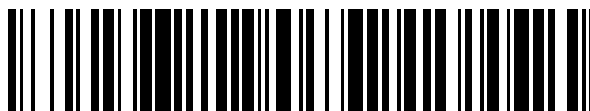


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 363**

51 Int. Cl.:  
**C23C 16/56** (2006.01)  
**C03C 17/22** (2006.01)  
**C23C 16/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04720346 .8**  
96 Fecha de presentación: **12.03.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1633903**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Tratamiento de DLC con haz de iones de oxígeno y agua caliente**

30 Prioridad:  
**21.03.2003 US 393400**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2012**

73 Titular/es:  
**GUARDIAN INDUSTRIES CORP.  
2300 HARMON ROAD  
AUBURN HILLS, MICHIGAN 48326-1714, US**

72 Inventor/es:  
**BIENKIEWICZ, Joseph, M.;  
GORDON, Jeffrey, D.;  
VEERASAMY, Vijayen, S. y  
THOMSEN, Scott, V.**

74 Agente/Representante:  
**Fàbrega Sabaté, Xavier**

ES 2 380 363 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**

Tratamiento de dlc con haz de iones de oxígeno y agua caliente

5 Ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención se refieren a un método de hacer recubrimientos hidrófilos que incluyen carbono tipo diamante (DLC) proporcionado sobre (directa o indirectamente) un sustrato de cristal, plástico o similar. Más en particular, esta invención se refiere a un método para hacer recubrimiento que incluye DLC que se trata con: (a) un haz de iones que incluye oxígeno, y/o (b) líquido caliente (por ejemplo, agua caliente en forma de líquido y/o vapor) para provocar que el recubrimiento que incluye DLC se vuelva hidrófilo y/o para reducir su ángulo de contacto  $\theta$ .

10

**Antecedentes de la invención**

15 Es a menudo deseable proporcionar un recubrimiento hidrófilo (por ejemplo, un recubrimiento antiniebla) sobre un sustrato tal como un parabrisas de automóvil, ventana de automóvil, espejo de automóvil, espejo arquitectónico, espejo de baño, ventana arquitectónica, o similares. Tales recubrimientos pueden reducir la probabilidad de que se depositen gotas de agua sobre el sustrato que tomen forma(s) globular(es), permitiendo con ello mejorar la visibilidad. En otras palabras, los recubrimientos hidrófilos consiguen reducir la condensación de tipo gota sobre superficies de sustrato (por ejemplo, en la superficie interior de un parabrisas o ventana de automóvil). Esencialmente, un recubrimiento hidrófilo puede reducir la formación de muchas pequeñas gotitas de líquido que pueden dispersar la luz sobre una superficie (es decir, hacer la condensación en una superficie basada en una película en contraste con basada en una gotita)

20

Desafortunadamente, ciertos recubrimientos hidrófilos no son tan duraderos y/o duros como sería deseable y por lo tanto no son eficientes desde un punto de vista práctico para aplicaciones como parabrisas de automóviles y/o otros tipos de ventanas o espejos.

25

La solicitud de patente U.S. 2002/0127404 divulga una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) que se trata con radiación ultravioleta (UV) para provocar que se vuelva hidrófila (es decir, la exposición a UV provoca que el ángulo de contacto  $\theta$  disminuya). Aunque este proceso de hacer una capa que incluye DLC hidrófila funciona bien, lleva mucho tiempo. El ejemplo en 2002/0127404 afirma que el DLC fue tratado con QUV durante 86 horas para provocar que el ángulo  $\theta$  bajase de 73.47 a 19.12 grados (es decir, esta reducción del ángulo de contacto en un 74% llevó 86 horas). Sería deseable si se pudiese hacer una capa hidrófila que incluya DLC mediante un proceso que consuma menos tiempo.

30

En vista de lo anterior, es evidente que existe la necesidad en el estado de la técnica de (i) un artículo recubierto (sustrato de cristal recubierto o de plástico) que tenga propiedades hidrófilas y/o un método para llevarlo a cabo, (ii) un recubrimiento hidrófilo protector para sustratos de ventanas y/o espejos, que sea de alguna forma resistente a ralladuras, daños y/o (iii) un proceso para reducir el ángulo de contacto de un DLC de una forma que consuma menos tiempo.

35

Es un objetivo de las diferentes realizaciones de esta invención satisfacer alguna o todas de las necesidades en el estado de la técnica descritas anteriormente, y/o otras necesidades que se volverán evidentes para un experto en la técnica una vez dada la siguiente divulgación.

40

El propósito anterior se resuelve con un método según la reivindicación 1.

**RESUMEN DE LA INVENCION**

45

Un objeto de la siguiente invención es proporcionar un artículo recubierto duradero que sea menos proclive a atraer o verse afectado por condensación de líquidos de tipo gota. Las aplicaciones de ejemplo a las que se puede aplicar tales recubrimientos hidrófilos incluyen, por ejemplo sin limitación, parabrisas de automóviles, lunetas traseras de vehículos (es decir, ventanas traseras de vehículos), ventanas laterales de vehículos, ventanas arquitectónicas, espejos, cristal recubierto utilizado para muebles de mesa, etcétera.

50

Otro objeto de ciertas realizaciones de la presente invención es tratar una capa que incluye DLC para provocar que disminuya/se reduzca su ángulo de contacto  $\theta$ . Según la invención, la capa que comprende DLC se trata con (a) un haz (haces) de iones que incluye(n) oxígeno, y (b) un líquido caliente y/o vapor tal como agua caliente para provocar que el ángulo de contacto de la capa que comprende LC disminuya en un periodo de tiempo relativamente corto.

55

En ciertas realizaciones de ejemplo, se ha encontrado sorprendentemente que el tratamiento de una capa que incluye DLC con un haz de iones (por ejemplo, usando gases de oxígeno y nitrógeno, y/o gas de vapor de agua, por ejemplo, en la fuente de iones) oxida la superficie de la capa que incluye DLC provocando con ello que su ángulo de contacto  $\theta$  se reduzca rápidamente en un periodo corto de tiempo. Se pueden utilizar uno o más haces de iones en el tratamiento con haz de iones.

60

En otras realizaciones de ejemplo se ha encontrado sorprendentemente que tratar la capa que incluye DLC con un líquido caliente y/o vapor (por ejemplo, agua caliente en forma líquida o de vapor) oxida la superficie de la capa que incluye DLC provocando con ello que su ángulo de contacto  $\theta$  caiga rápidamente en un periodo corto de tiempo con

65

lo que lo vuelve más hidrófilo. El tratamiento con agua caliente se usa en combinación con el tratamiento de haz de iones con oxígeno en diferentes realizaciones de la presente invención.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un recubrimiento hidrófilo resistente a ralladuras.

5

Otro objeto adicional de la presente invención es satisfacer uno o más de los objetos listados con anterioridad.

Ciertas realizaciones de ejemplo de la invención inmediata proporcionan un método para reducir un ángulo de contacto  $\theta$  de una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) comprendiendo el método: reducir el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que comprende DLC en al menos un 10% con al menos uno de: (a) tratar una superficie de la capa que comprende DLC con al menos iones de oxígeno de al menos una fuente de iones; y (b) tratar la superficie de la capa que comprende DLC con un líquido caliente y/o vapor a una temperatura de al menos 50 grados C.

10

15 A continuación se describirá la invención respecto a ciertas realizaciones de la misma, junto con referencia a las ilustraciones adjuntas.

### DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

20 La figura 1 es una vista lateral en sección de corte de un artículo recubierto producido según una realización de esta invención, en el que se proporciona un sustrato con por lo menos una capa de o que incluye DLC sobre el mismo y está tratada con al menos uno de (a) un haz (haces) de iones, y (b) un líquido caliente tal como agua en forma líquida y/o de vapor, para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa disminuya.

25 La Figura 2 es un diagrama de flujo general según una realización de ejemplo de esta invención, que ilustra que los tratamientos con haces de iones y/o líquido caliente pueden usarse para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa disminuya.

