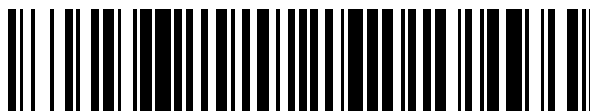


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 009**

51 Int. Cl.:

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 16/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2006 E 06749298 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 1899496**

54 Título: **DLC hidrófilo sobre sustrato con tratamiento de pirólisis de descarga de barrera**

30 Prioridad:

29.04.2005 US 117724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.10.2013

73 Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)
2300 HARMON ROAD
AUBURN HILLS, MICHIGAN 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

**BIENKIEWICZ, JOSEPH M.;
WEIDL, ROLAND;
GITTEr, UWE y
GRUENLER, BERND E.**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 426 009 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).

DLC HIDRÓFILO SOBRE SUSTRATO CON TRATAMIENTO DE PIRÓLISIS DE DESCARGA DE BARRERA**Descripción**

[0001] Ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención se refieren a un recubrimiento hidrófilo que incluye carbono tipo diamante (DLC, por sus siglas en inglés) proporcionado sobre (directa o indirectamente) un sustrato de vidrio, plástico, o similar, y un método de fabricación del mismo. Más particularmente, esta invención se refiere a un recubrimiento que incluye DLC que es tratado mediante descarga de barrera para hacer que el recubrimiento que incluye DLC se convierta en hidrófilo y/o para reducir su ángulo de contacto θ .

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Con frecuencia, es beneficioso proporcionar un recubrimiento hidrófilo (por ejemplo, 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 similar. Dichos recubrimientos pueden reducir la probabilidad de que las gotas de agua depositadas sobre el sustrato tomen forma(s) globular, permitiendo así una mejora de la visibilidad. En otras palabras, los recubrimientos hidrófilos funcionan para reducir la condensación en forma de gotas sobre superficies de sustrato (por ejemplo, sobre la superficie interior de un parabrisas o una ventana de automóvil, unidad de ventana de vidrio aislante, o similares). En esencia, un recubrimiento hidrófilo puede reducir la formación de muchas gotitas minúsculas de líquido que pueden dispersar la luz sobre una superficie (es decir, hacer la condensación sobre una superficie en forma de película a diferencia de en forma de gota).

[0003] Desafortunadamente, ciertos recubrimientos hidrófilos no son tan duraderos y/o duros como de lo contrario se desearía y, por lo tanto, no son eficientes desde un punto de vista práctico para aplicaciones tales como parabrisas de automóviles y/u otros tipos de ventanas o espejos.

[0004] La patente estadounidense N° 6.713.179, incorporada en este documento por referencia, revela una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC) que se trata con radiación ultravioleta (UV) con el fin de provocar su conversión en hidrófila (es decir, la exposición a la UV provoca la disminución del ángulo de contacto θ de la capa). Aunque este proceso de fabricación de una capa hidrófila que incluye DLC funciona bien, requiere mucho tiempo. El ejemplo de la patente estadounidense N° 6.713.179 expone que el DLC se trató con QUV durante 86 horas con el fin de hacer que el ángulo de contacto θ del DLC bajase de 73,47 grados a 19,12 grados (es decir, esa reducción del 74% del ángulo de contacto tardó 86 horas). Sería beneficioso si una capa que incluye DLC se pudiese convertir en hidrófila a través de un proceso que consuma menos tiempo.

[0005] El documento de patente estadounidense 2004/0067363 revela el tratamiento de DLC con un haz de iones y agua caliente con el fin de provocar la reducción del ángulo de contacto θ . En dichos sistemas, el tratamiento por haz de iones se realiza con frecuencia como el último paso de vacío en un dispositivo de recubrimiento o similar, y la posterior exposición a agua caliente se puede realizar en un baño de salida. Sin embargo, puesto que el espacio vacío es costoso y requiere mucho capital, sería beneficioso si un sistema para provocar la reducción del ángulo de contacto θ de DLC pudiese ser desarrollado el cual se pudiese llevar a cabo opcionalmente en una atmósfera ambiente donde no se requiere vacío.

[0006] El artículo científico "Investigation of passivation films for a-Si:H photoreceptors. Properties of

a-C films" de Tamahashi et al. revela el sometimiento de recubrimientos de carbono amorfo hidrogenado a un efecto corona para aumentar las propiedades hidrófilas de las capas. Sin embargo, el tiempo de efecto corona necesario para alcanzar grados sustanciales en el ángulo de contacto está en el intervalo de varias horas, lo que hace que este procedimiento sea difícil de implementar en la práctica.

[0007] Los documentos de la técnica anterior EP 0 785 475 A2 y US 5.965.629 revelan el uso de un tratamiento por haz de iones para alterar las propiedades de la superficie de ciertos sustratos.

