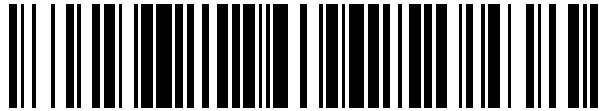


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 504**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01935712 .8**

96 Fecha de presentación: **22.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1289898**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2003**

54

Título: **Un artículo de vidrio recubierto con un recubrimiento hidrófilo que incluye DLC**

30

Prioridad:

**24.05.2000 US 577337**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

**11.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**11.12.2012**

73

Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills Michigan 48326-1714, US**

72

Inventor/es:

**VEERASAMY, VIJAYEN S.**

74

Agente/Representante:

**FÀBREGA SABATÉ, Xavier**

**ES 2 392 504 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**

Un artículo de vidrio recubierto con un recubrimiento hidrófilo que incluye DLC.

Esta invención se refiere a un artículo recubierto con un recubrimiento hidrófilo que incluye carbono tipo diamante (DLC) proporcionado sobre (directa o indirectamente) un sustrato de vidrio.

5

**Antecedentes de la invención**

A menudo es deseable proporcionar un recubrimiento hidrófilo (por ejemplo, recubrimiento anti-niebla) sobre un sustrato tal como un parabrisas de automóvil, ventana de automóvil, espejo del automóvil, espejo arquitectónico, espejo de cuarto de baño, o similares. Tales recubrimientos pueden reducir la probabilidad de que las gotas de agua depositadas sobre el sustrato tomen una(s) forma(s) globular(es), permitiendo así la visibilidad a ser mejorado. En otras palabras, los recubrimientos hidrófilos actúan para reducir la condensación del tipo de gotas en las superficies de sustrato (por ejemplo, en la superficie interior de un parabrisas de automóvil o una ventana). Un recubrimiento hidrófilo puede reducir la formación de muchas pequeñas gotas de líquido, que pueden dispersar la luz, en una superficie (es decir, hacer que la condensación en una superficie sea en forma de película en oposición a una forma de gotas).

10

15

Documento WO 97/45834 describe un sustrato que soporta una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC). Documento WO 94/12680 divulga el uso de boro como agente dopante para películas de carbono tipo diamante. Sin embargo, este documento es totalmente silencioso respecto a cualquier mejora de la hidrofilia del sustrato de vidrio mediante la reducción del ángulo de contacto.

20

Desafortunadamente, ciertos recubrimientos hidrófilos no son tan duraderos y/o duro como de otro modo sería deseado y por lo tanto no son eficientes desde un punto de vista práctico para aplicaciones tales como parabrisas de automóviles y/o ventanas. Además, los recubrimientos convencionales hidrófilos a menudo no pueden soportar altas temperaturas sin descomponerse o ser dañado. La capacidad de soportar altas temperaturas es útil en aplicaciones tales como parabrisas de automóviles, donde puede ser deseable para recocer y/o doblar un artículo de vidrio recubierto a alta(s) temperatura(s) después de que el recubrimiento ha sido depositado.

25

En vista de lo anterior, es evidente que existe una necesidad en la técnica para (i) un artículo recubierto (por ejemplo, sustrato de vidrio o plástico recubierto) que tiene propiedades hidrófilas, (ii) un recubrimiento hidrófilo capaz de soportar altas temperaturas (por ejemplo, hasta 600 grados C, y/o incluso de hasta 700 grados C en ciertas realizaciones) sin ser sustancialmente dañado (por ejemplo, quemado/en llamas) o descomponerse, y/o (iii) un recubrimiento protector hidrófilo para sustratos de ventana y/o espejo que es algo resistente a los arañazos, daños o similares.

30

35

Es un propósito de diferentes realizaciones de la presente invención para cumplir con las necesidades de cualquier o todas las necesidades anteriormente descritas en la técnica, y/o otros objetos que resultarán evidentes para el experto en la materia una vez dada la siguiente descripción.

40

**Resumen**

Un objeto de esta invención es proporcionar un artículo recubierto durable que es menos probable que atraiga o sea afectado por condensación líquida del tipo de gotas. Aplicaciones de ejemplo a las que se pueden aplicar tal(es) recubrimiento(s) hidrófilo(s) incluyen, por ejemplo, sin limitación, parabrisas de automóviles, las lunetas posteriores automóviles (es decir, parte trasera del vehículo ventanas), ventanas laterales de automóviles, ventanas arquitectónicas, espejos, etc

45

Otro objeto de esta invención es proporcionar un recubrimiento hidrófilo que puede soportar temperaturas altas (por ejemplo, hasta aproximadamente 600 grados C, y más preferiblemente hasta aproximadamente 700 grados C) sin ser sustancialmente dañado (por ejemplo, quemado).

50

Otro objeto de esta invención es proporcionar un recubrimiento hidrófilo que es químicamente inerte a los ácidos y/o bases fuertes, y puede incluso actuar como una barrera contra ataques químicos sobre el sustrato subyacente en ciertas realizaciones.

55

Otro objeto de esta invención es proporcionar un recubrimiento hidrófilo resistente a los arañazos para su uso en conjunción con un artículo recubierto.

60

Otro objeto de esta invención es formar o proporcionar un recubrimiento hidrófilo mediante, a saber dopar carbono tipo diamante (DLC) con al menos un(os) dopante(s) inductor(es) polar(es), a saber, boro (B). El porcentaje atómico del(de los) dopante(s) inductor(es) polar(es) (por ejemplo, dopantes de B y N, pero no incluyendo agentes dopantes

de H que puede o no puede ser añadido porque H no es un dopante inductor polar) no es mayor que aproximadamente el 10%, más preferiblemente no más de aproximadamente el 5%, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente el 4%. Un dopante inductor polar es un dopante que causa DLC volverse más grafitico (por ejemplo, causar más enlaces  $sp^2$ ), en contraposición a más tetraédrica (es decir, más enlaces  $sp^3$ ). Dopante(s) inductor(es) polar(es) tiende(n) a hacer que la capa que incluye DLC sea más polar, que a su vez aumenta la energía de superficie y por lo tanto proporciona un recubrimiento más hidrófilo.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un artículo recubierto, en el que una capa del recubrimiento incluye tanto enlaces carbono-carbono  $sp^2$  y  $sp^3$  y tiene una humectabilidad  $W$  con respecto al agua de al menos aproximadamente 700 mN/m, más preferiblemente al menos alrededor de 750 mN/m, y más preferiblemente al menos aproximadamente 800 mN/m. Esto también puede explicarse o medirse en Julios por área de unidad ( $mJ/m^2$ ).

Otro objeto de esta invención es proporcionar un artículo recubierto, en el que una capa del recubrimiento incluye tanto enlaces carbono-carbono  $sp^2$  y  $sp^3$  y que tiene una energía superficial  $\gamma_c$  de al menos aproximadamente 24 mN/m, más preferiblemente al menos aproximadamente 26 mN/m, y más preferiblemente al menos aproximadamente 28 mN/m.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un artículo recubierto, en el que una capa que incluye DLC del recubrimiento tiene un ángulo  $\theta$  de contacto de agua inicial (es decir, antes de ser expuesto a pruebas ambientales, pruebas de frotado, pruebas de ácidos, pruebas de UV, o similares) de no más de aproximadamente 10 grados, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 8 grados, incluso más preferiblemente mayor que aproximadamente 6 grados, y más preferiblemente no mayor que aproximadamente de 4 grados. El artículo de ángulo de contacto inicial  $\theta$  del artículo puede ser tan bajo como de 1 a 3 grados en ciertas realizaciones. En ciertas realizaciones el ángulo de contacto del artículo puede aumentar con el tiempo tras la exposición a elementos ambientales (a medida que Enlaces C-C  $sp^2$  grafitos degradan), mientras que en otras realizaciones el ángulo de contacto del artículo puede disminuir con el tiempo a dicha exposición.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una capa que incluye DLC hidrófilo para el recubrimiento de un sustrato. En al menos una porción de la capa no más de aproximadamente 70% de los enlaces en esta parte de la capa son de tipo  $sp^3$ , y más preferiblemente no más de aproximadamente 60% de los enlaces son del tipo  $sp^3$ . Una parte sustancial del resto de los enlaces pueden ser del tipo grafitico o  $sp^2$ . Los enlaces en la capa pueden incluir, por ejemplo, enlaces carbono-carbono (C-C), enlaces de carbono-nitrógeno (C-N), enlaces boro-carbono (C-B), y/o enlaces carbono-hidrógeno (C-H). Los enlaces del tipo  $sp^3$  (por ejemplo, enlaces C-C) funcionan para aumentar la dureza y resistencia al arañazo del recubrimiento, mientras que los enlaces grafiticos del tipo  $sp^2$  (por ejemplo, enlaces C-C, C-N y/o C-B) causan que el recubrimiento sea más hidrófilo y que tenga un ángulo de contacto inferior.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un recubrimiento que puede hacer que se forme condensación acumulada de una manera más del tipo de película; en oposición a una manera del tipo de gota.