30 La Figura 3 es un diagrama de flujo más detallado según una realización de ejemplo de la invención, que ilustra que los tratamientos con haz de iones y/o líquido caliente pueden usarse para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa disminuya.

35 La Figura 4 es una vista en sección de corte parcialmente esquemática que ilustra un ángulo de contacto  $\theta$  de una gota (por ejemplo, una gota de agua sésil) sobre un sustrato de cristal no recubierto.

La Figura 5 es una vista en sección de corte parcialmente esquemática que ilustra un ángulo de contacto elevado  $\theta$  de una gota sobre un artículo recubierto que incluye un recubrimiento hidrófobo de, por ejemplo, un artículo divulgado en US 633 8901.

40 La Figura 6 es una vista en sección de corte parcialmente esquemática que ilustra un ángulo de contacto bajo  $\theta$  de una gota (por ejemplo, una gota de agua sésil) sobre un artículo recubierto según una realización de esta invención (después de un tratamiento con haz de iones y líquido caliente por ejemplo).

45 La Figura 7 es una vista en sección de corte lateral de una fuente de haz de iones que puede ser usada en cualquier realización de la presente invención para depositar capa(s) que incluyen DLC y/o para tratar una capa de o que incluye DLC con un haz de iones para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa disminuya.

La Figura 8 es una vista en perspectiva de la fuente lineal de haz de iones de la Figura 7.

50 La Figura 9 es un diagrama esquemático en sección de corte que ilustra un ejemplo de cómo un artículo recubierto se trata con un líquido caliente según una realización de ejemplo de esta invención para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa disminuya.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE CIERTAS REALIZACIONES DE EJEMPLO DE ESTA INVENCION

55

En referencia más en particular a los dibujos adjuntos en los que los números de referencia indican elementos similares a los largo de las vistas adjuntas.

60 Ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención se refieren a mejorar las cualidades hidrófilas de un artículo recubierto (por ejemplo, parabrisas de automóvil, lunetas traseras de vehículos, ventanas laterales de vehículos, parabrisas de trineo a motor, ventanas arquitectónicas, espejos, cristal recubierto para su uso en muebles, etcétera) proporcionan una capa que incluye carbono de tipo diamante (DLC) o recubrimiento sobre un sustrato de tal manera que el artículo y/o capa resultantes tienen cualidades o características hidrófilas. Ciertas realizaciones de esta invención se refieren a rebajar el ángulo de contacto  $\theta$  de una capa que comprende DLC, independientemente de si el ángulo final de contacto convierte al artículo recubierto en hidrófilo o no.

65

Sorprendentemente, se ha encontrado que el ángulo de contacto  $\theta$  de una capa de o que incluye DLC puede disminuirse con (a) tratando con un haz de iones la capa DLC después de que ha sido depositada, y/o (b) tratando con líquido/vapor caliente la capa DLC después de que ha sido depositada.

- 5 El haz (haces) de iones utilizado(s) para el tratamiento con haz de iones (a) puede(n) ser dispersado(s), colimado(s), y/o focalizado(s) y una o más de las fuentes de iones (y por lo tanto uno o más haces) pueden ser usados para el tratamiento con haces de iones. En ciertas realizaciones, pueden usarse tanto haces difusos como colimados. Se ha encontrado que el tratamiento con haz de iones incrementa el componente polarizado de la energía superficial de la capa que incluye DLC, lo que a su vez incrementa la energía superficial total de la capa. Cuanto mayor es la energía superficial, más hidrófila es la capa y menor es el ángulo de contacto  $\theta$ . Por lo tanto, incrementando la energía superficial a través del tratamiento con haz de iones, se puede mejorar la hidrofiliidad del DLC y por lo tanto reducirse el ángulo de contacto  $\theta$ . En ciertas realizaciones de ejemplo, se ha encontrado que tratar con haz de iones una capa que incluye DLC (por ejemplo, usando gases de oxígeno y nitrógeno, y/o gases de vapor de gas, por ejemplo, en la(s) fuente(s) de iones provoca que la superficie de la capa que incluye DLC se oxide al menos parcialmente provocando se su ángulo de contacto  $\theta$  se reduzca rápidamente en un periodo corto de tiempo (por ejemplo, en segundos o minutos, en contraste con las decenas de horas en la solicitud U.S. 2002/0127404)).

- 10 En ciertas realizaciones de ejemplo, el tratamiento con haz de iones de la capa que incluye DLC con al menos oxígeno provoca que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que incluye DLC se reduzca (disminuya) en al menos aproximadamente un 5%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 10%, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 20%, incluso aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 40%, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 50%, y a veces incluso por lo menos en un 60%. El ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que incluye DLC antes del tratamiento con haz de iones puede ser o no hidrófilo, pero después de dicho tratamiento con haz de iones y/o dicho tratamiento con agua caliente/vapor en ciertas realizaciones de ejemplo el ángulo de contacto  $\theta$  puede ser menor que 65 grados, a veces menor que aproximadamente 50 grados, a veces menor que aproximadamente 40 grados, más preferiblemente menor que aproximadamente 25 grados, más preferiblemente menor que aproximadamente 20 grados, incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 15 grados y a veces incluso menor que aproximadamente 10 grados.

- 20 También se ha encontrado sorprendentemente que el tratamiento de una capa que incluye DLC con un líquido caliente o vapor (por ejemplo, agua caliente en forma líquida o de vapor) también provoca que el ángulo de contacto  $\theta$  disminuya. El tratamiento con líquido caliente/vapor se usa en combinación con el tratamiento con haz de iones con oxígeno en diferentes realizaciones de esta invención.

- 25 En ciertas realizaciones de ejemplo, el tratamiento con líquido caliente y/o vapor (por ejemplo, usando agua caliente) puede provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que incluye DLC se reduzca (disminuya) en al menos aproximadamente un 5%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 10%, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 20%, incluso aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 40%, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente en un 50%, y a veces incluso por lo menos en un 60%. El ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que incluye DLC antes del tratamiento con agua caliente puede o no ser hidrófilo, pero después del tratamiento con agua caliente (que puede usarse o no en combinación con el tratamiento con iones) en ciertas realizaciones de ejemplo el ángulo puede ser menor que aproximadamente 40 grados, aún más preferiblemente menor que aproximadamente 25 grados, aún más preferiblemente menor que aproximadamente 20 grados, incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 15 grados y a veces incluso menor que aproximadamente 10 grados.

- 30 Combinar la hidrofiliidad con el uso de una capa/recubrimiento amorfo de carbono de tipo diamante (DLC) proporcionada sobre el sustrato de base permite que el artículo recubierto resultante tenga un ángulo de contacto  $\theta$  bajo así como características de dureza de superficie y resistencia a las ralladuras suficientes como para que el artículo se pueda usar en entornos de automóviles, ventanas, y/o otros entornos de alta exposición en los que se desea durabilidad. Opcionalmente, los dopantes inductores de polaridad (por ejemplo, B, N, P, As, S, Sb, Ga, In, y/o cualquier otro dopante inductor de polaridad) puede proporcionarse en el DLC (además del tratamiento con haz de iones) para ayudar a que el DLC se vuelva más polar, lo que por su parte incrementa la energía superficial y por lo tanto proporciona un recubrimiento más hidrófilo. En ciertas realizaciones opcionales, el tratamiento con UV puede usarse en combinación con el tratamiento con haz de iones para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que incluye DLC disminuya y/o se mantenga bajo.

- 35 La Figura 1 es una vista lateral en sección de corte de un artículo recubierto según una realización de la presente invención, en la que al menos un(os) recubrimiento(s) o capa 3 que incluye carbono de tipo diamante (DLC) que incluye recubrimiento(s) o capa protectores 3 se proporciona sobre un sustrato 1. El artículo recubierto tiene un superficie exterior o externa 9. El sustrato 1 puede ser de cristal, plástico, cerámica o similar. Opcionalmente, otra(s) capa(s) (por ejemplo, una(s) capa(s) dieléctricas y/o un recubrimiento multicapa de baja E – no mostrado) puede proporcionarse entre la capa 3 que incluye DLC y el sustrato 1 en ciertas realizaciones de la invención. La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra los pasos tomados para reducir el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa 3 de DLC en ciertas realizaciones de esta invención.

