación individuales hacia el electrodo de alta frecuencia 11, a efectos de generar en la cámara en su conjunto un campo alterno homogéneo con intensidades de campo altas y uniformes.

35 La Figura 2 muestra la misma cámara de vacío 20 en una vista en corte lateral con el electrodo de alta frecuencia 21, el cuerpo hueco 22 que hay que recubrir en vista en planta con una abertura 23, así como una sujeción 24 o soporte que no es eléctricamente conductor. En el caso del cuerpo hueco se trata en el ejemplo mostrado de un bidón para granel. A través de la abertura 23 del cuerpo hueco se ha introducido una lanza de gas 25 en el cuerpo hueco, presentando esta última en su extremo distal una tobera en posición terminal 26 con un diámetro de 0,6 mm. Por medio de una manguera la tobera está conectada a un suministro de gas no representado y que la lleva mediante una sujeción de altura regulable 27 mediante la cual puede asegurarse que la lanza de gas pueda posicionarse en el cuerpo hueco 22 de acuerdo con el dimensionamiento de la reivindicación principal. A tal efecto, la sujeción está dispuesta en un soporte 28 que permite regular la altura.

40 El electrodo de alta frecuencia 21 del interior de la cámara de vacío 20 presenta tres líneas de alimentación 29, por medio de las cuales se alimentan tensiones de alta frecuencia al electrodo de alta frecuencia 21, generadas por un generador de alta frecuencia (generador de HF) 30. Por medio de una Matchbox no representada conectada entre el generador de HF 16 y el electrodo de alta frecuencia 11, es posible regular por separado las líneas de alimentación individuales hacia el electrodo de alta frecuencia 21.

45 En la Figura 3, se muestra nuevamente una cámara de vacío 30 en una vista lateral en corte, con un electrodo de alta frecuencia 31, un cuerpo hueco 32 dispuesto erguido cuyo lado interior hay que recubrir, en vista en planta, con una abertura 33 a través de la cual se ha introducido una lanza de gas 34 en el cuerpo hueco. En el caso de cuerpo hueco, se trata en el ejemplo mostrado de un bidón para granel de acero inoxidable. Con ello, a diferencia de la forma de realización mostrada en la Figura 2, el cuerpo hueco está en conexión eléctricamente conductora con el electrodo de alta frecuencia 31, y por lo tanto también actúa como electrodo.

La Figura 4 muestra la misma cámara de vacío 40 que la Figura 2 con el electrodo de alta frecuencia 2, el cuerpo hueco 42 que hay que recubrir interiormente en vista en planta, con una abertura 43, a través de la cual se ha introducido una lanza de gas 25 en el cuerpo hueco. En el electrodo de alta frecuencia se ha regulado un campo electromagnético



5 alterno [valores, tres líneas de alimentación, campo muy homogéneo] y a través de la lanza de gas fluye gas hacia el interior del cuerpo hueco. Debido a las interacciones electromagnéticas se aceleran las moléculas de gas salientes y se forma un plasma esférico 45, que también lleva la designación de plasma hueco, que esencialmente permanece dentro del cuerpo hueco y que no pasa a la cámara de vacío 40 propiamente dicha. Gracias al plasma en este caso se presentan los efectos de recubrimiento arriba descritos. Mediante las racores de evacuación por succión 46 se aspira en dirección a la abertura 43 el gas o el plasma que salen.

10 La Figura 5 muestra en sección transversal un bidón 50 para granel recubierto, con una pared 51 y el recubrimiento 52. El bidón para granel presenta en la zona del fondo una cavidad 53. Esquemáticamente representado se observa la lanza de gas mostrada en las Figuras anteriores así como el plasma esférico que se está formando. Puede reconocerse que debido a los efectos del plasma esférico el recubrimiento aplicado, en especial en el intervalo de la abertura de salida de la lanza de gas presenta un mayor espesor que en las regiones de borde del fondo del bidón o que en las paredes interiores del bidón. El espesor del recubrimiento ha sido representado muy exagerado; en la práctica se halla en el intervalo entre 50 nm y 20  $\mu$ m.

15 Si un observador examina en forma directa el fondo del bidón puede reconocer este gradiente de espesores por el cambio de color, causado por las interferencias con las ondas del espectro de luz visible (350 - 800 nm).

La Figura 6 muestra el proceso del recubrimiento en ejecución en un bidón para granel dispuesto horizontalmente. A tal efecto se fotografió el interior a través del ojo de buey de la cámara en dirección de la abertura del bidón para granel. Puede observarse que el plasma formado se quema solamente en el interior del bidón, y no en la totalidad de la cámara, como se conoce para los dispositivos del estado de la técnica. En este caso se trata del plasma hueco, antes descrito.

20 La Figura 7 muestra el proceso del recubrimiento en ejecución en un bidón para granel dispuesto verticalmente. A tal efecto se fotografió el interior a través del ojo de buey de la cámara en dirección de la abertura del bidón para granel. Puede observarse también aquí que el plasma formado se quema solamente en el interior del bidón, y no en la totalidad de la cámara, como se conoce para los dispositivos del estado de la técnica. En este caso se trata del plasma hueco, arriba descrito.

25 La Figura 8 muestra un bidón para granel en vista frontal, recubierto mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. El bidón se halla todavía dispuesto en la cámara de recubrimiento. En la región inferior puede reconocerse una sujeción eléctricamente no conductora; en especial, en la región del fondo del bidón puede observarse la cavidad comentada. Por otra parte puede observarse perfectamente que el bidón está recubierto en su región interior con un recubrimiento DLC, mientras que el lado exterior del bidón no está recubierto (reconocible por la superficie metálica brillante de acero inoxidable).

30 La Figura 9 muestra en vista frontal el fondo de un bidón para granel recubierto mediante un procedimiento de acuerdo con la invención,. También aquí puede observarse en la zona del fondo del bidón la cavidad arriba comentada. También aquí es posible observar por las diversas tonalidades que el bidón en su región interior está recubierto mediante un recubrimiento DLC, mientras que el lado exterior del bidón no ha sido recubierto (reconocible por la superficie metálica brillante de acero inoxidable).