Todavía otro objeto de esta invención es formar grupos funcionales de amina ( $NH_2$ ) cerca de la superficie de un recubrimiento o capa hidrofóbica a fin de aumentar la hidrofiliidad.

Todavía otro objeto de esta invención es cumplir con alguna o la totalidad de los objetos y/o necesidades arriba mencionados.

Esta invención se describirá ahora con respecto a ciertas realizaciones de la misma, junto con la referencia a las ilustraciones adjuntas.

## **En los dibujos**

La Figura 1 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de esta invención, en el que un sustrato de vidrio o de plástico está provisto de un recubrimiento hidrófilo que incluye una capa que incluye DLC.

La Figura 2 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización de la presente invención, en el que un sustrato de vidrio o de plástico está provisto de un recubrimiento hidrófilo que incluye una capa que incluye DLC.

La Figura 3 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización de la presente invención, en el que un sustrato de vidrio o de plástico está provisto de un recubrimiento hidrófilo que incluye una capa que incluye DLC.

La Figura 4 es una vista lateral en sección transversal parcial esquemática que ilustra un ángulo de contacto  $\theta$  de una gota (por ejemplo, de una gota sésil de agua) sobre un sustrato de vidrio sin recubrimiento.

La Figura 5 es una vista lateral en sección transversal parcial esquemática que ilustra un ángulo de contacto  $\theta$  alto de una gota sobre un artículo recubierto que incluye un recubrimiento hidrofóbico de, por ejemplo, un artículo divulgado en la relacionada US 6.338.901 B1.

5 La Figura 6 es una vista lateral en sección transversal parcial esquemática que ilustra un ángulo de contacto  $\theta$  bajo de una gota (por ejemplo, de una gota sésil de agua) sobre un artículo recubierto de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 7 es una vista lateral en sección transversal de una fuente de haz de iones lineal que puede ser utilizado en cualquier realización de esta invención para depositar una(s) capa(s) hidrófilo(s) que incluye(n) DLC.

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

### **Descripción detallada de ciertas realizaciones de esta invención**

15 Haciendo referencia ahora más particularmente a los dibujos adjuntos, en los que números de referencia similares indican elementos similares en todas las vistas adjuntas.

20 Ciertas realizaciones de esta invención se refieren a la mejora de las cualidades hidrófilas de un artículo recubierto (por ejemplo, parabrisas de automóvil, luneta posterior del automóvil, ventana lateral de automóvil, parabrisas de motonieve, ventana arquitectónica, espejo, etc), proporcionando una capa que incluye o recubrimiento carbono tipo diamante (DLC) sobre un sustrato de una manera tal que el artículo resultante y/o la capa tiene cualidades o características hidrófilas. Se ha encontrado que por el dopaje DLC con al menos un dopante inductor polar (por ejemplo, nitrógeno (N), boro (B), y/o cualquier otro dopante adecuado inductor polar), la capa que incluye DLC puede ser más polar así como para tener una energía superficial más alta y por lo tanto ser más hidrófilo.

25 La disposición de al menos un dopante inductor polar aumenta el componente polar de la energía superficial de la capa que incluye DLC, que a su vez aumenta la energía de la capa de la superficie total. Cuanto mayor es la energía superficial, más hidrófilo es la capa y más bajo es el ángulo de contacto  $\theta$ . Así, mediante el aumento de la energía superficial a través del(de los) dopante(s), la hidrofilia se puede mejorar y por lo tanto el ángulo de contacto  $\theta$  puede ser bajada. La combinación de la hidrofiliidad con el uso de una capa/recubrimiento amorfo de carbono tipo diamante (DLC) proporcionado sobre el sustrato base permite que el artículo recubierto resultante tenga un bajo ángulo de contacto  $\theta$  así como características de dureza de superficie y resistentes a los arañazos suficientes de tal manera que el artículo se pueda usar en ambientes de automóvil y otras exposiciones altas donde se desea durabilidad.

35 La Figura 1 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de esta invención, en el que al menos un(os) recubrimiento(s) protector(es) o capa 3 que incluyen carbono tipo diamante (DLC) se proporciona sobre el sustrato 1. El artículo recubierto tiene un exterior o una superficie exterior 9. El sustrato 1 puede ser de vidrio, plástico, cerámica, o similar. Capa o recubrimiento 3 incluye al menos un dopante inductor polar en la misma que hace que los enlaces en la capa que incluye DLC sean más polar, que a su vez provoca una mayor energía superficial y menor ángulo de contacto  $\theta$ . El(los) dopante(s) causa(n) más enlaces grafiticos o polares de tipo  $sp^2$  (por ejemplo, enlaces C- de tipo  $sp^2$ , enlaces C-N de tipo  $sp^2$  y/o enlaces C-B de tipo  $sp^2$ ) que se forman en la capa 3 de manera que la capa incluye tanto enlaces tipo  $sp^2$  y tipo  $sp^3$  (por ejemplo, C-C de tipo  $sp^3$ ). Cuando más enlaces en la capa 3 se vuelven polares, esto resulta en que el agua sea más atraída a la capa 3 ya que el agua es polar. Los enlaces C-C amorfos tetraédricos de tipo  $sp^3$  (ta-C) proporcionan la capa 3 con características de dureza aceptable y/o de resistencia al arañado, mientras que los enlaces dopantes C y C-C del tipo  $sp^2$  mejoran la hidrofilia de la capa. Preferiblemente, una porción sustancial del carbono en la capa 3 está en forma amorfa o desordenada (en oposición a la forma cristalina, por ejemplo).

50 Los puntos en capa/recubrimiento 3 en la Figura 1 ilustran el dopante, que se muestra como siendo distribuido de manera relativamente regular o uniformemente por todo el espesor de la capa 3. Como se desprende de lo anterior, los dopantes de ejemplo inductores polares incluyen, pero no se limitan a, nitrógeno (N), boro (B), fósforo (P), As, S, Sb, Ga, In, y similares. Los dopantes tales como N y B pueden ser utilizados en combinación para dopar la capa 3 que incluye DLC en ciertas formas de realización a fin de mejorar la hidrofilia de la capa. Capa 3 funciona en una forma hidrófila (es decir, que se caracteriza por ángulos de contacto  $\theta$  bajos y/o altas energías de superficie) con el fin de reducir la ocurrencia de la condensación en forma de gotas sobre el artículo recubierto. Características hidrófilas pueden ser ventajoso en contornos tales como superficies de espejos de baño, superficies interiores de parabrisas de automóviles o ventanas, y similares.