En referencia a las Figuras 1-2, la capa 3 que comprende DLC puede ser depositada mediante un haz de iones sobre el sustrato 1 (opcionalmente, otra(s) capa(s) puede(n) estar sobre el sustrato bajo la capa 3 de DLC). El término "sobre" (respecto a una capa que está "sobre" un sustrato u otra capa) en este documento significa soportado por, independientemente de si otra(s) capa(s) se proporciona(n) entre ellas. Por lo tanto, por ejemplo, la capa 3 que incluye DLC, puede proporcionarse directamente sobre el sustrato 1, como se muestra en la Figura 1, o puede proporcionarse sobre el sustrato 1 con un recubrimiento de baja E o otra(s) capa(s) entre ellas. Sistemas de capas de ejemplo (completos o cualquier parte de estos recubrimientos) que pueden ser usados como recubrimientos de baja E u otros recubrimientos sobre el sustrato 1 entre la capa 3 de DLC y el sustrato se muestran y/o describen en cualquiera de las patentes U.S. números 5.837.108, 5.800.933, 5.770.321, 5.557.462, 5.514.476, 5.425.861, 5.344.718, 5.376.455, 5.298.048, 5.242.560, 5.229.194, 5.188.887, 3.682.528, 5.011.745, WHO 02/04375 (US 6576349) y 4.960.645. Estos recubrimientos opcionales se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitantes.

Como depositada, la capa 3 que comprende DLC puede ser depositada como cualquiera de las capas en cualquiera de las solicitudes U.S. 6.303.226 y/o 6.303.225, o en cualquier otra forma/manera adecuada. Por lo tanto la capa 3 que comprende DLC puede tener más enlaces  $sp^3$  carbono-carbono que enlaces  $sp^2$  carbono-carbono ya sea a través de la capa entera y/o en al menos una parte de ella de al menos 10 Angstrom (Å) de ancho. Además, la capa 3 de DLC es preferiblemente total o al menos parcialmente amorfa y puede o no estar hidrogenada en ciertas realizaciones. Por ejemplo la capa 3 de DLC puede incluir desde aproximadamente 1-25% H en ciertas realizaciones, más preferiblemente desde aproximadamente 5-20% H, y aún más preferiblemente desde aproximadamente 7-18% H en ciertas realizaciones de la presente invención. En ciertas realizaciones, la capa 3 de DLC puede tener un ancho entre 10 y 1000 Angstroms, más preferiblemente entre 50 y 250 Angstroms de ancho. Además, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la capa 3 tiene una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferiblemente de al menos aproximadamente 20 GPa, e incluso más preferiblemente aproximadamente 50 GPa. También, la capa 3 de DLC puede tener una densidad media de al menos aproximadamente 2.4 gramos/cm<sup>2</sup> (más preferiblemente entre aproximadamente 2.5 a 3.0 gramos/cm<sup>2</sup>) en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención.

Como se muestra en las Figuras 1-2, la superficie exterior 9 de la capa 3 que incluye DLC puede ser primero tratada con un haz de iones utilizando por lo menos una fuente de iones (y por lo tanto al menos un haz de iones) para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa 3 disminuya. Este tratamiento de iones puede tener lugar al tiempo que el sustrato recubierto se mueve en la dirección D bajo una o más fuentes de iones, o alternativamente mientras el sustrato permanece quieto y la(s) fuente(s) de iones se mueve(n) con respecto al sustrato. Cuando gas de oxígeno y nitrógeno se usa en la(s) fuente(s) de haz de iones por ejemplo, el tratamiento con haz de iones de la superficie 9 del artículo recubierto provoca que la superficie exterior de la capa 3 se oxide al menos parcialmente con lo que provoca que el ángulo de contacto se reduzca rápidamente (opcionalmente, oxígeno sin nitrógeno puede usarse como un gas en la fuente de iones que genera el haz de iones).

El uso de gas oxígeno (opcionalmente con N, H, y/u otro gas) provoca que el al menos un haz que es dirigido contra la superficie 9 incluya iones  $O^2$ ,  $O^-$ , y/o  $OH^-$  (iones que incluyen al menos iones de oxígeno). Uno o más de estos iones golpean la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 y provoca que se reduzca el ángulo de contacto  $\theta$ . Presumiblemente, el ángulo de contacto se reduce porque los enlaces C=O-H, C=O, y/o C-O (es decir, los enlaces oxígeno-carbono y/o oxígeno-hidrógeno-carbono) se forman en la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3, provocando que aumente su energía de superficie. En otras palabras, el tratamiento con haz de iones introduce oxígeno en la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3, lo que se cree es la razón primordial por la que se provoca que el ángulo de contacto se reduzca rápidamente.

Ajustando la composición de gas, energía de iones, y distancia de lanzamiento en el uno o más haces, se puede llevar a cabo tal proceso de tratamiento a velocidades de 254 cm/minuto (100 pulgadas/minuto) o más, y lograr todavía superficie(s) hidrófila(s). Según la invención, se debe usar Oxígeno en la(s) fuente(s) de haz de iones tratante, aunque se pueden usar otros gases además de oxígeno en diferentes realizaciones de esta invención siempre que provoquen que disminuya el ángulo de contacto. Cuando se usa N en un gas en una o más de las fuentes de haz de iones para el tratamiento de haz de iones (en combinación con gas de oxígeno y/o gas de hidrógeno), los iones N resultantes tienden a hacer la superficie de la capa 3 de DLC eléctricamente más conductiva que el cristal, lo que puede ser deseable en algunos casos. En otras realizaciones, puede usarse vapor de agua como gas de alimentación en al menos una de las fuentes de tratamiento con haz de iones. Los iones resultantes pueden terminar siendo subimplantados en la superficie de la capa 3, y la naturaleza polar de estos iones/moléculas cuando se usa gas de vapor de agua puede reducir significativamente el potencial estático lo que puede atraer partículas de polvo permitiendo con ello que el recubrimiento sea más resistente a acumulación de polvo. En otras realizaciones más, el tratamiento de iones puede usar gas  $H_2O_2$  en al menos una de las fuentes de haz de iones utilizadas para el tratamiento. De nuevo, los iones de  $O_2^-$ ,  $O^-$  y/o  $OH^-$  golpean la superficie 9 de la capa 3 que incluye DLC y provocan que el ángulo de contacto  $\theta$  se reduzca como se ha discutido previamente. Otros gases pueden también utilizarse en otras realizaciones de la presente invención. Se observa que el tratamiento con haz de iones, al tiempo que provoca que disminuya el ángulo de la capa 3, puede causar que alguna parte (por ejemplo, 0-20 Angstroms) de la capa 3 se elimine durante el proceso de tratamiento con haz de iones. Por lo tanto, se apreciará que se pueden usar varios gases en una fuente de iones para generar haces de iones que incluyen oxígeno para

tratar la superficie de la capa que incluye DLC, por ejemplo gases que incluyen pero no se limitan a, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y/o similares.

5 El ángulo  $\alpha$  con el que el al menos un haz de iones golpea la superficie 9 de la capa 3 que incluye DLC durante el tratamiento con haz de iones puede ser de entre aproximadamente 1-90 grados en diferentes realizaciones de la presente invención. Sin embargo, en ciertas realizaciones, el ángulo  $\alpha$  que el al menos un haz hace con la superficie 9 del artículo recubierto puede ser de entre aproximadamente 30-60 grados, más preferiblemente de entre aproximadamente 40-50 grados.