35 La Figura 10 muestra la región de transición entre el fondo y la pared interna de un bidón para granel revestido; en este caso puede observarse perfectamente que una costura de soldadura dispuesta en la región de transición también está bien revestida.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación química en fase gaseosa asistida por plasma para el recubrimiento o bien el decapado del material en la pared interior de un cuerpo hueco (42), en especial de un material no metálico, con una superficie transversal, una extensión longitudinal y al menos una abertura (43), que presenta los siguientes pasos:
- 5 - Introducción del cuerpo hueco que hay que recubrir sobre su lado interior en una cámara de vacío (40) con un lado interior puesto a tierra, habiéndose dispuesto en el interior de la cámara de vacío un electrodo de alta frecuencia (41) de gran área.
- Posicionamiento del cuerpo hueco (42) en el centro de la cámara de vacío (40), debiéndose respetar por todos lados una distancia mínima de 15 cm entre la pared exterior del cuerpo hueco y la pared interna de la cámara de vacío.
- 10 - Introducción de una lanza de gas (44), consistente en un tubo con un diámetro interior de 0,001 - 10 mm, un diámetro exterior máximo de 12 mm, así como una tobera en posición extrema con un diámetro de abertura terminal de 0,002 - 6 mm, a través de la abertura del cuerpo hueco, estando la lanza de gas unida por medio de un conducto no eléctricamente conductor con un equipo para la alimentación de gas y en especial sin toma de tierra o en contacto eléctricamente conductor con el electrodo de alta frecuencia.
- 15 - Posicionamiento de la lanza de gas en el cuerpo hueco de manera tal que la lanza de gas quede posicionada de forma centrada con respecto a la sección transversal del cuerpo hueco y de manera tal que la tobera de la lanza de gas referida a la extensión longitudinal del recipiente hueco quede dispuesta en la región de la transición del segundo tercio de longitud con respecto al tercer tercio de longitud, medida desde la abertura del cuerpo hueco.
- Obturación de la cámara de vacío y evacuación de la misma hasta una presión residual de 0,001 - 20 Pascal.
- 20 - Introducción de un gas de trabajo inerte, así como de uno o varios gases de reacción por medio del equipamiento para la alimentación en gas y de la lanza de gas en el cuerpo hueco, así como
- Encendido de un plasma hueco (45) con formación de una nube de plasma dispuesta en la punta de la lanza de gas mediante la aplicación de un campo eléctrico de alta frecuencia en el electrodo de alta frecuencia
- 25 presentando el electrodo de alta frecuencia en el interior de la cámara de vacío por lo menos dos líneas de alimentación, a través de las cuales pueden aplicarse tensiones de alta frecuencia en el electrodo de alta frecuencia.
2. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cada una de las líneas de alimentación al electrodo de alta frecuencia se regula por separado, de modo tal que en toda la cámara se puede generar un campo alterno homogéneo con intensidades de campo altas y uniformes.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cuerpo hueco mencionado presenta una abertura cuyo diámetro más estrecho es más angosto que el diámetro más estrecho del interior del cuerpo hueco.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cuerpo hueco mencionado presenta un volumen interior de  $> 0,1 \text{ cm}^3$  y  $< 1.000.000 \text{ cm}^3$ .
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, en el caso del gas de trabajo, se trata de un gas seleccionado del grupo que contiene argón, helio, hidrógeno, oxígeno u otro gas.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, en el caso del gas de reacción, se trata de un gas seleccionado del grupo que contiene oxígeno.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque, en el caso del gas de reacción, se trata de un gas seleccionado del grupo que contiene gases hidrocarbonados tales como metano, etano, eteno, etino, propano o gases de silano como tetrametilsilano o hexametildisiloxano.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el plasma se enciende por aplicación de un campo de alta frecuencia y tensión continua con los siguientes parámetros:
- frecuencia: 10 kHz 100 GHz
- potencia eléctrica 500 - 5000 W
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad del gas de reacción que hay que aportar para el recubrimiento es de de  $0,1-10 \text{ scm}^3$ . de gas de reacción por cada  $10 \text{ cm}^2$  de superficie interior que hay que recubrir.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas de reacción está provisto de uno o varios gases que contienen Si, N, F, B, O, Ag, Cu, V o Ti.

**11.** Dispositivo para la realización de un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que presenta

- una cámara de vacío (10) con un electrodo de alta frecuencia (11) dispuesto en el piso de la cámara, así como un soporte (14) para un cuerpo hueco que hay que recubrir en su lado interior,

5 - una lanza de gas (25) compuesta por un tubo con un diámetro interior de 0,001 - 10 mm, un diámetro exterior máximo de 12 mm, así como una tobera terminal (26) con un diámetro de abertura terminal de 0,002 - 4 mm, que está unida a través de una línea no eléctrica con un dispositivo de suministro de gas, y

- un soporte de altura regulable (2.7), por medio del cual se puede asegurar que la lanza de gas (25) pueda estar posicionada en el cuerpo hueco (22) de tal manera

10 - que la lanza de gas (25) esté posicionada en el medio respecto de la sección transversal del cuerpo hueco y la tobera (26) de la lanza de gas esté dispuesta respecto de la extensión longitudinal del cuerpo hueco en el área de la transición del segundo tercio longitudinal al tercer tercio longitudinal, medida desde la abertura del cuerpo hueco,

caracterizado porque el electrodo de alta frecuencia presenta en el interior de la cámara de vacío al menos tres líneas de alimentación, a través de las cuales se pueden alimentar tensiones de alta frecuencia al electrodo de alta frecuencia.

15 **12.** Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque cada una de las líneas de alimentación al electrodo de alta frecuencia se puede regular por separado, de modo tal que en toda la cámara se puede generar un campo alterno homogéneo con intensidades de campo altas y uniformes.