60 En ciertas realizaciones, la capa hidrófila 3 puede ser de aproximadamente 50 a 1.000 angstroms de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 50 a 200 angstroms de espesor. En una realización de ejemplo, la capa 3 puede ser de aproximadamente 100 Angstroms de espesor. Además, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la capa 3 tiene una dureza media de por lo menos aproximadamente 10 GPa, más preferiblemente de al menos aproximadamente 20 GPa, incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente 50 GPa, y lo más preferiblemente de alrededor de 50 a 600 GPa. En ciertas realizaciones, la capa 3 puede tener una dureza media de

aproximadamente 75 GPa. Capa 3 tiene preferiblemente una buena resistencia a la abrasión, un coeficiente de fricción de aproximadamente 0,05 a 0,20 (por ejemplo, 0,15), y una rugosidad superficial media de no más de aproximadamente 0,3 nm. Debido a la presencia tanto de enlaces de tipo  $sp^2$  como de tipo  $sp^3$  en la capa 3, la capa tiene preferiblemente una densidad de al menos aproximadamente 2,4 gramos/cm<sup>2</sup> (Más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a 3,0 gramos/cm<sup>2</sup>). La capa 3 es preferiblemente resistente a la corrosión, incluso en el contexto de humedad y/o calor significativo. Capa 3 también puede ser inerte a ácidos, álcalis, disolventes, sales, y/o agua en ciertas realizaciones de esta invención. Por lo tanto, la capa 3 puede actuar como una barrera a los ataques químicos sobre el sustrato subyacente 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio de sosa-cal-sílice).

La capa hidrófila 3 tiene una superficie expuesta al aire o la atmósfera. Capa 3, debido a que se ha dopado para que sea más hidrófilo, tiene un ángulo de contacto  $\theta$  mucho menor con una gota sésil de agua de lo que lo haría sin dopaje. En ciertas realizaciones de esta invención, la capa 3 tiene un ángulo de contacto  $\theta$  inicial con una gota sésil de agua de no más de aproximadamente 10 grados, más preferiblemente de no más de aproximadamente 8 grados, incluso más preferiblemente de no más de aproximadamente 6 grados, y lo más preferiblemente no mayor de aproximadamente 4 grados. En ciertas realizaciones, el ángulo de contacto puede ser tan bajo como de 1 a 3 grados.

En ciertas realizaciones, es deseable recocer o doblar térmicamente un sustrato de vidrio después de que ha sido recubierto (por ejemplo, en las aplicaciones de parabrisas de automóvil). Debido a sus características únicas descritas en la presente memoria, la capa 3 es capaz de soportar altas temperaturas sin quemar o descomponerse. Por ejemplo, la capa 3 en ciertas realizaciones es capaz de soportar temperaturas de 600 grados C y 700 grados C, en ciertas realizaciones preferidas) sin quemar. Así, por ejemplo, un parabrisas que incluye un sustrato de vidrio 1 recubierto con una capa hidrófila 3 es capaz de ser calentado y doblado a una forma deseada después de que el proceso de recubrimiento se ha ya completado.

En ciertas realizaciones de esta invención, la cantidad de material de dopante inductor polar (uno o varios dopantes) en la capa hidrófila 3 es de aproximadamente 1 a 10%, en porcentaje atómico, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 5%, y más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4%. En ciertas realizaciones, dopante(s) inductor(es) polar(es) en la capa 3 puede(n) representar aproximadamente el 3 a 4% (atómico) de los átomos en la capa 3. El resto puede ser C y/o H en ciertas realizaciones. En ciertos casos, se ha encontrado que el aumento del porcentaje de dopante por exceso puede disminuir las propiedades de tipo diamante de la capa 3, haciendo la capa demasiado grafitico para aplicaciones prácticas en ciertas circunstancias (por ejemplo, la más grafitico el recubrimiento el más oscuro y menos transmisoro/transparente se vuelve). Puesto que la capa 3 que incluye DLC sólo es dopado con cantidades bajas de dopante(s) inductor(es) polar(es), tales como B y/o N, gran parte de la naturaleza de tipo diamante de la unión en la capa 3 se conserva. Otros tipos de dopante (por ejemplo, H no es un dopante inductor polar) puede o no puede ser proporcionado en la capa 3 en ciertas realizaciones.

Tres preparaciones de ejemplo de la capa hidrófila 3 se exponen a continuación en la Tabla nº 1, estas preparaciones de ejemplo siendo aplicables a cualquier realización en la presente memoria, incluyendo cualquiera de las realizaciones de las figuras 1 a 3.

CUADRO nº 1

% nº atómico de C	% Atómico de N	% Atómico de B	Componente Polar	% Atómico de H
89	2,0	1,0	-	8
75	0	5,0	-	20,0
68	0	8	-	24,0

Capas o películas 3 dopados independientemente con N o B se han encontrado para ser hidrófilas. Sin embargo, también se ha encontrado que las propiedades hidrófilas adicionales sorprendentes, pueden producirse cuando se utiliza una mezcla de dopantes (por ejemplo, N y B) para dopar la capa 3 que incluye DLC. En ciertas realizaciones, la relación de N a B puede ser aproximadamente de 2:1 (N:B).

Las características ópticas de la capa 3, tales como índices de refracción  $n$  &  $k$ , y banda prohibida óptica Tanc, pueden ser adaptados/ajustados cambiando la concentración o porcentaje de dopantes (por ejemplo, N y/o B) en la capa/película. La banda prohibida óptica se puede variar entre 1,75 y 3,2 eV en ciertas realizaciones. El índice de refracción "n" a 550 nm se puede variar entre, por ejemplo, 1,6 y 2,3, mientras que el índice de refracción "k" a 550 nm se puede variar entre, por ejemplo, 0,01 y 0,1 en determinadas realizaciones (permitividad en 4,7 GHz). En ciertas realizaciones, una banda prohibida elevada (por ejemplo, por encima de 3 eV) y/o un coeficiente de absorción superior a aproximadamente  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  implica que tales películas/capas 3 son absorbentes de rayos ultravioleta (UV). Energía de enlace fuerte implica también una fuerte resistencia radiación UV. En ciertas realizaciones, la transmisión UV de capa 3 a 350 nm no es mayor que aproximadamente el 40% (preferiblemente no mayor que aproximadamente el 35%).

En la realización Figura 1, el(los) dopante(s) se pueden distribuir de una manera bastante uniforme en todo el espesor de la capa 3, tal como se ilustra. Por ejemplo, el gas que incluye dopante puede ser proporcionado en un aparato de deposición de iones a lo largo de todo el curso del proceso de deposición de capa 3.

En la realización Figura 2, el(los) dopante(s) no es/son distribuido(s) uniformemente a través de todo el espesor de la capa hidrófila 3. En su lugar, una parte más significativa de dopante(s) se proporciona cerca de la superficie exterior de la capa 3 que cerca de la interfaz entre la capa 3 y el sustrato 1, como se muestra en la Figura 2. La presencia del(de los) dopante(s) en o cerca de la superficie exterior de la capa 3 permite a los enlaces cerca de la superficie de la capa a ser más grafitico. Por lo tanto, la capa 3 tiene todavía las propiedades hidrófilas descritas en la presente memoria (por ejemplo, bajo(s) ángulo(s) de contacto). Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la porción más exterior de 10 angstrom (Å) de espesor (o porción de 10 nm de espesor en otras realizaciones) de la capa 3 puede incluir al menos aproximadamente el 3% de átomos dopantes (por ejemplo, N, B, P, As, Sb, Ga y/o In), más preferiblemente al menos aproximadamente el 5%, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 7%. La previsión de estos átomos dopantes inductores polares cerca de la superficie del recubrimiento resulta en una superficie de recubrimiento más polar. El resto de la capa 3 (es decir, el centro de la capa 3 y/o la porción de la capa 3 adyacente al sustrato o alguna capa intermedia) puede ser de o incluir DLC no dopado en ciertas realizaciones, o, alternativamente, puede ser de o incluir DLC dopado con Si, O, o H. Esto permite que muchos de los enlaces grafiticos de tipo  $sp^2$  que se encuentran en o cerca de la superficie exterior de la capa 3. Demasiados enlaces de tipo  $sp^2$  en la capa 3 puede reducir indeseablemente sus características de transparencia o de transmisión, por lo que en algunas realizaciones, puede ser deseable reducir al mínimo la presencia de enlaces de tipo  $sp^2$  en lugares distintos de en o cerca de la superficie exterior donde se necesitan para reducir el ángulo de contacto  $\theta$  de la capa 3.