10 Además del tratamiento con haz de iones de la superficie 9 de DLC con al menos un haz de iones que incluye oxígeno, la superficie 9 de la capa 3 que incluye DLC se trata con un líquido caliente y/o vapor en el área de tratamiento 20 para provocar que su ángulo de contacto  $\theta$  disminuya como se muestra en la Figuras 1-2. En una realización de ejemplo de esta invención, la superficie 9 de la capa 3 de DLC se expone a agua caliente (en forma líquida y/o de vapor). En algunas realizaciones de ejemplo, el agua caliente puede estar a una temperatura de entre 15 50 y 200 grados C, más preferiblemente entre 70 y 200 grados C, incluso más preferiblemente entre 80 y 150 grados C. Se ha encontrado que temperaturas más bajas que esta no provocan la reducción del ángulo de contacto deseada de la superficie 9 de la capa 3 de DLC.

20 En referencia a la Figura 9, se ilustra una realización de ejemplo sobre cómo la superficie 9 de la capa 3 se expone a líquido caliente y/o vapor en el área 20. El líquido y/o vapor usado para tratar la capa 3 de DLC comprende agua en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En ciertas realizaciones de ejemplo, otros materiales tales como HOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Windex™, mezclas de los mismos, y/o similares pueden añadirse al agua. Estos otros materiales pueden acelerar en algunos casos el proceso de reducción del ángulo de contacto en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

25 Mientras el sustrato recubierto se mueve en la dirección D justo después de dejar el área de deposición del haz de iones y el área de tratamiento del haz de iones, pasa debajo de uno o más tubos/boquillas 21 que dirigen vapor de agua caliente a presión hacia la superficie 9 de la capa 3 de DLC como se muestra en la Figura 9. La funcionalidad del sistema a este respecto es similar a la de uno o más limpiadores de potencia. El agua caliente impacta sobre la superficie 9. Opcionalmente, un generador de vapor 22 puede proporcionarse además de, o en vez de, los 30 tubos/boquillas 21 para introducir vapor de agua caliente en el área 20 de forma que tal vapor contacta la superficie 9 de la capa de DLC. Los tubos/boquillas 21 y el generador 22 pueden ser estacionarios en ciertas realizaciones de esta invención, aunque pueden ser dinámicos en otras realizaciones. La superficie 9 puede no ser tratada con agua caliente durante cualquier periodo de tiempo adecuado en diferentes realizaciones de esta invención. Sin embargo, 35 se ha encontrado que el tratamiento con agua caliente durante entre 10 segundos a 10 minutos (más preferiblemente entre 1 y 5 minutos) es preferible y logra resultados excelentes. La combinación de agua caliente (en forma líquida y/o de vapor) y aire que contactan la superficie 9 a altas temperaturas se cree responsable de la reducción deseada en el ángulo de contacto.

40 Se ha encontrado sorprendentemente que el tratamiento con agua caliente y/o el tratamiento con haz de iones de la superficie 9 permite mejorar la resistencia a ralladuras (SR) de la capa 3. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el tratamiento con haz de iones y/o el tratamiento con agua caliente de la superficie 9 provoca una mejora del SR de la capa 3 en al menos aproximadamente un 3%, más preferiblemente en al menos aproximadamente un 5%, y a veces por lo menos aproximadamente en un 10%.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que este tratamiento con líquido caliente y/o vapor de la capa 3 provoca que se reduzca el ángulo de contacto  $\theta$  de una forma deseable. Presumiblemente, el ángulo de contacto se reduce porque se forman enlaces C=O-H, C=O, y/o C-O (es decir, enlaces oxígeno-carbono y/o oxígeno-hidrógeno-carbono) en la superficie 9 de la capa 3 que incluye DLC con lo que provocan que su energía superficial aumente. En otras 50 palabras, el tratamiento con agua caliente introduce aparentemente oxígeno en la superficie 9 de la capa 3 que incluye DLC, lo que se cree que es la razón primordial por la que se provoca que el ángulo de contacto se reduzca rápidamente.

55 Como se analiza anteriormente, el tratamiento con haz de iones y/o el tratamiento con agua caliente de la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 puede provocar que los enlaces dentro de o en la superficie de la capa que incluye DLC se vuelvan más polares, lo que a su vez, causa una mayor energía superficial y un menor ángulo de contacto  $\theta$ . En ciertos casos de ejemplo, el tratamiento con haz de iones y/o el tratamiento con agua caliente puede provocar que se formen más enlaces grafíticos o polares del tipo sp<sup>2</sup> (por ejemplo, enlace tipo sp<sup>2</sup> C-C, enlaces tipo sp<sup>2</sup> C-N, y/o similares) cerca de la superficie de la capa 3 (nota: muchos enlaces C-C de tipo sp<sup>3</sup> permanecen en la capa, no viéndose afectada la mayoría de la capa). Cuando se vuelven polares más enlaces de la superficie de la capa 3, esto 60 resulta en más agua siendo atraída hacia la capa 3. Los enlaces tetrahédricos amorfos C-C de tipo sp<sup>3</sup> (ta-C) proporcionan a la capa 3 unas características aceptables de dureza y resistencia a ralladuras mientras que los enlaces de tipo sp<sup>2</sup> mejoran la hidrofiliidad de la capa y provocan que se reduzca el ángulo de contacto  $\theta$ . Preferiblemente una parte sustancial del carbono en la capa 3 está en forma amorfa o desordenada (opuesto a 65 forma cristalina por ejemplo).

La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra cómo se hace un artículo recubierto según otra realización de ejemplo de la presente invención. Se proporciona un sustrato de cristal, y un recubrimiento opcional de baja-E (por ejemplo, véanse los recubrimientos de baja-E analizados con anterioridad) que incluye al menos una capa reflectora de infrarrojos (IR) (por ejemplo, de o que incluye Ag) emparedada entre al menos un par de capas dieléctricas depositadas catódicamente sobre el sustrato de cristal. Después de depositar catódicamente el recubrimiento de bajo-E, una capa 3 que comprende DLC se deposita con un haz de iones sobre el sustrato 1 por encima del recubrimiento de baja-E. La capa 3 de DLC se trata con un haz de iones usando al menos iones de oxígeno tal como se discutió anteriormente para reducir su ángulo de contacto  $\theta$ . Después del tratamiento con haz de iones, la capa DLC 3 se trata con agua caliente tal y como se muestra en la Figura 9 para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa 3 se reduzca aún más. En ciertas realizaciones, el ángulo de contacto de la capa 3 puede ser reducido lo suficiente por el tratamiento de haz de iones y/o tratamiento de agua caliente como para provocar que el artículo recubierto sea hidrófilo por naturaleza. Después de lavar, el artículo resultante con recubrimiento hidrófilo, puede usarse en aplicaciones tales como ventanas de automóviles, espejos, ventanas arquitectónicas, unidades de ventanas IG, etcétera. Además, se observa que la exposición UV de la capa 3 de DLC después del tratamiento con haz de iones y/o el tratamiento con agua caliente puede provocar que el ángulo de contacto de la capa disminuya incluso más, y/o provocar que permanezca bajo.

En ciertas realizaciones de ejemplo (por ejemplo, véanse las Figuras 1-3), el artículo recubierto incluye la capa 3 que incluye DLC tratada con haz de iones y/o tratada con agua caliente (y opcionalmente otra(s) capa(s) tales como el recubrimiento de bajo-E) sobre el sustrato 1 puede ser transparente a o transmisora de al menos un 70% a los iones de luz visible, más preferiblemente en al menos aproximadamente un 75%. Cuando el sustrato 1 es de cristal, el cristal puede tener entre 1,5 y 5,0 mm de ancho. El cristal convencional de bicarbonato de cal de silicio puede usarse como sustrato 1 en ciertas realizaciones, estando tal cristal comercialmente disponible de Guardian Industries, Corp., Auburn Hills, Michigan. En ciertas otras realizaciones de esta invención, el sustrato 1 puede ser de cristal de borosilicato, o de un plástico sustancialmente transparente.