[0008] En vista de lo anterior, es evidente que existe una necesidad en la técnica de uno o más de (i) un artículo recubierto (por ejemplo, sustrato de vidrio o plástico recubierto) que tenga propiedades hidrófilas, y/o un método de fabricación del mismo, (ii) un recubrimiento hidrófilo protector para ventana y/o sustratos menores que sea de alguna manera resistente a arañazos, daños, (iii) una técnica para provocar la reducción del ángulo de contacto θ de DLC que se puede llevar a cabo en una atmósfera ambiente donde no se requiere vacío, y/o (iv) un proceso para reducir un ángulo de contacto de DLC de una manera que consuma menos tiempo.

[0009] Es un propósito de distintos modos de realización de esta invención cumplir con alguna o todas las necesidades de la técnica descritas anteriormente y/u otras necesidades que serán evidentes para el experto en la materia una vez dada la siguiente revelación.

BREVE RESUMEN DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

[0010] En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto resistente que es menos probable que atraiga o sea afectado por la condensación de líquido en forma de gota. Aplicaciones de ejemplo a las que se puede aplicar dicho(s) recubrimiento(s) hidrofílico(s) incluyen, por ejemplo, sin carácter limitativo, parabrisas de automóvil, lunetas de automóvil (por ejemplo, ventanas traseras de vehículo), ventanas laterales de automóvil, ventanas arquitectónicas, espejos, vidrio recubierto utilizado en muebles de mesa, etc.

[0011] De acuerdo con la invención, una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC) es sometida al menos un tratamiento de descarga de barrera. Sorprendentemente, se ha descubierto que el tratamiento de descarga de barrera provoca que el ángulo de contacto θ de la capa que incluye DLC baje/disminuya en un período relativamente corto de tiempo. En ciertos modos de realización de ejemplo, la capa que comprende DLC puede, además, ser tratada con un haz(ces) de iones incluyendo oxígeno, y/o un vapor y/o líquido caliente tal como agua caliente con el fin de provocar la disminución del ángulo de contacto de la capa que comprende DLC también en un período relativamente corto de tiempo.

[0012] En ciertos modos de realización de ejemplo, se ha descubierto que el tratamiento de descarga de barrera de una capa que incluye DLC oxida la superficie de la capa que incluye DLC provocando así que su ángulo de contacto θ baje rápidamente en un corto período de tiempo. En ciertos modos de realización de ejemplo, la descarga de barrera provoca que un plasma atmosférico sea golpeado, y la descarga luminiscente del plasma produce radicales de oxígeno que terminan moviéndose hacia y entrando en contacto con la capa que incluye DLC. Estos radicales de oxígeno del plasma provocan al menos la oxidación de la superficie de la capa que incluye DLC, lo que a su vez hace que su ángulo de contacto θ baje rápidamente en un corto período de tiempo.

[0013] Debido a la provisión del DLC en ciertos casos de ejemplo, se puede proporcionar un recubrimiento hidrófilo resistente a los arañazos.

[0014] En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto, en el cual una capa del recubrimiento incluye tanto enlaces carbono-carbono sp^2 como sp^3 y tiene una energía superficial Y_c de al menos aproximadamente 20 mN/m, más preferiblemente de al menos aproximadamente 24 mN/m, y lo más preferible es que sea de al menos aproximadamente 26 mN/m.

[0015] Determinados modos de realización de ejemplo de la presente invención proporcionan un método de fabricación de un artículo recubierto, el método comprendiendo: el depósito de una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC) sobre un sustrato; después de dicho depósito, el sometimiento de la capa que comprende DLC a un tratamiento de descarga de barrera con el fin de reducir un ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC.

[0016] Esta invención se describirá ahora con respecto a ciertos modos de realización de la misma, junto con la referencia a las ilustraciones adjuntas.

EN LOS DIBUJOS

[0017] La figura 1 es una vista en sección transversal lateral de un artículo recubierto de acuerdo con un modo de realización de ejemplo de esta invención, en el cual un sustrato está provisto de al menos una capa de o que incluye DLC sobre el mismo y es sometido a al menos un tratamiento de descarga de barrera con el fin de provocar la disminución del ángulo de contacto θ de la capa.

[0018] La figura 2 es una vista en sección transversal lateral de un artículo recubierto de acuerdo con otro modo de realización de ejemplo de esta invención, en el cual un sustrato está provisto de al menos una capa de o que incluye DLC sobre el mismo y es sometido a un tratamiento de descarga de barrera y un tratamiento opcional de agua caliente (en forma de líquido y/o vapor) con el fin de provocar la disminución del ángulo de contacto θ de la capa. **[0019]** La figura 3(a) es un diagrama de flujo de acuerdo con un modo realización de ejemplo de esta invención, que ilustra que al menos un tratamiento de descarga de barrera puede ser utilizado para provocar la disminución del ángulo de contacto θ de una capa que incluye DLC.