En una realización de ejemplo de la presente invención (véase la preparación de ejemplo que se enumera como décima indicada anteriormente en la Tabla nº 1), donde el C está dopado con N y H, se ha encontrado que la disposición de la N causa la formación grupos funcionales de amina ( $NH_2$ ) en o cerca de la superficie de capa 3. En tales grupos amina, por ejemplo, uno de los enlaces N es con un C ( $sp^2$ ) mientras que los otros dos enlaces N son con H. Estos grupos amina mejoran la naturaleza hidrófila de la capa 3 y por lo tanto del artículo recubierto. En realizaciones ejemplo que incluyen amina, la capa puede incluir de aproximadamente 60 a 84% de C, desde aproximadamente 1 hasta 12% B, y desde aproximadamente el 4 a 39% de H (atómica), y más preferiblemente de aproximadamente 65 a 75% de C, desde aproximadamente 5 a 10% de B, y desde aproximadamente 15 a 30% de H.

La Figura 3 ilustra que en ciertas realizaciones de esta invención, al menos una capa intermedia 2 puede estar provista entre el sustrato 1 y la uno o más capa(s) hidrófila(s) 3. Así, tanto la(s) capa(s) 3 y capa(s) 2 se depositan sobre, y se proporcionan sobre, el sustrato 1 en esta realización. Cualquier capa deseada puede ser utilizada como una capa intermedia 2. Por ejemplo, la capa intermedia 2 puede incluir un sistema de capas de baja E, otra capa que incluye DLC, una capa de óxido de silicio, una capa de nitruro de silicio, y/o una capa de óxido de titanio en determinadas realizaciones de la presente invención. El término "sobre" (con respecto a una capa que está "sobre" un sustrato u otra capa) en la presente memoria significa apoyado por, independientemente de si o no otra(s) capa(s) se proporciona(n) entre las mismas. Así, por ejemplo, la capa 3 que incluye DLC puede proporcionarse directamente sobre el sustrato 1 como se muestra en las Figs. 1 a 2, o se puede proporcionar sobre el sustrato 1 con una(s) capa(s) de baja E o de otra(s) entre las mismas, como se muestra en la figura 3. Ejemplos de sistemas de capa (en su totalidad o cualquier parte de estos recubrimientos) que se pueden utilizar como recubrimiento(s) 2 de baja E o de otro(s) sobre el sustrato 1 entre la capa 3 y el sustrato se muestran y/o describen en cualquiera de las Patentes US nºs 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 un 4.960.645.

En ciertas realizaciones, en al menos una porción de la capa 3 que incluye DLC no más de aproximadamente el 70% de los enlaces en la capa son de tipo  $sp^3$ , y más preferiblemente no más de aproximadamente el 60% de los enlaces en la capa son de tipo  $sp^3$ , de manera que esta porción de la capa puede alcanzar características hidrófilas. En ciertas realizaciones preferidas, no más de aproximadamente el 50% de los enlaces en la capa 3 son de tipo  $sp^3$  (por ejemplo, enlaces C-C de tipo  $sp^3$ ), o en otras realizaciones este puede ser el caso sólo cerca del exterior o de la superficie exterior de la capa 3. Una parte sustancial del resto de los enlaces son grafitico o de tipo  $sp^2$ . Los enlaces de la capa pueden incluir, por ejemplo, enlaces de carbono-carbono (C-C), enlaces de carbono-nitrógeno (C-N), enlaces de boro-carbono (C-B), y/o enlaces de carbono-hidrógeno (C-H). Los enlaces de tipo  $sp^3$  (por ejemplo, enlaces C-C) funcionan para aumentar la dureza y resistencia al rayado del recubrimiento, mientras que los enlaces grafiticos de tipo  $sp^2$  (por ejemplo, enlaces C-C, C-N y/o C-B) causan que el recubrimiento sea más hidrófila y tienen un ángulo de contacto inferior. Se ha encontrado que diferentes técnicas se pueden utilizar para aumentar el número de enlaces grafiticos de tipo  $sp^2$ , incluyendo pero no limitado a: a) el dopaje como se analiza aquí, b) calentar el sustrato subyacente durante el proceso de deposición de la capa 3, y/o c) la utilización de una mayor energía de iones eV de energía durante el proceso de deposición de la capa 3 (por ejemplo, de aproximadamente 200 a 600 eV, más preferiblemente de aproximadamente 375 a 425 eV). También, los grupos funcionales de amina analizados anteriormente, también pueden funcionar para mejorar la naturaleza hidrófila del artículo. Una mayor energía eV utilizada durante el proceso de deposición de iones de la capa 3 resulta en menos enlaces de tipo  $sp^3$  y en más

enlaces de tipo  $sp^2$ . Técnicas b) y/o c) se pueden usar en combinación con el dopaje en la presente memoria para obtener características hidrófilas.

5 En ciertas realizaciones, la capa 3 que incluye DLC y/o el sistema de recubrimiento sobre el sustrato 1 es/son al menos aproximadamente el 75% transparente a o transmisor de los rayos de luz visible, preferiblemente al menos aproximadamente el 85%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 95%.

10 Cuando el sustrato 1 es de vidrio, el vidrio puede ser de aproximadamente de 1,5 a 5,0 mm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 2,3 a 4,8 mm de grosor, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3,7 a 4,8 mm de espesor. Vidrio convencional de sosa y cal sílice se puede usar como sustrato 1 en determinadas realizaciones, tal vidrio siendo comercialmente disponible de Guardian Industries Corp., Auburn Hills, Michigan. En ciertas otras realizaciones de la presente invención, el sustrato 1 puede ser de vidrio de borosilicato, o de plástico sustancialmente transparente. En otras realizaciones adicionales, una ventana de automóvil (por ejemplo, parabrisas, luneta posterior, o la ventana lateral), incluyendo cualquiera de los sustratos de vidrio anteriores  
15 laminado a un sustrato de plástico puede combinarse para formar sustrato 1, con un sistema de recubrimiento de cualquiera de las figuras 1 a 3 proporcionado sobre una superficie de un sustrato para formar la ventana. En otras realizaciones, el sustrato 1 puede incluir hojas de vidrio primera y segunda de cualquiera de los materiales de vidrio anteriormente mencionados laminados entre sí, para su uso en la ventana (por ejemplo, parabrisas de automóvil, ventanas residenciales, ventana arquitectónica comercial, ventana lateral del automóvil, ventana de vacío IG, luneta posterior o ventana trasera del automóvil, etc) y / u otros entornos.

20 Cuando el sustrato 1 de cualquiera de los materiales mencionados anteriormente se recubre con por lo menos la capa 3 que incluye DLC según cualquiera de las Realizaciones Figs. 1 a 3, el artículo recubierto resultante tiene las siguientes características en ciertas realizaciones: transmitancia visible (III. A) mayor que aproximadamente el 60% (preferiblemente más de aproximadamente el 70%, y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente el 80%), transmitancia UV (ultravioleta) de menos de aproximadamente el 38%, transmitancia solar total menor que aproximadamente el 45%, y transmitancia FR (infrarrojos) de menos de aproximadamente el 35% (preferiblemente menos de aproximadamente el 25%, y más preferiblemente menos de aproximadamente el 21%). Técnicas de medición de transmitancia visible, " solar total ", UV, IR y se establecen en la Patente US nº 5.800.933.