EL rendimiento hidrófilo del recubrimiento/capa 3 en cualquiera de las anteriores realizaciones es una función del ángulo de contacto  $\theta$ , la energía superficial  $\gamma$ , y/o la humectabilidad o energía de adhesión  $W$ . La energía superficial  $\gamma$  de la capa 3 se puede calcular midiendo su ángulo de contacto  $\theta$ . Los ángulos de contacto  $\theta$  se ilustran en las Figuras 4-6. Un recubrimiento hidrófilo o sistema de capas 3 según una realización de esta invención está sobre el sustrato de la Figura 6 (es decir, ángulo de contacto bajo  $\theta$ ) mientras que no hay ningún recubrimiento de ningún tipo sobre el sustrato de la Figura 4 y un recubrimiento hidrófilo (ángulo de contacto alto) está sobre el sustrato de la Figura 5. No se ilustra ningún recubrimiento en las Figuras 4 y 6 por motivos de simplicidad. Para medir el ángulo de contacto  $\theta$  en una realización de ejemplo, una gota sésil de un líquido tal como agua se coloca sobre el sustrato (que puede estar recubierto) como se muestra en las Figuras 4-6. Aparece un ángulo de contacto  $\theta$  entre la gota 31 y un artículo subyacente, que define un ángulo  $\theta$  que depende de la tensión entre fases entre las tres fases en el punto de contacto. El ángulo de contacto  $\theta$  es mayor en la Figura 5 que en la Figura 4, porque la capa de recubrimiento sobre el sustrato de la Figura es hidrófoba (es decir, resulta en un ángulo de contacto mayor). Sin embargo, en ciertas realizaciones de la presente invención, el ángulo de contacto  $\theta$  de la Figura 6 es bajo debido al tratamiento con haz de iones y/o al tratamiento con agua caliente de la capa 3 que incluye DLC que está sobre el sustrato 1 pero no se muestra en la figura 6 por motivos de simplicidad.

[0041] En general, la energía superficial  $\gamma_C$  de la capa 3 o de cualquier otra capa/artículo puede determinarse con la suma de una componente polar y una componente dispersiva, como sigue  $\gamma_C = \gamma_{CP} + \gamma_{CD}$ , en donde  $\gamma_{CP}$  es la componente polar de la capa/recubrimiento y  $\gamma_{CD}$  el componente dispersivo de la capa/recubrimiento. El componente polar de la energía superficial representa las interacciones de la superficie basadas principalmente en dipolos, mientras el componente dispersivo representa, por ejemplo, fuerzas de Van der Waals, basadas en interacciones electrónicas. Hablando en general, cuanto mayor es la energía superficial  $\gamma_C$  de la capa 3 más hidrófila es la capa (y el artículo recubierto) y más bajo el ángulo de contacto  $\theta$ . La energía de adhesión (o humectabilidad)  $W$  puede entenderse como una interacción entre fuerzas polares con fuerzas de polares, y fuerzas dispersivas con fuerzas dispersivas, entre la superficie exterior 9 del artículo recubierto y un líquido sobre él tal como agua. Para una explicación detallada, véase US 2002/0127404. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, después del tratamiento con haz de iones y/o del tratamiento con agua caliente de la capa 3 que incluye DLC, la energía superficial  $\gamma_C$  de la capa 3 puede ser de al menos 20 mN/m, más preferiblemente al menos aproximadamente 24 mN/m, y más preferiblemente al menos aproximadamente 26 mN/m.

Las Figuras 7-8 ilustran una fuente de haz de iones 25 lineal o directa que puede usarse para depositar la(s) capa(s) 3, limpiar un sustrato 1 antes de depositar la capa 3, y/o tratar con haz de iones la superficie 9 de la capa 3 que incluye DLC con al menos iones de oxígeno para reducir su ángulo de contacto  $\theta$ . La fuente de haz de iones (o fuente de iones) 25 incluye la entrada de gas/potencia 26, el ánodo con forma de circuito de carreras 27, la parte de imán de cátodo puesto a tierra 28, los polos magnéticos 29, y los aisladores 30. Se define un espacio eléctrico entre el ánodo 27 y el cátodo 29. Una fuente de energía de 3kV u otra fuente de energía de DC adecuada puede usarse para la fuente 25 en algunas realizaciones. El oxígeno y/u otro(s) gas(es) analizados en este documento para su uso en la fuente de iones durante el tratamiento con fuente de iones, deposición DLC, o similares pueden ser introducidos en la fuente a través de la entrada de gas 26, o a través de cualquier otra ubicación adecuada. La deposición de iones de fuentes lineales permite una deposición sustancialmente uniforme de la capa 3 que incluye

DLC respecto a su grosor y estequiometría. La fuente de haz de iones 25 se basa en un diseño conocido de fuente de iones sin rejilla. La fuente lineal puede incluir una concha lineal (que es el cátodo y está a tierra) dentro de la que se encuentra un ánodo concéntrico (que está a un potencial positiva). Esta geometría de ánodo-cátodo y campo magnético 33 puede producir una condición de flujo cerrado.

5 Los gases de materia prima (por ejemplo, gas que incluye oxígeno tal y como se ha analizado anteriormente utilizado en la superficie a tratar con iones 9 para reducir el ángulo de contacto, o  $C_2H_2$  usado para deposición DLC) puede introducirse a través de la cavidad 41 entre el ánodo 27 y el cátodo 29. El voltaje utilizado entre el ánodo 27 y el cátodo 29 durante el tratamiento con iones de la superficie 9 con al menos iones de oxígeno es preferiblemente al menos 800V, más preferiblemente al menos 1000V, y aún más preferiblemente entre 1000 y 2000V. Además, durante tal tratamiento con haz de iones, el gas que incluye oxígeno en la fuente puede proporcionarse en términos de flujo de gas de entre aproximadamente 100 a 200 sccm en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, más preferiblemente entre 135 y 180 sccm. La energía eléctrica entre el ánodo y el cátodo rompe entonces el gas para producir un plasma dentro de la fuente. Los iones 34 se expulsan y se dirigen hacia el sustrato 1 con forma de un haz de iones. El haz de iones puede ser dispersado, colimado, o focalizado. Los iones de ejemplo 34 se muestran en la Figura 7. Puede hacerse y utilizarse una fuente lineal tan larga como 0.5 a 4 metros en ciertos casos de ejemplo, aunque se prevén fuentes de distintas longitudes en diferentes realizaciones de la presente invención. La capa de electrones 35 se muestra en la Figura 7 y completa el circuito permitiendo con ello a la fuente de haz de iones funcionar adecuadamente. Fuentes de haz de iones de ejemplo pero no limitantes pueden usarse para depositar la capa 3 y/o para tratarla con un haz de iones para provocar que su ángulo de contacto se reduzca se divulgan en las patentes U.S. números 6.303.226, 6.359.388, 6.037.717, y 5.656.891.

Por motivos únicamente de ejemplo, la capa 3 que incluye DLC puede ser depositada con un haz de iones sobre el sustrato 1 utilizando la fuente 25 de las Figuras 7-8 de una(s) forma(s) descrita(s) en cualquiera de las patentes U.S. números 6.303.225, 6.303.226, 6.368.664, y/o 6.359.388. Un gas de materia prima hidrocarbonada tal como  $C_2H_2$  puede utilizarse en la fuente para depositar con haz de iones la capa 3 que incluye DLC. Cuando se desea hidrogenar la capa 3, por ejemplo, un gas dopante puede producirse burbujeando un gas portador (por ejemplo,  $C_2H_2$ ) a través de un precursor monómero (por ejemplo, TMS o 3MS) mantenido a aproximadamente 70 grados C (bastante por debajo del punto de ignición). El gas de materia prima de acetileno ( $C_2H_2$ ) se usa en ciertas realizaciones para evitar o minimizar/reducir la polimerización y para obtener una energía apropiada para permitir a los iones de carbono o hidrógeno penetrar el artículo y subimplantarse en él, con lo que provocan que la capa 3 crezca. Otros gases adecuados, incluyendo gases dopantes que inducen polaridad, pueden también usarse en la fuente para crear los iones 34.