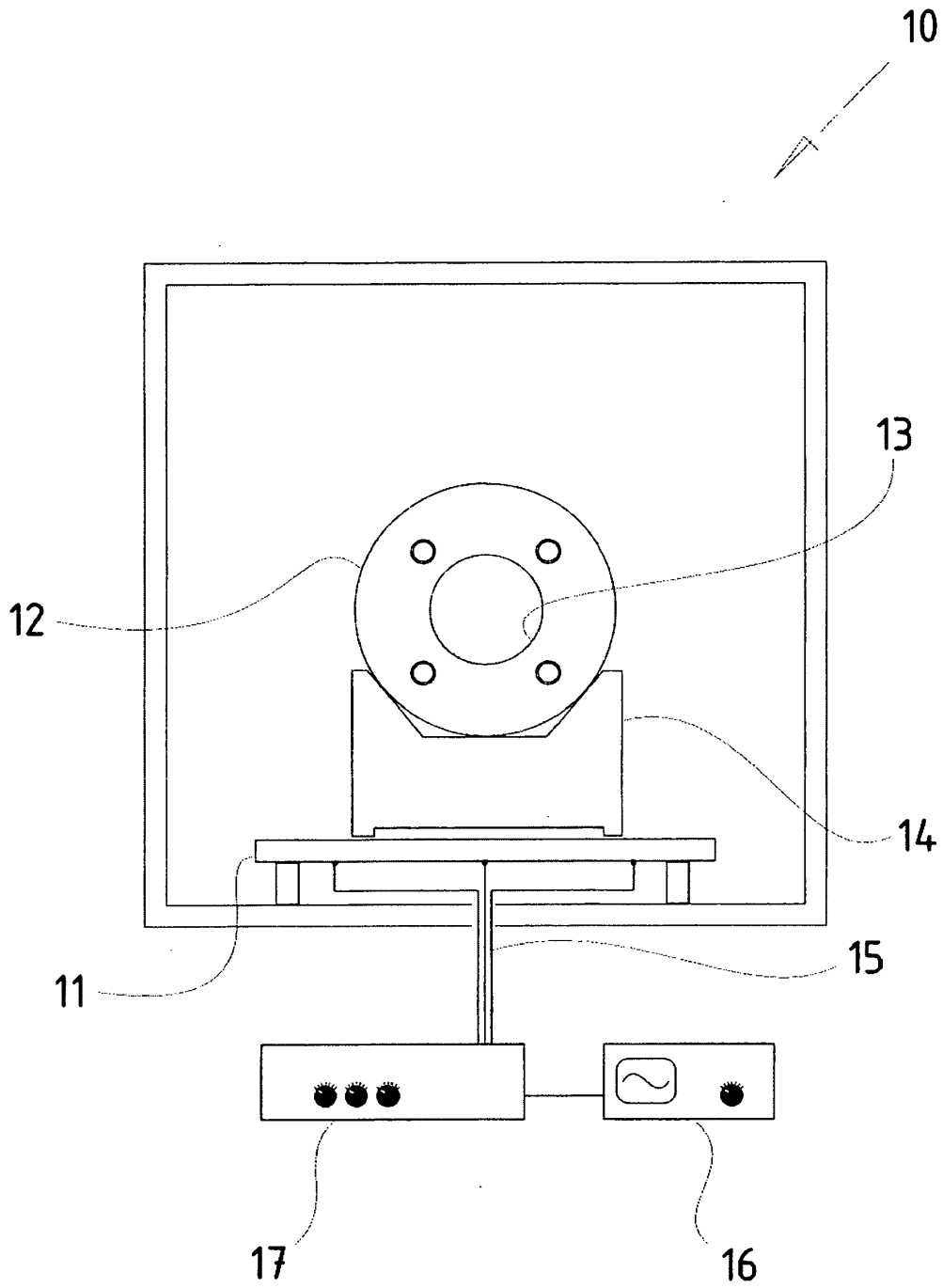


Fig. 1

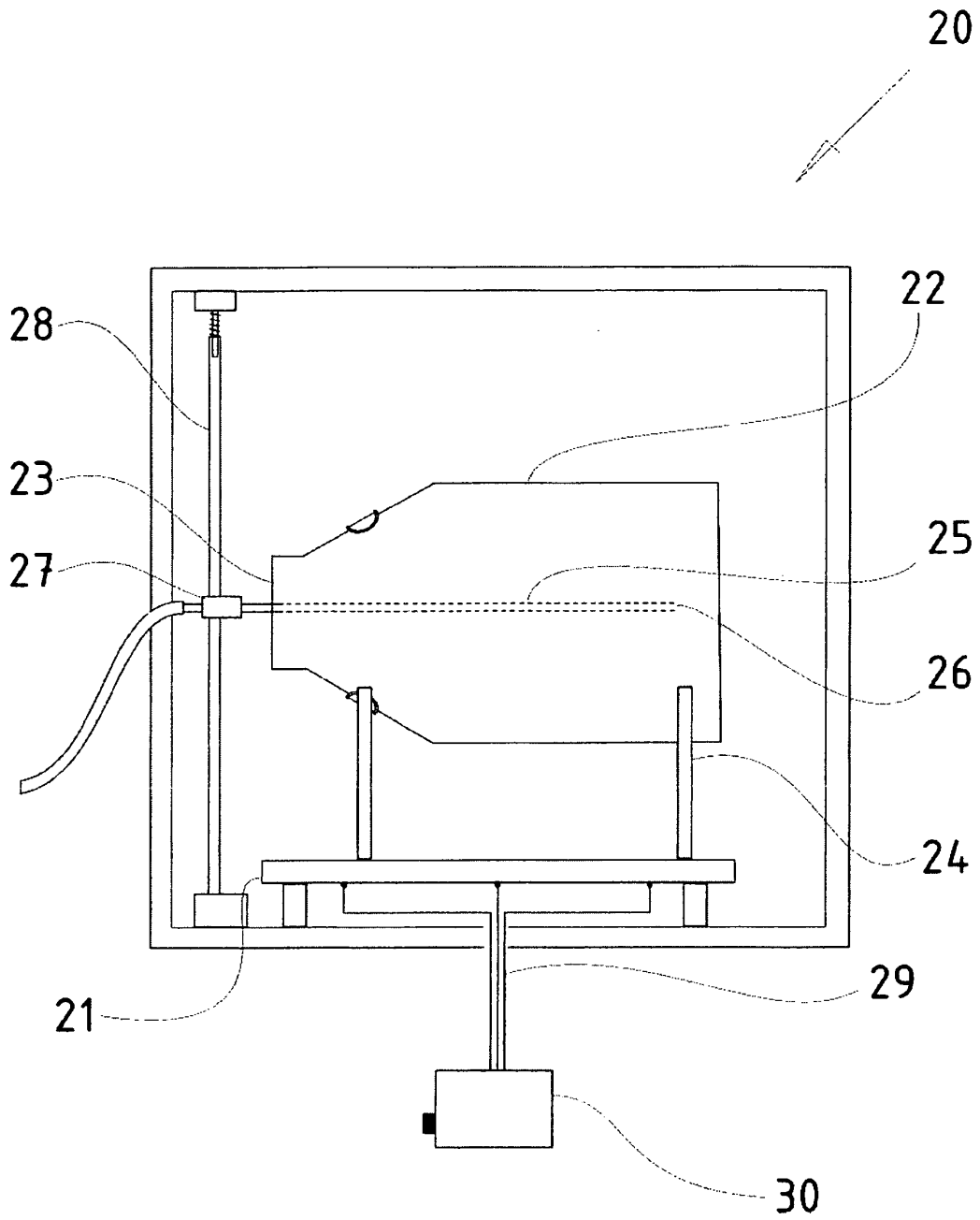