25 Comportamiento hidrófilo de recubrimiento/capa 3 en cualquiera de las realizaciones anteriores es una función del ángulo de contacto  $\theta$ , la energía superficial  $\gamma$ , y/o humectabilidad o energía de adhesión  $W$ . La energía de superficie  $\gamma$  de la capa 3 puede calcularse midiendo su ángulo de contacto  $\theta$ . Los ejemplos de los ángulos de contacto  $\theta$  se ilustran en las Figs. 4 a 6. Un sistema de recubrimiento o capa hidrófila 3 de acuerdo con una realización de esta invención está sobre el sustrato de la figura 6, mientras que ningún recubrimiento de cualquier tipo es sobre el sustrato de la figura 4 y un recubrimiento hidrófobo está sobre el sustrato de la Figura 5. Ningunos recubrimientos se ilustran en las figuras 5 a 6 a efectos de simplicidad. Para medir el ángulo de contacto en una realización, una gota sésil 31 de un líquido tal como agua se coloca sobre el sustrato como se muestra en las Figs. 4 a 6. Un ángulo de contacto  $\theta$  entre la gota 31 y el artículo subyacente aparece, que define un ángulo  $\theta$  en función de la tensión interfacial entre las tres fases en el punto de contacto. El ángulo de contacto es mayor en la figura 5 que en la figura 4, debido a que la capa de recubrimiento sobre el sustrato en la Figura 5 es hidrófobo (es decir, da como resultado un ángulo de contacto más alto). Sin embargo, debido a esta invención, el ángulo de contacto  $\theta$  en la Figura 6 es mucho menor que en cualquiera de las figuras 4 a 5.

35 Generalmente, la energía superficial  $\gamma_c$  de una capa 3 o cualquier otro artículo/capa se puede determinar mediante la adición de un componente polar y dispersivo, como sigue:  $\gamma_c = \gamma_{CP} + \gamma_{CD}$ , donde  $\gamma_{CP}$  es el componente polar del recubrimiento/capa y  $\gamma_{CD}$  el componente dispersivo del recubrimiento/capa. El componente polar de la energía superficial representa las interacciones de la superficie basadas principalmente en dipolos, mientras que el componente dispersivo representa, por ejemplo, fuerzas de van der Waals, basadas en interacciones electrónicas.  
40 En general, cuanto mayor es la energía superficial  $\gamma_c$  de capa 3, lo más hidrófilo es la capa (y artículo recubierto) y lo menor es el ángulo de contacto  $\theta$ .

45 Energía de adhesión (o humectabilidad)  $W$  se puede entender como una interacción entre fuerzas polares con polares y fuerzas dispersivas con dispersivas, entre la superficie exterior 9 del artículo recubierto y un líquido sobre el mismo tal como agua.  $\gamma^P$  es el producto de los aspectos polares de la tensión líquida y la tensión de artículo; mientras  $\gamma^D$  es el producto de las fuerzas dispersivas de la tensión líquida y la tensión de artículo. En otras palabras,  $\gamma^P = \gamma_{LP} * \gamma_{CP}$ ;  $\gamma^D = \gamma_{LD} * \gamma_{CD}$ ; donde  $\gamma_{LP}$  es el aspecto polar del líquido (por ejemplo agua),  $\gamma_{CP}$  es el aspecto polar del recubrimiento/capa 3;  $\gamma_{LD}$  es el aspecto dispersivo del líquido (por ejemplo agua), y  $\gamma_{CD}$  es el aspecto dispersivo de recubrimiento/capa 3. Se observa que la energía de adhesión (o energía interactiva efectiva)  $W$ , utilizando la ecuación de Fowkes extendida, se puede determinar por:

$$W = [\gamma_{LP} * \gamma_{CP}]^{1/2} + [\gamma_{LD} * \gamma_{CD}]^{1/2} = \gamma_1 (1 + \cos\theta),$$

50 donde  $\gamma_1$  es tensión líquida y  $\theta$  es el ángulo de contacto.  $W$  de dos materiales (por ejemplo, capa 3 y agua sobre la misma) es una medida de la humectabilidad indicativa de cómo hidrófila la capa o el artículo recubierto es.

5 Cuando se analiza el grado de hidrofiliidad de capa 3 o un artículo recubierto en la presente memoria con respecto al agua, se observa que para el agua  $\gamma_{LP}$  es de 51 mN/m y  $\gamma_{LD}$  es de 22 mN/m. En ciertas realizaciones de esta invención, el aspecto polar  $\gamma_{CP}$  de la energía superficial de la capa 3 es al menos aproximadamente 5, y más preferiblemente al menos aproximadamente 7, y más preferiblemente de aproximadamente 7-10 (variable o ajustable entre 5 y 15 en determinadas realizaciones) y el aspecto de dispersión  $\gamma_{CD}$  de la energía superficial de la capa 3 es de aproximadamente 16 a 22 mN/m (más preferiblemente de aproximadamente 18 a 20 mN/m).

10 Utilizando los números mencionados anteriormente, de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención, la energía superficial  $\gamma_C$  de capa 3 es al menos aproximadamente de 24 mN/m, más preferiblemente al menos aproximadamente de 26 mN/m, y más preferiblemente al menos aproximadamente de 28 mN/m, y la energía de adhesión  $W$  entre el agua y la capa 3 es al menos aproximadamente de 600 mN/m, más preferiblemente de alrededor de 700 a 1.300 mN/m, aún más preferiblemente de aproximadamente 750 a 950 mN/m, y más preferiblemente de aproximadamente 800 a 950 mN/m. Estos altos valores de energía de adhesión  $W$  y de energía superficial capa 3  $\gamma_C$ , y los ángulos iniciales bajos de contacto  $\theta$  alcanzable, ilustran la naturaleza hidrófila mejorada de los artículos recubiertos de acuerdo con diferentes realizaciones de la presente invención.

20 El ángulo de contacto inicial  $\theta$  de un sustrato de vidrio convencional 1 con la gota sésil de agua 31 sobre el mismo es típicamente de aproximadamente 22 a 24 grados, como se ilustra en la Figura 4 (aunque puede ser tan bajo como 18 grados en ciertos casos). Por lo tanto, los sustratos de vidrio convencionales no son tan hidrófilos como realizaciones de esta invención. Además, las capas 3 en la presente memoria proporcionan resistencia a los arañazos y/o una alta durabilidad. Una capa ta-C normal, no dopado, sobre un sustrato de vidrio no es tan hidrófilo como realizaciones de esta invención. Invenciones en la presente memoria permiten el ángulo de contacto de una capa 3 que incluye ta-C a reducirse para mejorar la hidrofiliidad de un artículo revestido, tal como se muestra por el bajo ángulo de contacto  $\theta$  en la Figura 6.

30 Otra ventaja asociada con ciertas capas 3 de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención es que la capa 3 puede volverse eléctricamente conductora con el fin de reducir la posibilidad de una acumulación de electricidad estática. Esta reducción de la resistividad se cree que es debido al dopaje descrito en la presente memoria. Por ejemplo, antes del dopaje la resistividad de una capa de ta-C puede ser, por ejemplo de,  $10^8$  ohms/cm, mientras que después del dopaje la resistividad puede caer a, por ejemplo, menos de aproximadamente 500 ohms/cm, más preferiblemente menos de aproximadamente 100 ohms/cm, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 50 ohms/cm.

35 Capa 3 puede tener una constante dieléctrica de aproximadamente 8 a 12 a 10 kHz, preferiblemente aproximadamente 10, y puede tener una constante dieléctrica de aproximadamente 2 a 6 a 100 MHz, preferiblemente de aproximadamente 4. En ciertas realizaciones, la capa 3 puede tener una fuerza de ruptura eléctrica ( $V\text{ cm}^{-1}$ ) de alrededor de  $10^6$ . En cuanto a las propiedades térmicas, la capa 3 puede tener un coeficiente térmico de expansión de alrededor de  $9 \times 10^{-6}/C$ , y una conductividad térmica de aproximadamente 0,1 Wcm K.