Una vez que la capa que incluye DLC se ha depositado (a través de deposición con haz de iones o cualquier otra técnica adecuada), se trata su superficie con un haz de iones o con agua caliente tal como se ha analizado anteriormente para reducir su ángulo de contacto. Se cree que el tratamiento con haz de iones o con agua caliente resulta en oxidación y provoca que se forme una parte/capa fina de carbono-óxido en la superficie de la capa 3 (por ejemplo, incluyendo enlaces  $C=O$  y/o  $O-C=O$ , analizados anteriormente). Esta parte/capa fina de superficie al menos parcialmente oxidada tiene una cantidad aceptable de atracción de moléculas de agua (enlaces polares), explicando por lo tanto su hidrofiliadad. Esta parte/capa fina que incluye óxido de carbono puede tener entre aproximadamente 0,1 – 3nm (1-30 Å) de ancho, más preferiblemente/probablemente aproximadamente 0,5 – 1,5 nm (5-15 Å). Se cree que esta parte fina que incluye óxido de carbono sella el resto de la capa 3 respecto de la atmósfera ambiente, de forma que evita una mayor oxidación (es decir, la mayoría de los enlaces duros  $sp^3$  carbono-carbono en la mayoría de la capa 3 son por lo tanto resistentes a la oxidación de forma que la capa mantiene su resistencia a ralladuras y similares). Este sellado evita la degradación de la mayoría de la capa 3, al tiempo que proporciona propiedades hidrófilas (es decir, bajo ángulo de contacto) en la superficie de la misma.

## EJEMPLO

50 El siguiente ejemplo hipotético tiene objetivos de ejemplo únicamente, y no es limitante. Sobre un sustrato de cristal transparente de 3mm de ancho, se depositó una capa 3 de DLC con haz de iones hasta un grosor de 1,469nm (14,69 angstroms (Å)) utilizando gas de materia prima (145 sccm) acetileno ( $C_2H_2$ ) a una velocidad lineal de 254 cm/minuto (100 pulgadas/minuto), a 2970 V y 0,57 amps. El resultado fue una capa 3 de DLC de a-taC:H, que tiene un ángulo de contacto inicial  $\theta$  de 73.47 grados. Entonces, el artículo recubierto fue tratado con haz de iones usando gas oxígeno en una fuente de iones 25. El haz de iones para el tratamiento de iones de oxígeno golpea la superficie 9 de la capa 3 con un ángulo  $\alpha$  de aproximadamente 45 grados. Durante el tratamiento con haz de iones de la superficie 9 con iones que incluyen iones de oxígeno, la tensión ánodo/cátodo en la fuente 25 fue de aproximadamente 1000 V, el flujo de gas  $O_2$  a través de la fuente de iones 25 fue de aproximadamente 135 sccm, y la velocidad de línea fue 20 pulgadas/minuto. Inmediatamente después del tratamiento con haz de iones de la superficie 9, el artículo recubierto que incluye el sustrato 1 con la capa 3 de DLC sobre él tenía un ángulo de contacto  $\theta$  que se había reducido hasta aproximadamente 63 grados. A partir de entonces, en el área 20, la superficie 9 de la capa 3 de DLC se trató con agua caliente. Durante el tratamiento con agua caliente, una pluralidad de boquillas/tubos de spray 21 entregaron agua bajo presión a aproximadamente 99 grados C (210 grados F) que golpeó la superficie 9 de la capa 3. Inmediatamente después del tratamiento con agua caliente, el artículo recubierto tenía un ángulo de contacto  $\theta$  de aproximadamente 20 grados.



5 Por lo tanto, puede observarse que en el ejemplo el ángulo de contacto  $\theta$  se redujo en aproximadamente un 14% debido al tratamiento con haz de iones del DLC (es decir,  $73,47 - 63 = 10,47$ ; y  $10,47/73,47 = 0,14$  o aproximadamente 14%). Además, se puede ver que el ángulo de contacto  $\theta$  se redujo en aproximadamente un 68%  
10 debido al tratamiento con agua caliente del DLC (es decir,  $63 - 20 = 43$ ; y  $43/63 = 0,68$  o aproximadamente 68%). La combinación global del tratamiento con haz de iones y el tratamiento con agua caliente provocó que se redujese el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa 3 de DLC en aproximadamente un 73% (es decir,  $73,47 - 20 = 53,47$ ; y  $53,47/73,47 = 0,73$  o aproximadamente 73%). Por lo tanto, en este ejemplo en particular la capa 3 de DLC tal como fue depositada no era hidrófila, pero después del tratamiento con haz de iones y el tratamiento con agua caliente, el  
15 ángulo de contacto  $\theta$  del artículo se había reducido hasta el rango hidrófilo (es decir, no superior a aproximadamente 20 grados).

Una vez dada la divulgación anterior, muchas otras características, modificaciones, y mejoras se volverán evidentes para el experto en la técnica. Tales otras características, modificaciones, y mejoras son, por lo tanto, consideradas parte de esta invención, el alcance de la cual se determina a través de las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para reducir el ángulo de contacto  $\theta$  de una capa de carbono tipo diamante (DLC), el método comprendiendo:
- 5 depositar una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre un sustrato de cristal; caracterizado por proporcionar un gas que comprende oxígeno en al menos una fuente de iones; y tratar con haz de iones la capa que comprende DLC usando al menos la fuente de iones con el gas en
- 10 ella y que comprende además tratar la capa que comprende DLC con un líquido y/o vapor que comprende H<sub>2</sub>O a una temperatura de al menos 50 grados C para provocar que se reduzca un ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que comprende DLC en al menos aproximadamente un 5%.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento con haz de iones se hace para provocar que el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa que comprende DLC se reduzca en al menos aproximadamente un 10%, y en el que la capa que comprende DLC tiene una dureza media de al menos 10 GPa.