Fig. 2

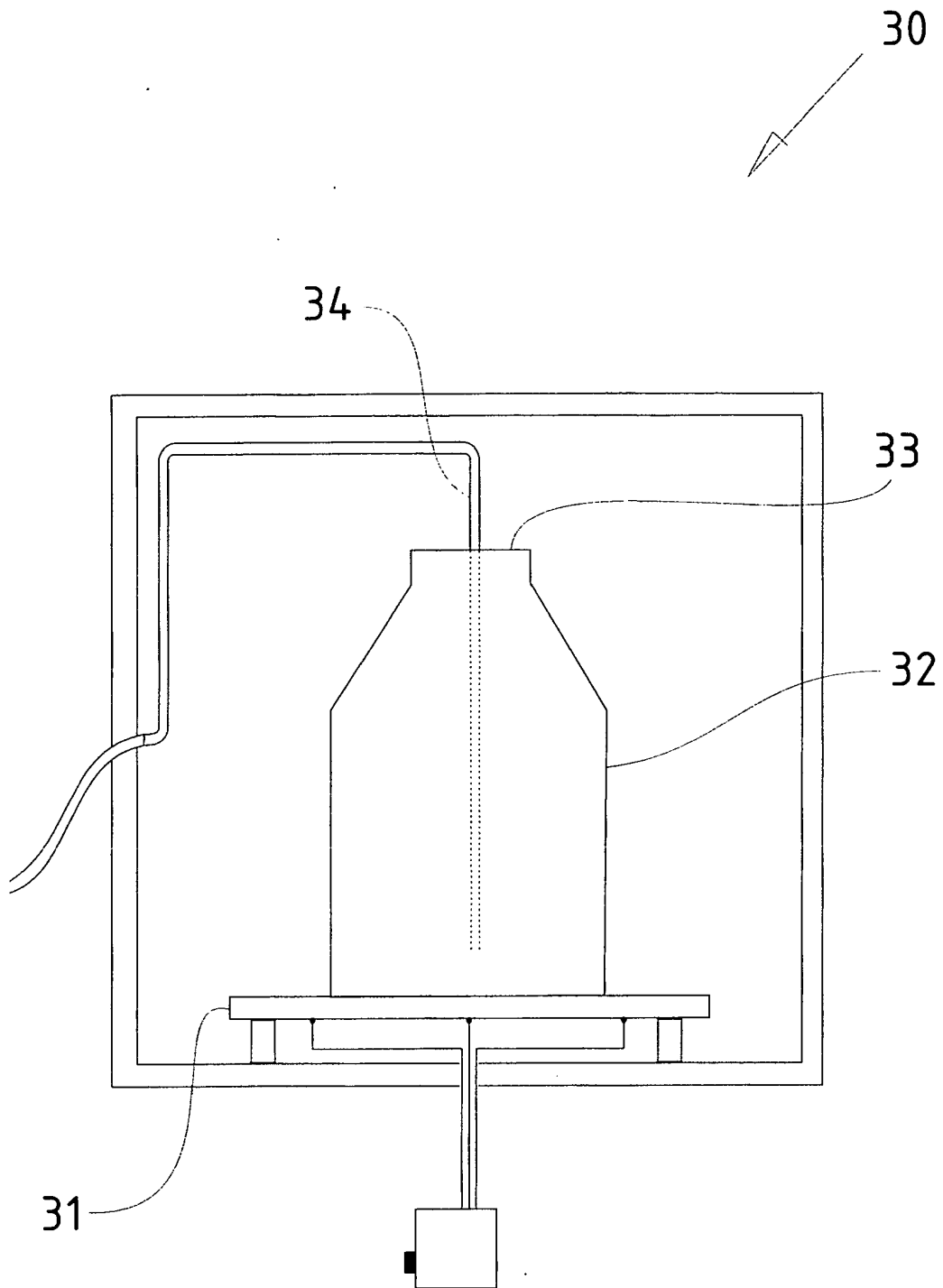


Fig. 3