40 Las figuras 7 a 8 ilustran un ejemplo de fuente de haz de iones lineal o directa 25 que se puede utilizar para depositar la(s) capa(s) 3, limpiar un sustrato 1, o tratar por plasma de superficie una capa que incluye DLC para añadir átomos dopantes a la misma de acuerdo con diferentes realizaciones de esta invención. La fuente de haz de iones 25 incluye entrada de gas/potencia 26, ánodo en forma de pista de carreras 27, porción de imán de cátodo 28 tierra, polos de imán 29, y aisladores 30. Una fuente de alimentación DC de 3kV puede ser utilizado para la fuente 25 en algunas realizaciones. Deposición de iones de fuente lineal permite la deposición sustancialmente uniforme de la capa 3 que incluye DLC en cuanto a espesor y la estequiometría.

50 Fuente de haz de iones 25 se basa en un conocido diseño de fuente de iones sin rejilla. La fuente lineal está compuesta por una carcasa lineal (que es el cátodo y conectada a tierra) en el interior del cual se encuentra un ánodo concéntrico (que está a un potencial positivo). Esta geometría de cátodo-ánodo y campo magnético 33 da lugar a una condición de deriva estrecha. La configuración del campo magnético adicional da lugar a una capa anódica que permite a la fuente de haz de iones lineal a trabajar en ausencia de cualquier emisor de electrones. La fuente de iones de la capa anódica también puede funcionar en un modo reactivo (por ejemplo, con oxígeno y/o nitrógeno). La fuente incluye una caja metálica con una hendidura en forma de una pista de carreras como se muestra en las Figuras 7 a 8. El alojamiento hueco está a potencial de tierra. El electrodo anódico está situado dentro del cuerpo catódico (aunque eléctricamente aislado) y está posicionado justo debajo de la hendidura. El ánodo puede conectarse a un potencial positivo de hasta 3.000 voltios. Ambos electrodos pueden estar refrigerados por agua en ciertas realizaciones.

60 Gases de material de alimentación se alimentan a través de la cavidad 41 entre el ánodo y el cátodo. La fuente de iones lineal también contiene un sistema de laberinto que distribuye el gas precursor de manera uniforme a lo largo de su longitud y que permite que se expanda supersónicamente entre el espacio de ánodo-cátodo internamente. La energía eléctrica rompe el gas para producir un plasma dentro de la fuente. Los iones son expulsados hacia fuera y dirigida hacia el sustrato 1 sobre el cual la(s) capa(s) 3 se deba crecer. El haz de iones que emana de la hendidura



es aproximadamente uniforme en la dirección longitudinal y tiene un perfil Gaussiano en la dirección transversal. Iones 34 de ejemplo se muestran en la Figura 7. Una fuente lineal tan larga como 0,5 a 3 metros puede ser hecha y utilizada, aunque las fuentes de diferentes longitudes se prevén en diferentes realizaciones de la presente invención. Capa de electrones 35 se muestra en la Figura 7 y completa el circuito permitiendo así que la fuente de haz de iones funcione correctamente.

Los ejemplos de procedimientos de deposición de una capa hidrófila 3 que incluye DLC sobre la parte superior de y sobre un sustrato 1 (el sustrato puede tener otra(s) capa(s) (por ejemplo, capa 2) ya proporcionada sobre el mismo) se describirá ahora. Estos procedimientos son a título de ejemplo solamente y no se pretende que sean limitantes. Las energías utilizadas durante el proceso de deposición de capa 3 y/o la direccionalidad proporcionada por las técnicas de deposición de haz de iones habilita la capa 3 a ser bastante depositado uniformemente sobre todos los aspectos de la estructura subyacente.

Antes de que la capa 3 se forma sobre el sustrato 1, la superficie superior del sustrato 1 se puede limpiar por medio de una primera fuente de iones de haz lineal o directa. Por ejemplo, una descarga luminiscente en una atmósfera de argón (Ar) de gas o mezclas de Ar/O<sub>2</sub> (alternativamente plasma de CF<sub>4</sub>) puede ser utilizada por la fuente para eliminar las impurezas en la superficie del sustrato. Preferiblemente, no hay oxígeno o fluorocarbonos se usan ya que en la siguiente etapa el dopaje con átomos de N y/o B tiene lugar. Tales interacciones son físico-químicos en la naturaleza. La densidad de potencia puede ser, por ejemplo, 1 Watt/cm<sup>2</sup>. El sustrato 1 también se puede limpiar mediante, por ejemplo, limpieza por bombardeo iónico el sustrato antes de la deposición real de la capa 3. Mientras que la limpieza se puede llevar a cabo en algunas realizaciones, no necesita ser llevada a cabo en otras realizaciones de la presente invención.

Entonces, el proceso de deposición para la capa 3 que incluye DLC sobre el sustrato 1 puede llevarse a cabo utilizando la fuente de haz de iones lineal y la técnica de deposición correspondiente como se ilustra en las Figs. 7 a 8 (por ejemplo, véase haz de iones lineal 25). La fuente de haz de iones 25 (que puede ser la misma o una fuente diferente de la fuente de haz de iones de limpieza) funciona para depositar una capa 3 que incluye ta-C (hidrogenado en determinadas realizaciones) sobre el sustrato 1, junto con agentes de dopado (por ejemplo, N y/o B) en la misma. Ejemplos de gases de material de alimentación que pueden ser usados incluyen gas nitrógeno, gas diborano, y/o gas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Alternativamente, la capa 3 se puede depositar utilizando un aparato haz de iones arco vacío catódico filtrado (FCVA-IB) como se describe en "Tetrahedral Amorphous Carbon Deposition, Characterisation and Electronic Properties", Por Veerasamy, Cambridge 1994.

Este proceso de deposición se puede lograr justamente después de una limpieza de plasma del sustrato 1 utilizando la misma cámara de deposición, u otra cámara. En tales técnicas, una descarga de arco catódico de una diana de carbono ultrapuro se puede desencadenar en un vacío base de, por ejemplo,  $8 \cdot 10^{-9}$  bar ( $< 10^{-6}$  Torr.), Una diana que consiste esencialmente en carbono Hoescht puede ser mecanizada en un electrodo cilíndrico alrededor de 90 mm de diámetro y de profundidad de unos 50 mm. Condiciones de descarga de arco pueden ser, por ejemplo, 70 A y 17 V. La presión durante el proceso de arco catódico puede estar en el intervalo de un décimo de un mTorr. Uno, dos, o más de gas(es) dopante(s) puede(n) ser simultáneamente introducido en la región de doblado toroidal. Los gases de ejemplo pueden ser diborano (incluyendo un dopante B) y nitrógeno. Los flujos de gas pueden ser controlados por dos controladores de flujo de masa en serie con una válvula de aguja. El gas diborano puede ser independientemente flujo a través de un controlador. La potencia es acoplada por las colisiones de plasma para el gas dopante de diborano y la mezcla de nitrógeno que puede ser introducido a través de un controlador de flujo de masa en la curva del filtro magnético. Un ejemplo de un campo magnético toroidal puede ser de 100 mTesla. Los iones de carbono y electrones energéticos de alta energía junto con la radiación UV producida por el arco disocia(n) de la mezcla de gases en los iones energéticos extremadamente reactivos. En general, solamente las especies ionizadas (por ejemplo, C, N, y B) están obligadas a seguir el campo magnético toroidal en el filtro mientras que las macropartículas neutrales y se filtran. El flujo de átomos ionizados es/son transportados a la superficie de crecimiento en el sustrato 1 de modo que la capa 3 se forma. La energía de los iones puede variar independientemente por una rejilla que tiene un potencial negativo o sesgo de RF en el sustrato para ajustar las propiedades físicas de la capa 3. El intervalo de tensión de polarización de propia es, por ejemplo, -1,000 a +1.000 V. En ciertas realizaciones, una ventana de 120 a 200 V por especies de iones puede ser utilizada. Presiones parciales utilizados durante la deposición puede ser, por ejemplo, de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  bar ( $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  Torr). Parámetros de ejemplo que pueden ser utilizados en un proceso de deposición son: presión de base de  $10^{-9}$  ( $10^{-6}$ ) N<sub>2</sub> gas 0 a 5 sccm, B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas 0 a 2 sccm, una temperatura ambiente para sustrato 1, y una potencia de arco de 1.000 W. En tal forma, la capa 3 que incluye DLC amorfo dopada con B y/o N puede estar formada sobre el sustrato 1.