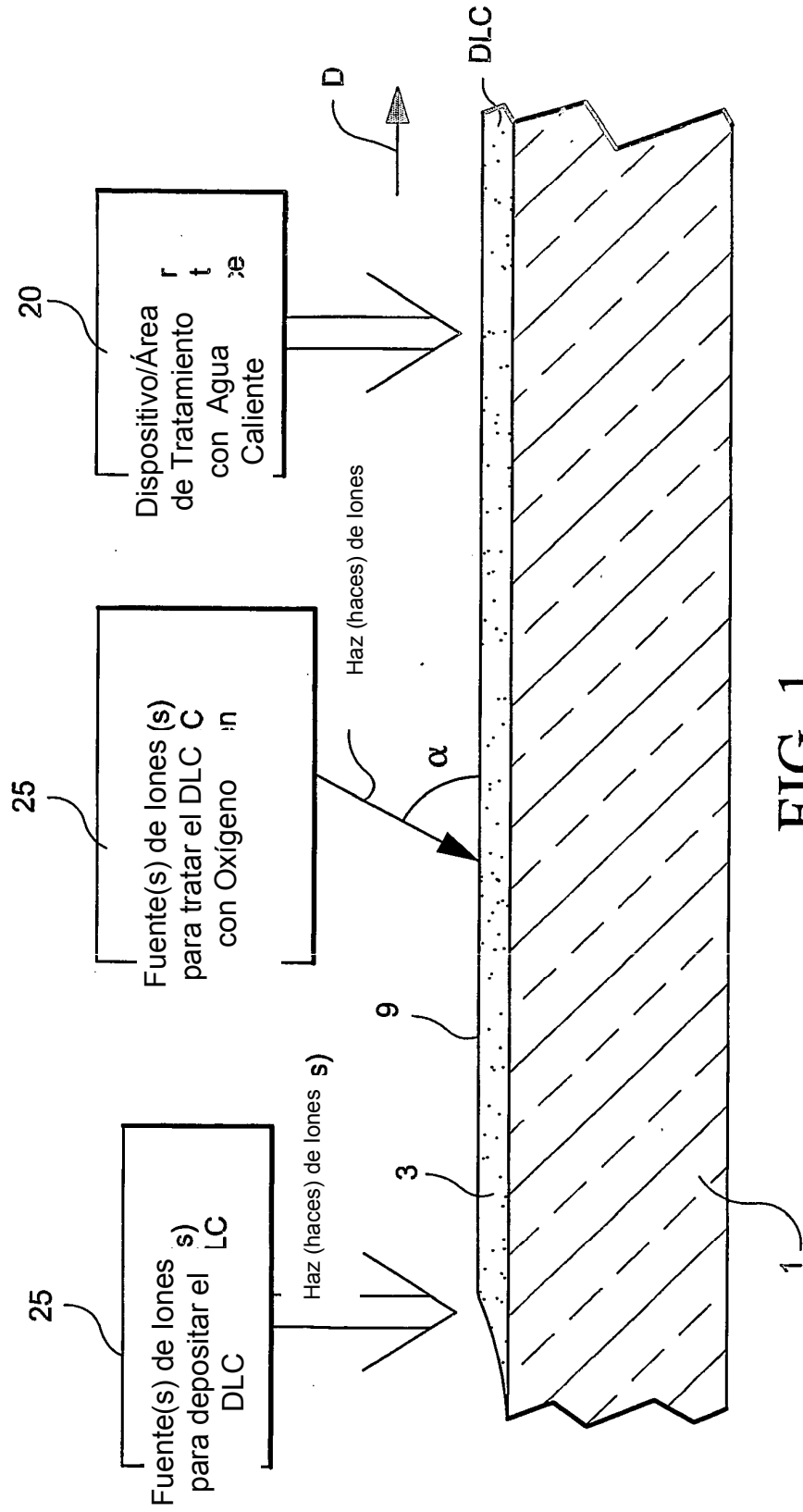


FIG. 1

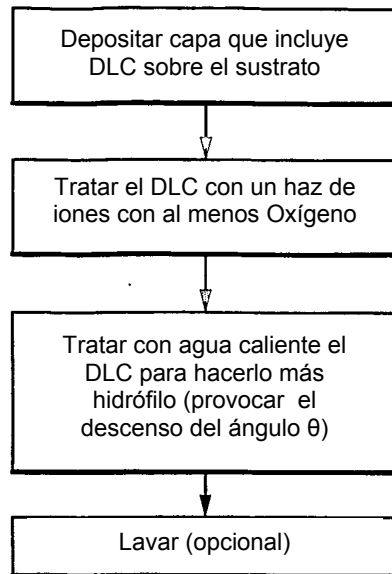


FIG. 2

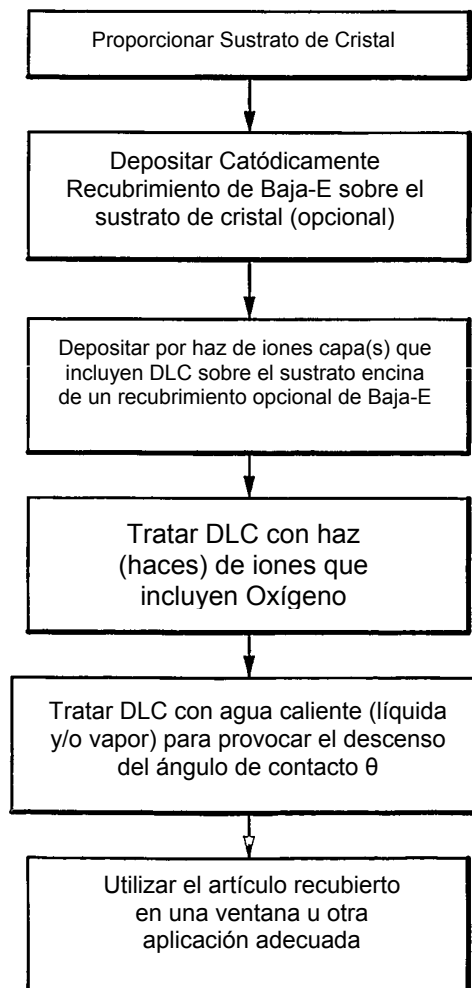


FIG. 3

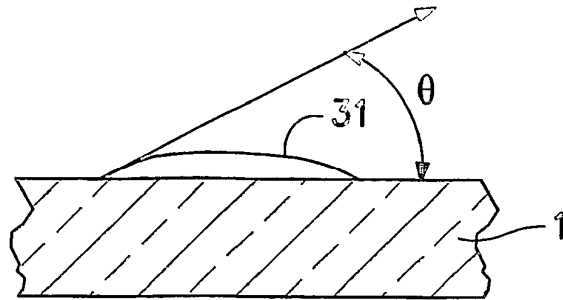


FIG. 4

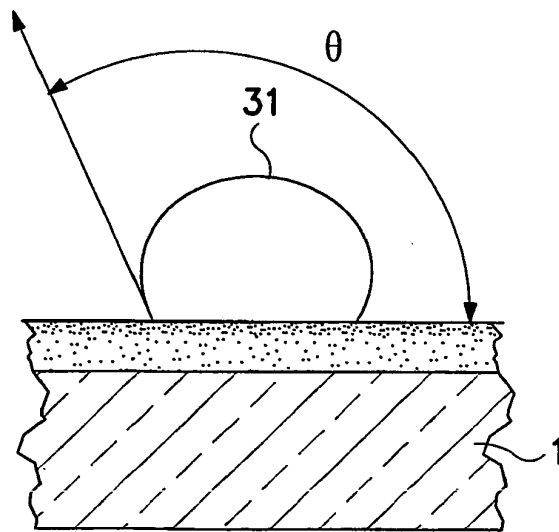


FIG. 5