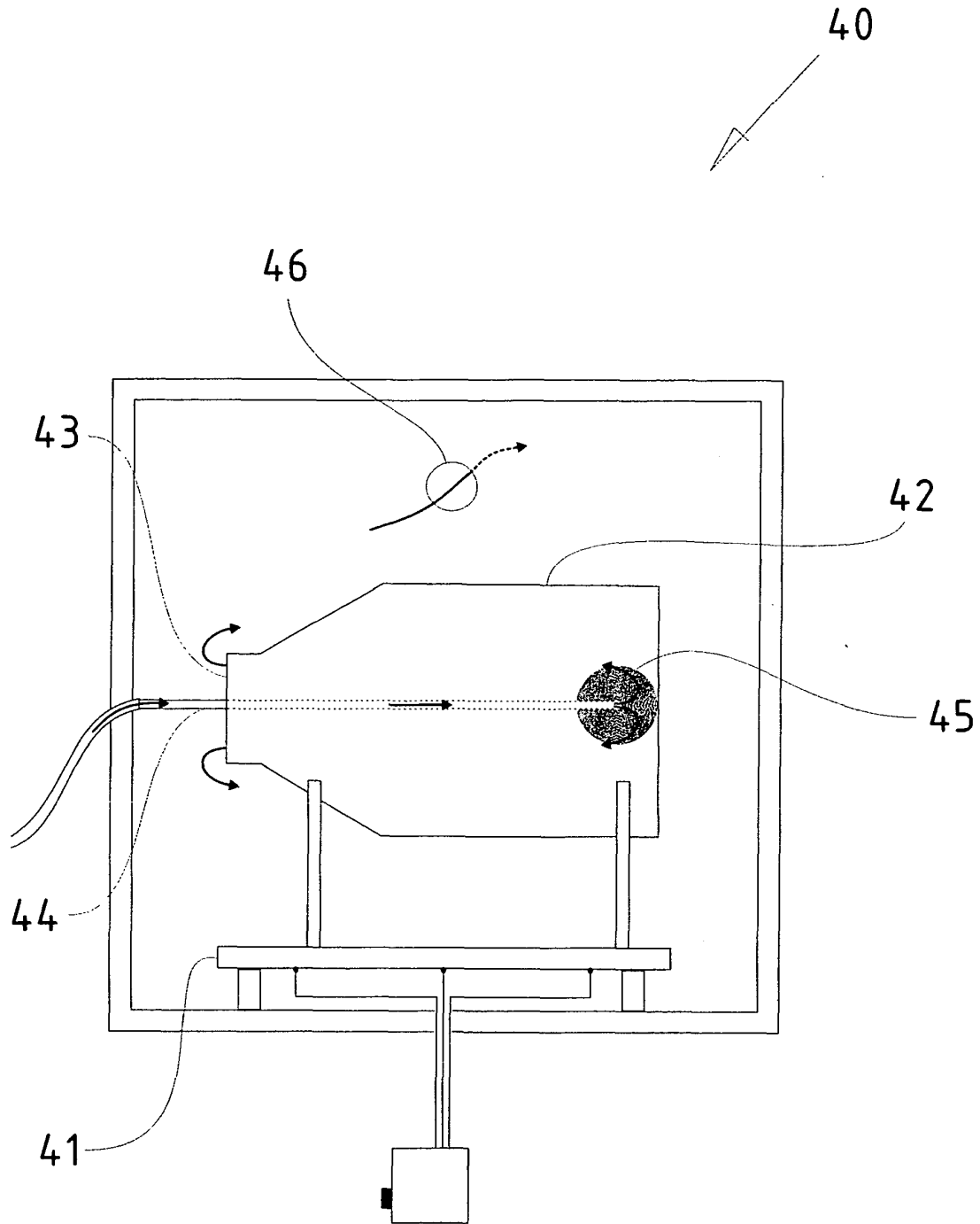


Fig. 4

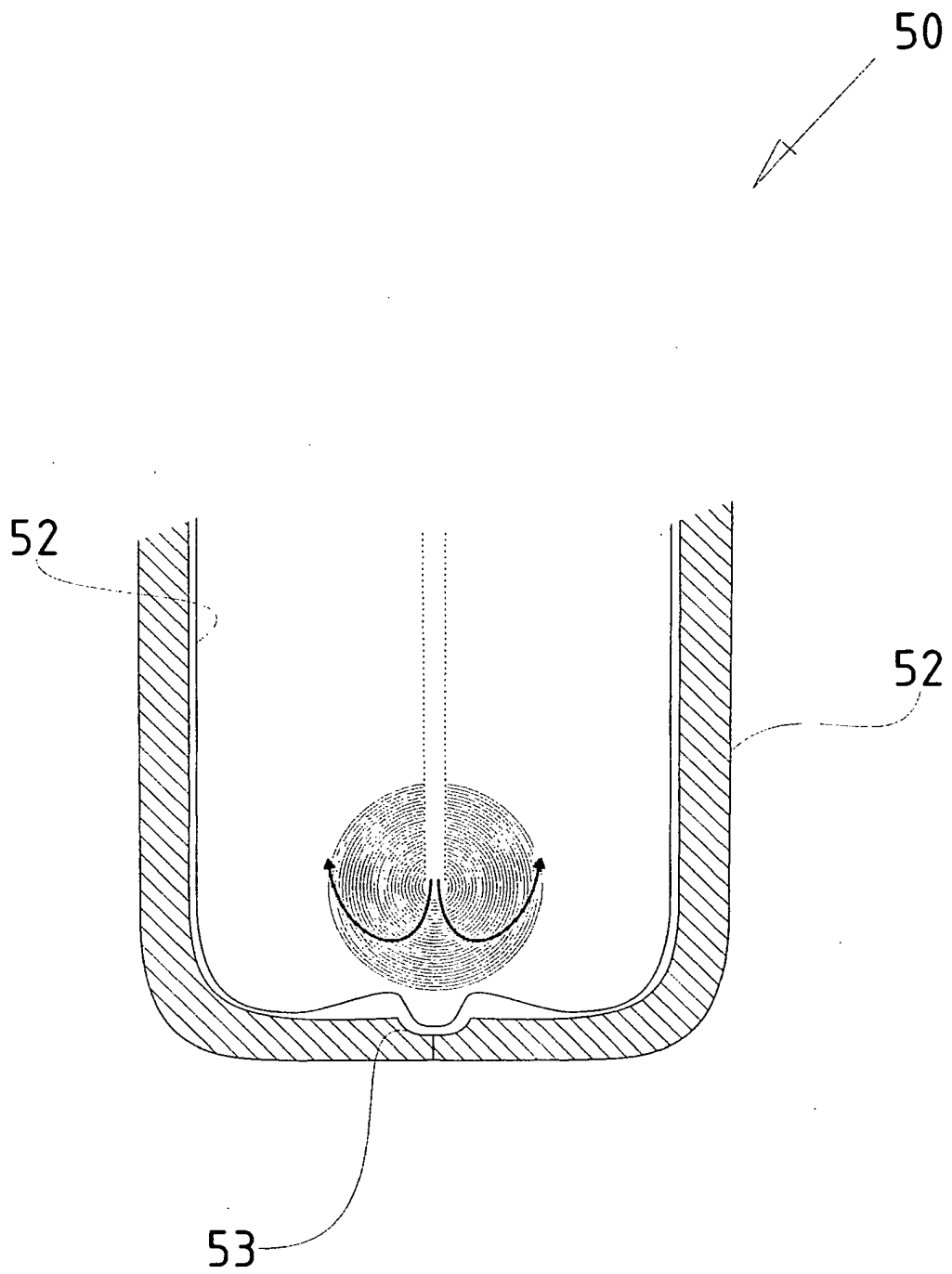


Fig. 5