La naturaleza hidrófila de la capa 3 puede aumentar en ciertas realizaciones mediante el uso de un tratamiento de plasma o procedimiento de injerto que añade ciertos grupos funcionales polares en la superficie de la capa 3, la alteración de la reactividad química en la superficie mientras que las propiedades macroscópicas de la capa permanecen sustancialmente sin afectar. En tales realizaciones, un plasma de gas de nitrógeno (N<sub>2</sub>) puede ser utilizado a una presión de alrededor de 1 mT para mejorar la naturaleza hidrófila.

5 En un caso, películas de ta-C que tienen espesores de 10 a 50 nm fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo con una matriz plana interdigitado de electrodos de 20 micras de Ni. Estos electrodos se prepararon mediante técnicas convencionales de litográficas. La influencia de las moléculas adsorbidas sobre las propiedades eléctricas de las películas de ta-C dopado se estudiaron a continuación, utilizando las características de I-C-V. Fuerte sensibilidad de las características de I-C-V se encontraron en presencia de agua y alcohol. La alta sensibilidad de la capacitancia en la concentración de vapor de agua, así como la respuesta rápida de las moléculas de agua sugiere un alto componente polar de los enlaces de superficie. Una capa 3 de ta-C:N:B también tiene una alta densidad como se evidencia por su alto pico de plasmón en alrededor de 32,9 eV.

10 Para hidrogenar la capa 3, por ejemplo, un gas dopante se puede producir por borboteo de un gas portador (por ejemplo,  $C_2H_2$ ) a través del monómero precursor (por ejemplo, TMS o 3MS) mantenida alrededor de 70 grados C (muy por debajo del punto de inflamación). El gas acetileno como materia prima ( $C_2H_2$ ) es utilizado en ciertas realizaciones para prevenir o minimizar/reducir la polimerización y para obtener una energía adecuada para permitir que el carbono y/o iones de hidrógeno penetre en el artículo y subimplanten en el mismo, haciendo así que la capa 3 crezca. Otros gases adecuados, incluidos los gases polares inductores de dopantes, también se pueden usar en la fuente para crear los iones 34.

20 Como se mencionó anteriormente, además de dopaje, se ha encontrado que la capa 3 puede ser más hidrófilas en la naturaleza como una función de la forma de como se deposita sobre el sustrato 1. La temperatura del sustrato 1 puede elevarse durante el proceso de deposición (por ejemplo, a aproximadamente 100 a 300 grados C). Una manera alternativa en la que para hacer la capa más hidrófilo es aumentar la energía de iones utilizada durante el proceso de deposición, por ejemplo, a aproximadamente de 200 a 500 eV, más preferentemente de aproximadamente 400 eV, con el fin de reducir el contenido de enlaces  $sp^3$  en la capa.

25 Mientras que las técnicas de deposición de haz de iones se prefieren en ciertas realizaciones, otros procedimientos de deposición también pueden ser utilizados en diferentes formas de realización. Por ejemplo, técnicas de haz de iones por arco en vacío catódico filtrado se puede utilizar para depositar la capa 3 como se analizó anteriormente. Además, las técnicas de pulverización catódica también se puedea utilizar para depositar la capa 3 sobre el sustrato 1 en otras realizaciones.

30 Ventajas de ciertas realizaciones de esta invención incluyen, por ejemplo, cualquier ventaja enumeradas anteriormente, la naturaleza hidrófila del artículo/capa, la capacidad de la capa 3 de resistir altas temperaturas sin combustión, la reducción de la resistencia con el fin de reducir la probabilidad de acumulación de electricidad estática, el hecho de que el proceso de deposición se puede llevar a cabo a baja(s) temperatura(s) tal(es) como temperatura ambiente, en ciertas realizaciones, las velocidades de deposición altas que pueden ser utilizados (por ejemplo, > 2 nm/s), el hecho de que el proceso de deposición es escalable a la deposición de gran superficie (por ejemplo, > 1 metro cuadrado), el alto poder de tirar del aparato de deposición en su capacidad de recubrimiento dentro de 5 a 8% en las superficies curvadas de un sustrato 1, la naturaleza lisa de la capa 3 ausente muchos si ningún poro, la capacidad de realizar un crecimiento de conformación de capa 3, la capacidad de utilizar la capa 3 en combinación con otras capas subyacentes, tales como capas de baja E o capas de nitruro de silicio o capas de óxido de silicio, y la capacidad de ajustar las propiedades de la capa variando la energía iónica y/o gases que se utilizan durante el proceso de deposición.

45 Una vez dada la divulgación anterior, muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para el experto en la técnica. Tales otras características, modificaciones y mejoras son, por lo tanto, consideradas como una parte de esta invención, cuyo alcance debe ser determinado por las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo de vidrio recubierto que comprende:  
 un sustrato de vidrio (1);  
 una capa hidrófila (3) incluyendo carbono tipo diamante (DLC) hidrogenado con enlaces carbono-carbono  $sp^3$  dispuestos en dicho sustrato de vidrio (1); y  
 en el que dicha capa hidrófila (3) incluye al menos un dopante, en el que dicho al menos un agente de dopado incluye al menos boro en el mismo para hacer la capa más polar para hacer que la capa tenga un ángulo de contacto inicial  $\theta$  con una gota de agua sobre la misma no más de aproximadamente 10 grados, y en el que dicho al menos un dopante está presente en dicha capa hidrófila en un porcentaje atómico de 1 a 10%.
 

5

10
2. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa hidrófila (3) incluye dicho al menos un agente de dopado en el mismo para provocar que la capa tenga un ángulo de contacto inicial  $\theta$  con una gota de agua sobre la misma de no más de aproximadamente 8 grados.
 

15
3. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 2, en el que dicha capa hidrófila (3) incluye dicho al menos un agente de dopado en el mismo para provocar que la capa tenga un ángulo de contacto inicial  $\theta$  con una gota de agua sobre la misma no mayor de aproximadamente 6 grados.
 

20
4. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 3, en el que dicha capa hidrófila (3) incluye dicho al menos un agente de dopado en el mismo para provocar que la capa tenga un ángulo de contacto inicial  $\theta$  con una gota sésil de agua sobre la misma no mayor de aproximadamente 6 grados.
 

25
5. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa (3) tiene una energía superficial  $\gamma_c$  de al menos aproximadamente 24 mN/m.
 

30
6. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa (3) tiene una energía superficial  $\gamma_c$  de al menos aproximadamente 26 mN/m.
 

35
7. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa (3) tiene una energía superficial  $\gamma_c$  de al menos aproximadamente 28 mN/m, y en el que el índice de refracción de al menos una porción de dicha capa es de aproximadamente 1,5 a 1,7, y en el que la capa tiene una humectabilidad W de al menos aproximadamente 700 mN/m.
 

40
8. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa (3) está en contacto directo con dicho sustrato de vidrio (1).
 

45
9. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un agente de dopado incluye adicionalmente nitrógeno para hacer la capa (3) más polar.
 

50
10. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 9, en el que dicho al menos un dopante de nitrógeno está presente en dicha capa hidrófila (3) en un porcentaje atómico no más de aproximadamente 10%.
 

55
11. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa hidrófila (3) tiene una dureza media de por lo menos aproximadamente 20 GPa, y en el que una porción más exterior de 10 Angstrom de espesor de la capa incluye de aproximadamente 0,50 a 10% de dicho al menos un dopante.
 