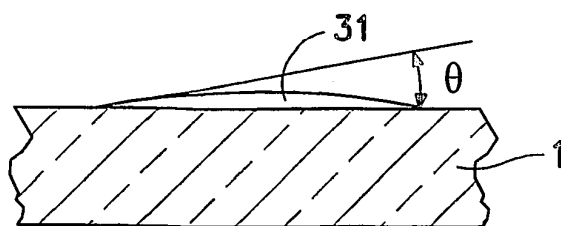


FIG. 6

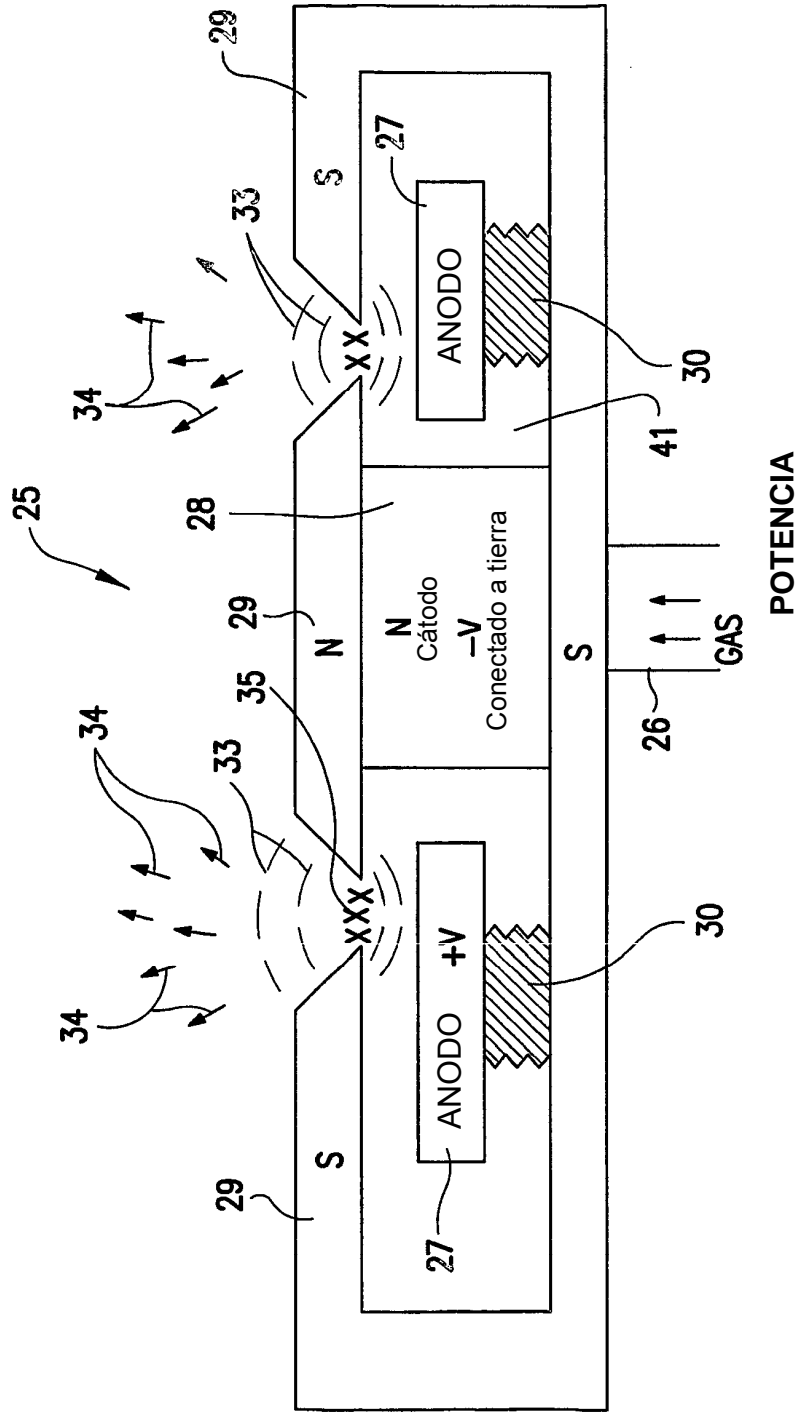


FIG. 7

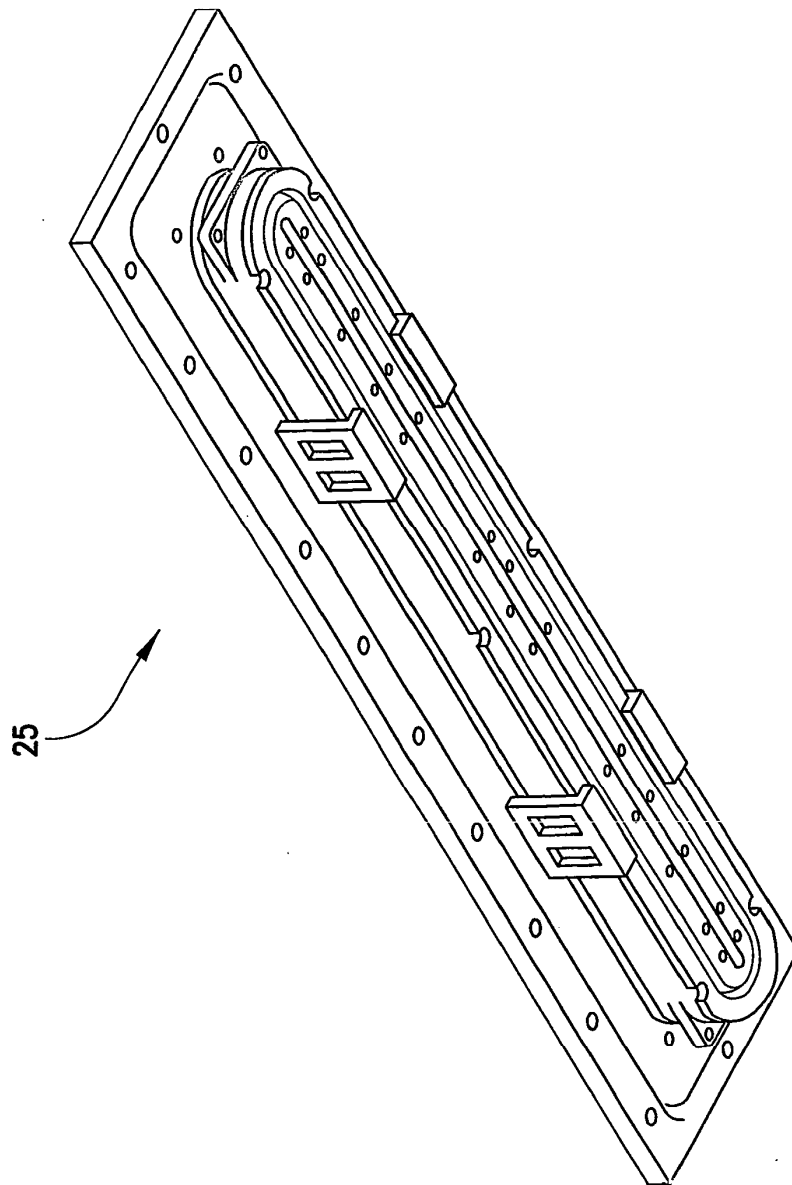


FIG. 8

Ejemplo: Área de Tratamiento  
con Líquido Caliente (por  
ejemplo, agua)

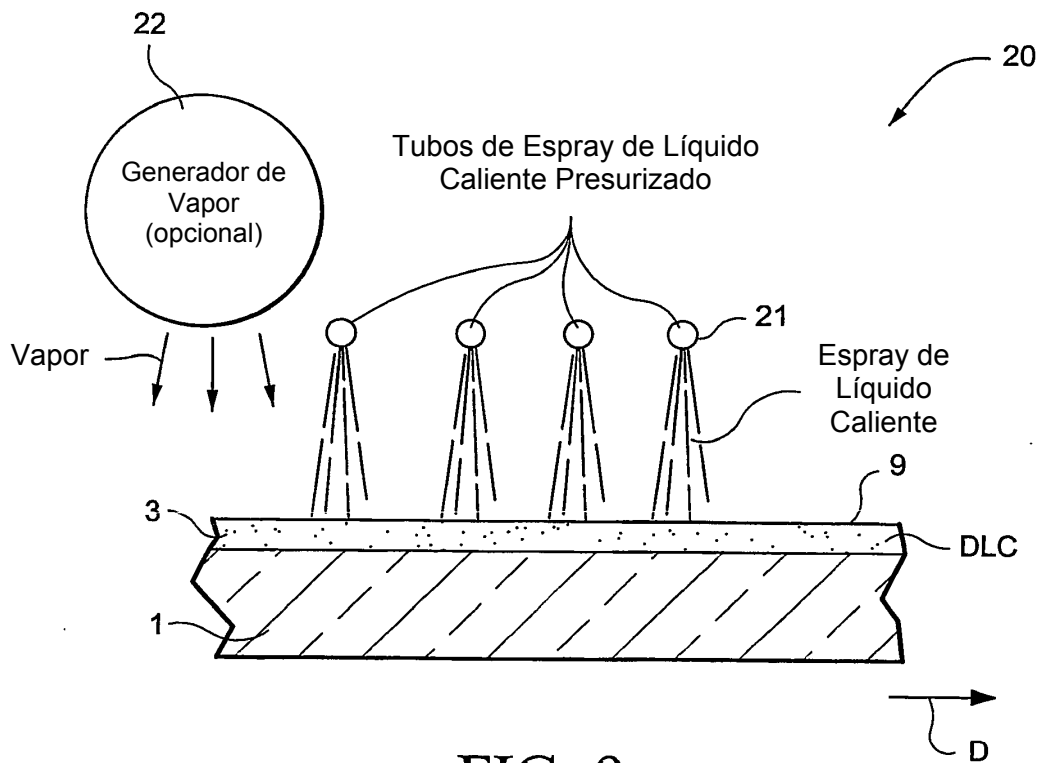


FIG. 9