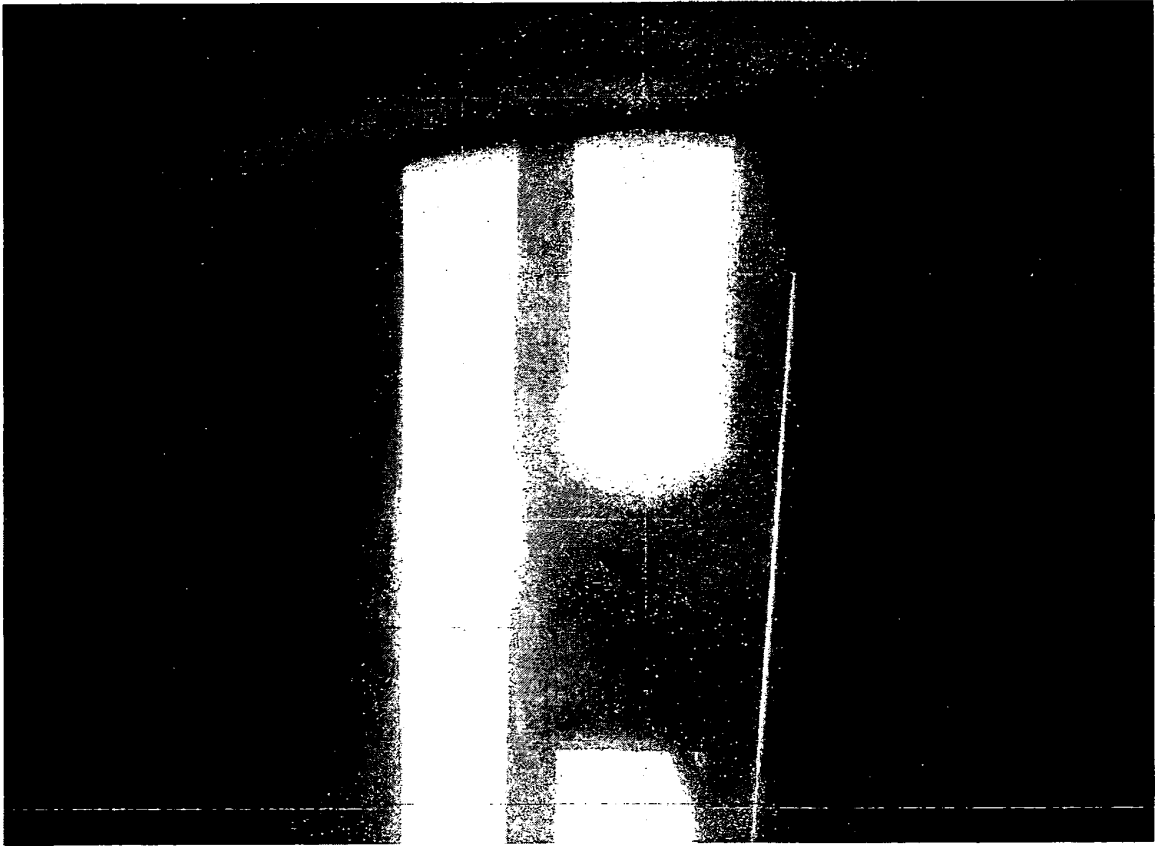


Fig. 6

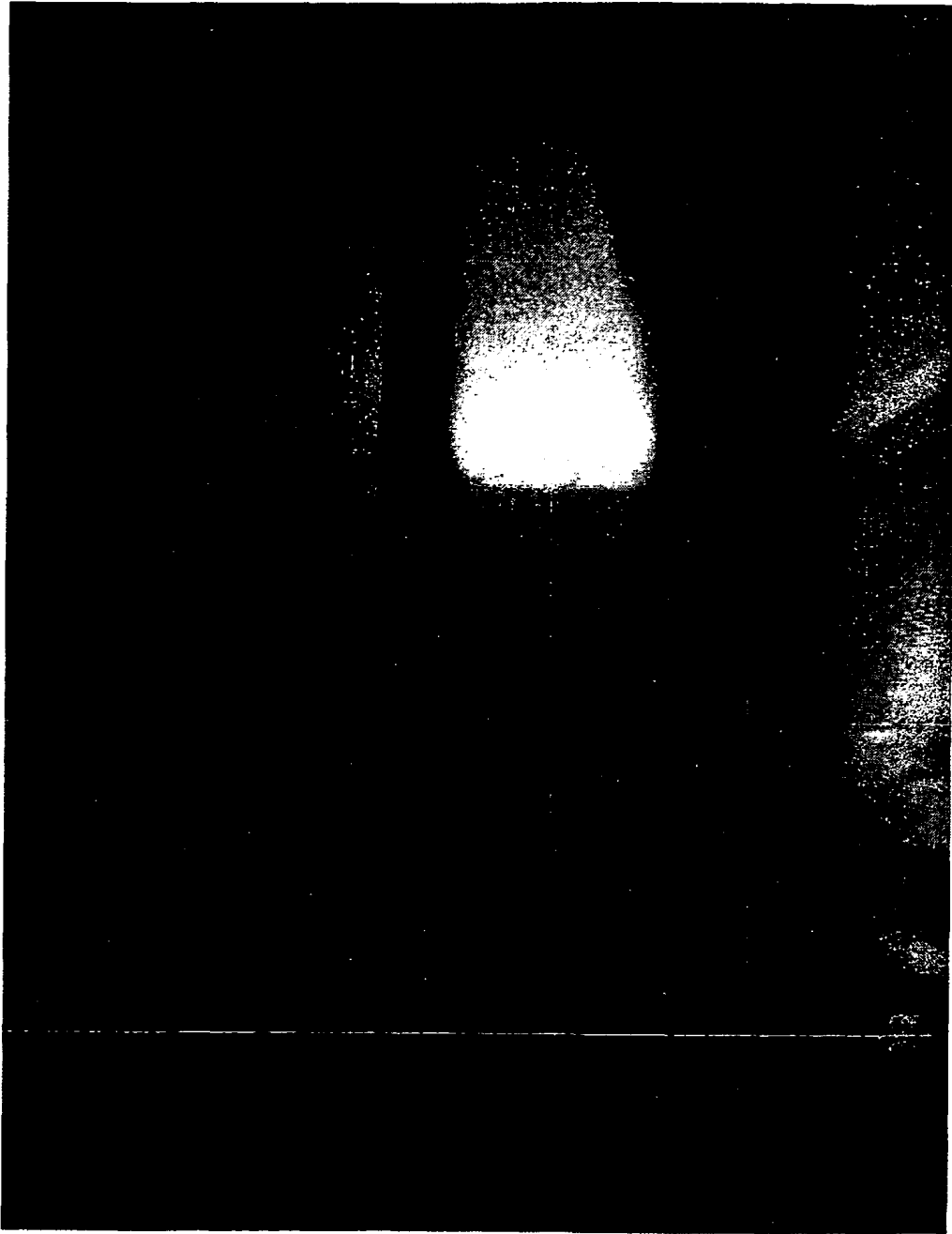