60
12. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un dopante está presente en dicha capa hidrófila (3) en un porcentaje atómico no más de aproximadamente 5%.
 

65
13. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo de vidrio recubierto comprende las siguientes características:
 

transmitancia visible (Iull. A):	> 60%
Transmitancia UV:	<38%
transmitancia IR:	<35%.
14. El artículo de vidrio recubierto de la reivindicación 1, en el que no más de aproximadamente 70% de los enlaces en la capa hidrófila (3) son enlaces  $sp^3$ , y en el que al menos aproximadamente el 20% de los enlaces en la capa son enlaces de tipo  $sp^2$ .
 

70

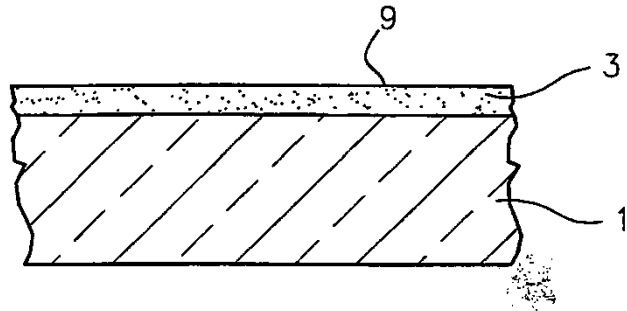


FIG. 1

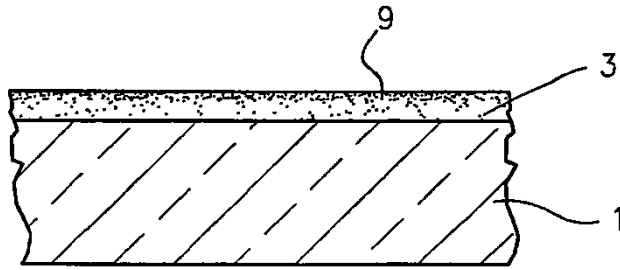


FIG. 2

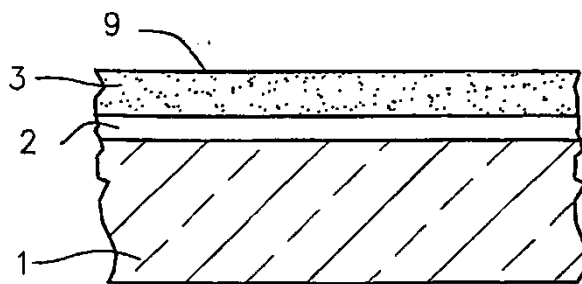


FIG. 3

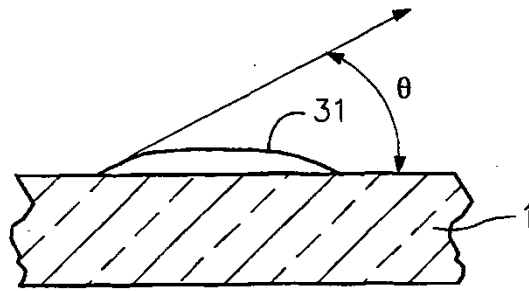


FIG. 4

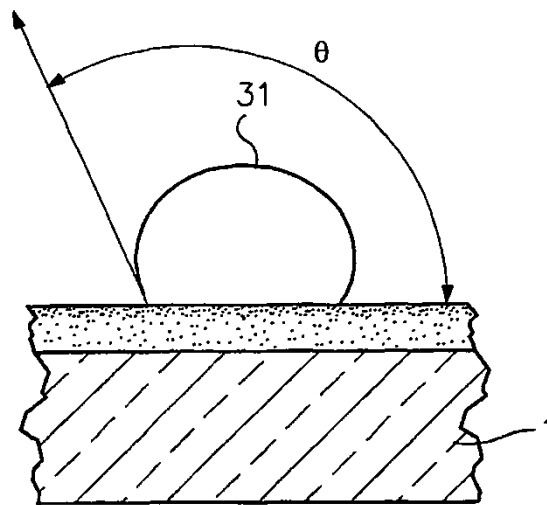


FIG. 5

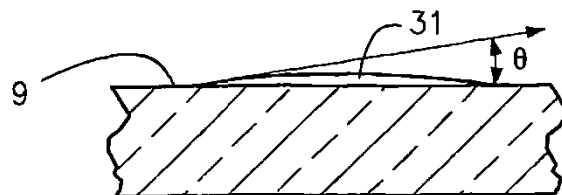


FIG. 6

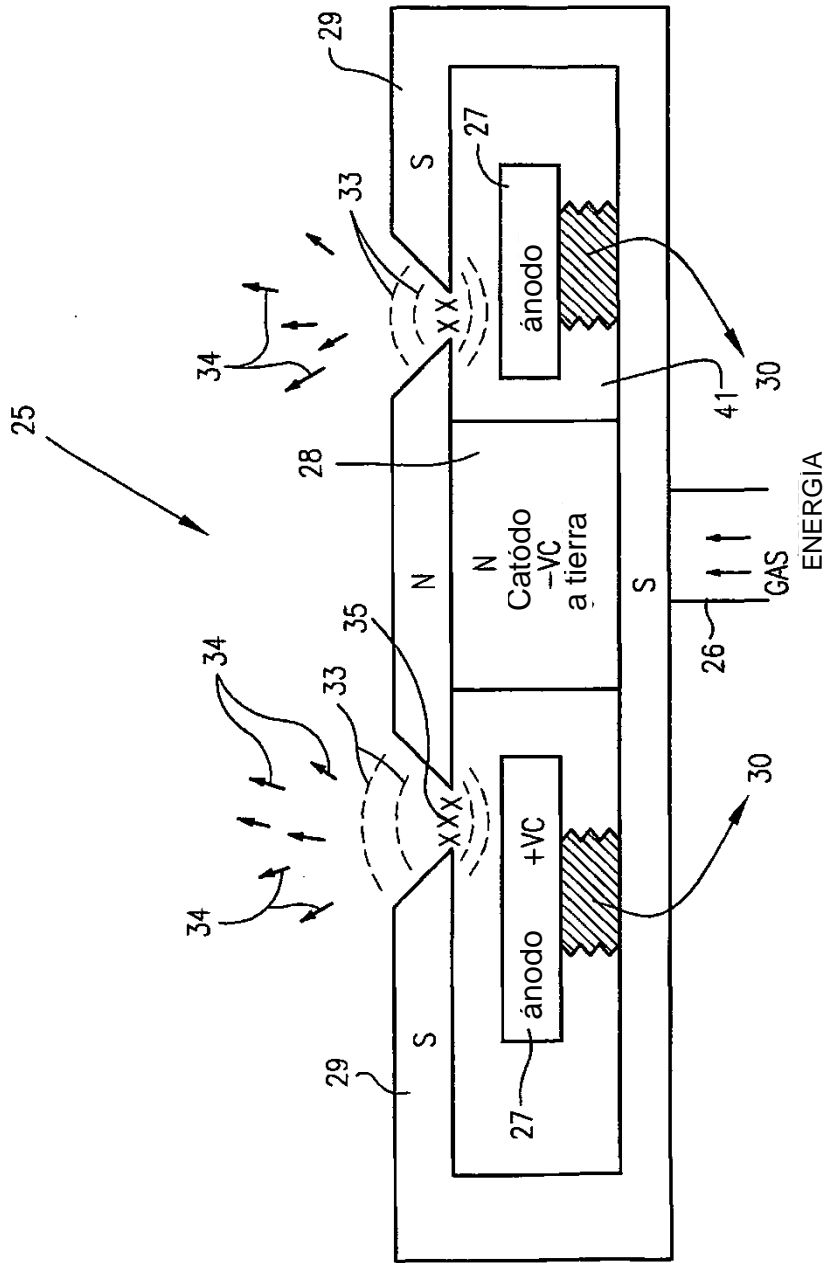


FIG. 7