Fig. 7

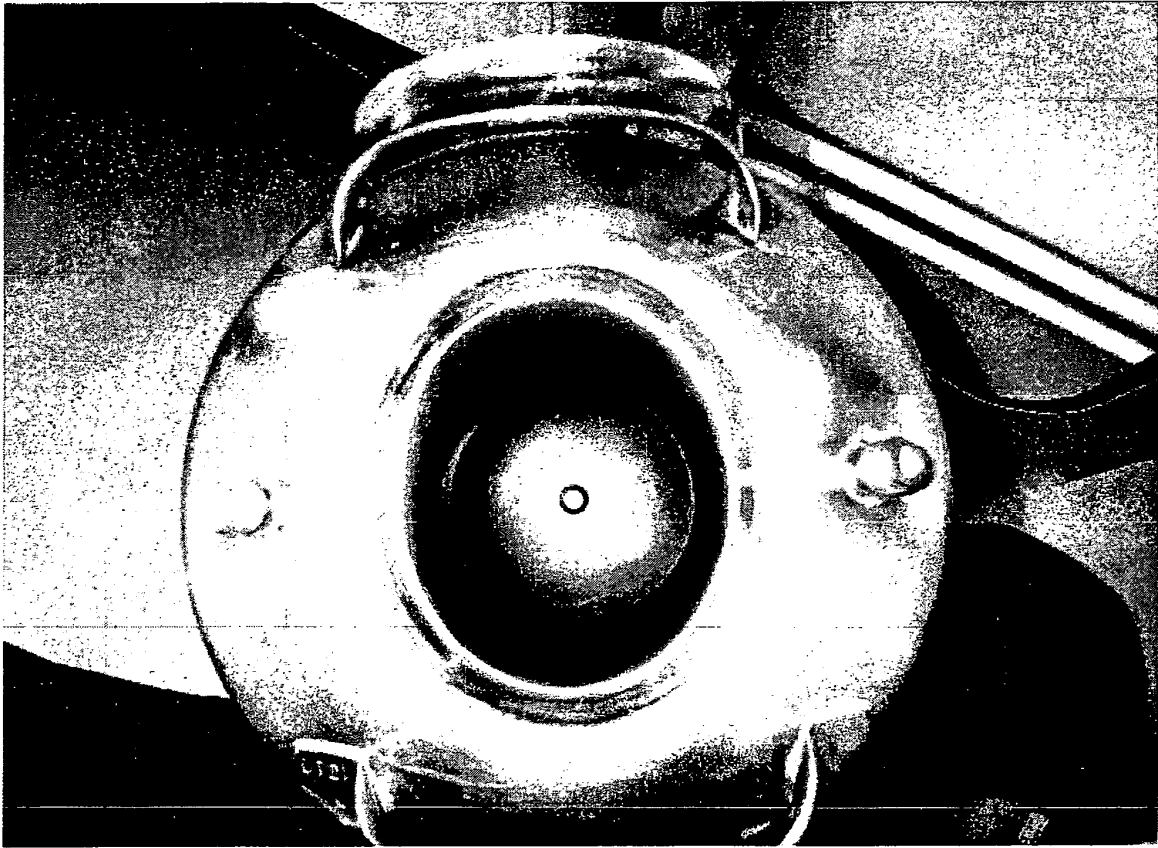


Fig. 8

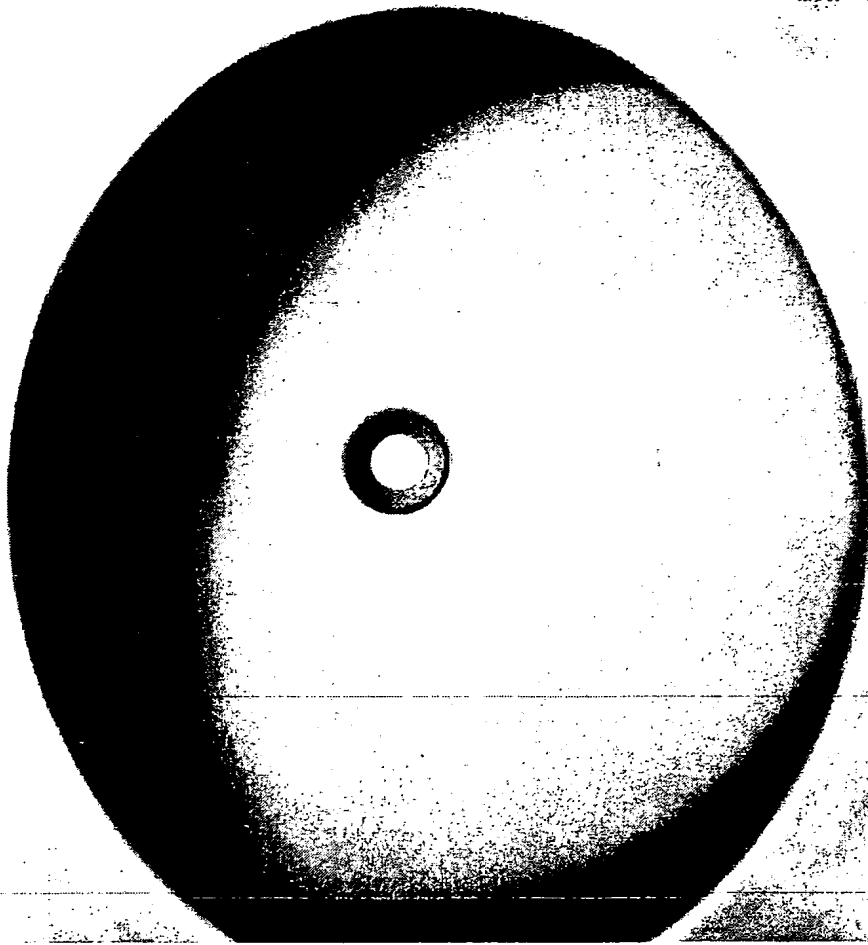


Fig. 9

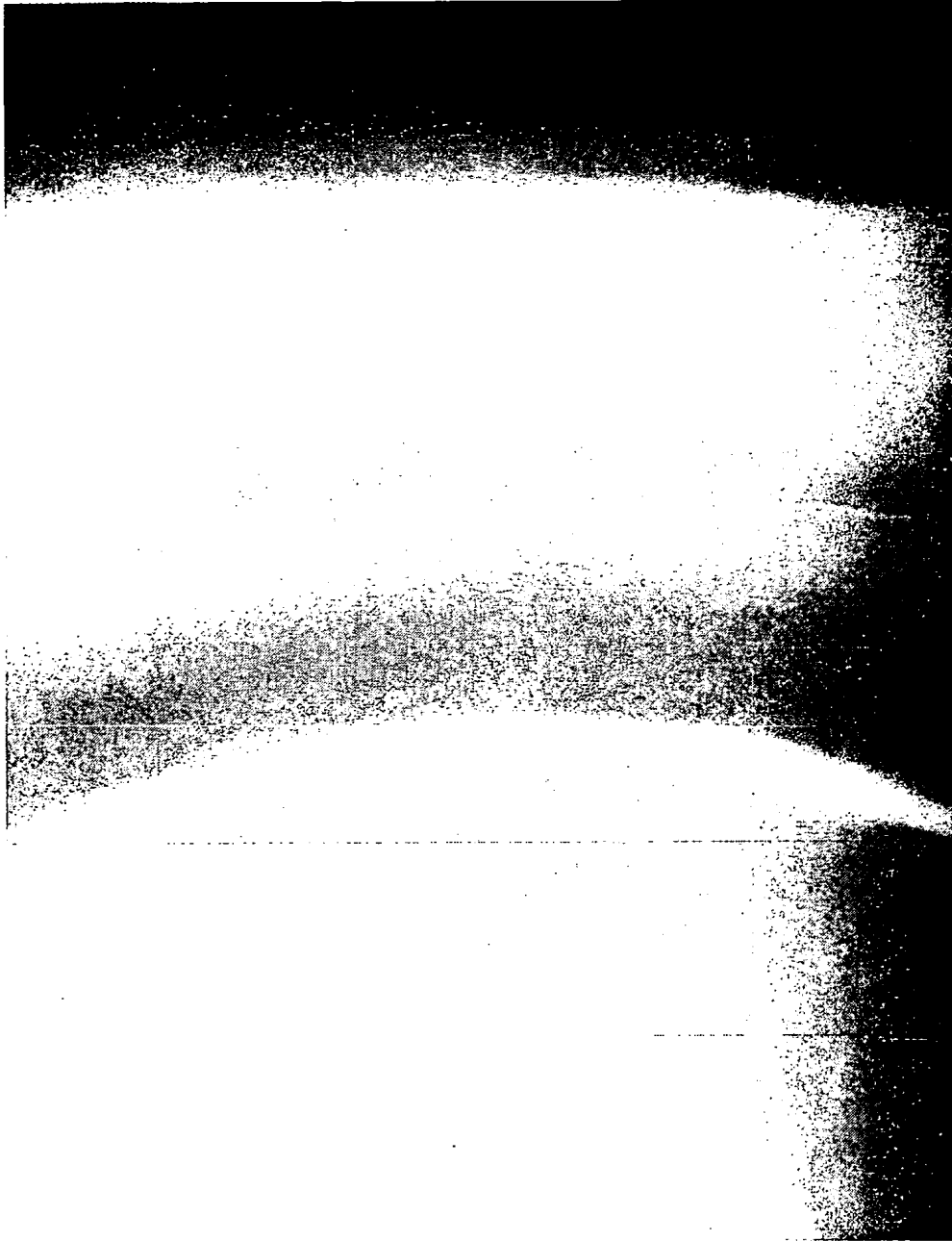


Fig. 10