[0020] La figura 3(b) es un diagrama de flujo de acuerdo con otro modo de realización de ejemplo de esta invención, que ilustra que se puede utilizar un tratamiento por haz de iones, un tratamiento de descarga de barrera y un tratamiento de agua caliente para provocar la disminución del ángulo de contacto θ de una capa que incluye DLC.

[0021] La figura 4 es una vista en sección transversal lateral parcialmente esquemática que ilustra un ángulo de contacto θ de una gota (por ejemplo, una gota sésil de agua) sobre un sustrato de vidrio sin recubrimiento.

[0022] La figura 5 es una vista en sección transversal lateral parcialmente esquemática que ilustra un ángulo de contacto θ alto de una gota sobre un artículo recubierto que incluye un recubrimiento hidrófobo de, por ejemplo, un artículo revelado en la solicitud de patente estadounidense 09/442.805.

[0023] La figura 6 es una vista en sección transversal lateral parcialmente esquemática que ilustra un ángulo de contacto θ bajo de una gota (por ejemplo, una gota sésil de agua) sobre un artículo recubierto de acuerdo con un modo de realización de ejemplo de esta invención (después de uno o más de un tratamiento de descarga de barrera, tratamiento por haz de iones y/o tratamiento de líquido caliente).

[0024] La figura 7 es una vista en sección transversal lateral de una fuente de haz de iones de ejemplo que puede ser utilizada en cualquier modo de realización de esta invención para depositar

una capa(s) que incluye DLC y/o para tratar por haz de iones una capa de o que incluye DLC con el fin de provocar la disminución de su ángulo de contacto θ .

[0025] La figura 8 es una vista en perspectiva de la fuente de haz de iones lineal de la figura 7.

[0026] La figura 9 es un tratamiento de descarga de barrera de ejemplo de acuerdo con un modo de realización de ejemplo no limitativo de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE CIERTOS MODOS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE ESTA INVENCION

[0027] Con referencia ahora más particularmente a los dibujos adjuntos en los cuales números de referencia iguales indican elementos/pasos iguales en todas las vistas adjuntas.

[0028] Algunos modos de realización de ejemplo de esta invención se refieren a la mejora de las cualidades hidrófilas de un artículo recubierto (por ejemplo, parabrisas de automóvil, luneta de automóvil, ventana lateral de automóvil, parabrisas móvil para la nieve, ventana arquitectónica, espejo, vidrio recubierto para su uso en muebles, etc.) al proporcionar una capa o recubrimiento que incluye carbono tipo diamante (DLC) sobre un sustrato de tal manera que el artículo y/o la capa resultante tenga cualidades o características hidrófilas. Ciertos otros modos de realización de esta invención se refieren a la reducción del ángulo de contacto θ de una capa que comprende DLC, independientemente de si el ángulo de contacto final termina o no convirtiendo el artículo recubierto en hidrófilo.

[0029] Sorprendentemente, se ha descubierto que el ángulo de contacto θ de una capa de o que incluye DLC puede ser disminuido sometiendo la capa que incluye DLC a un tratamiento de descarga de barrera después de que se haya depositado por medio de deposición por haz iones o similar.

[0030] En el tratamiento de descarga de barrera, un plasma atmosférico puede ser golpeado sobre el DLC, y la descarga luminiscente del mismo produce radicales de oxígeno que impactan sobre la capa que incluye DLC con el fin de oxidar u oxidar más al menos una superficie de la capa que incluye DLC. Se ha descubierto que el tratamiento de descarga de barrera aumenta el componente polar de la energía superficial de la capa que incluye DLC, que a su vez aumenta la energía superficial total de la capa. Cuanto mayor es la energía superficial, más hidrófila es la capa y más bajo es el ángulo de contacto θ . Por lo tanto, mediante el aumento de la energía superficial a través del tratamiento de descarga de barrera, la hidrofiliidad de DLC puede ser mejorada y, por lo tanto, el ángulo de contacto θ , rebajado. En ciertos modos de realización de ejemplo, se ha descubierto que sometiendo la capa que incluye DLC a un tratamiento de descarga de barrera, una capa que incluye DLC hace que la superficie de la capa que incluye DLC se oxide al menos parcialmente provocando de este modo que su ángulo de contacto θ baje rápidamente en un corto período de tiempo (por ejemplo, en cuestión de segundos o minutos, en lugar de decenas de horas).

[0031] En ciertos modos de realización de ejemplo, el tratamiento de descarga de barrera de la capa que incluye DLC provoca que el ángulo de contacto θ de la capa que incluye DLC baje (disminuya) al menos aproximadamente un 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente un 10%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente un 20%, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente un 40%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente un 50% y a veces incluso al menos aproximadamente un 60%. El ángulo de contacto θ de la capa que incluye DLC antes del tratamiento de descarga de barrera puede ser o no hidrófilo, pero después de dicho tratamiento de descarga de barrera, tratamiento por haz de iones y/o tratamiento de líquido/vapor

caliente, el ángulo de contacto θ puede tener menos de aproximadamente 65 grados, a veces menos de aproximadamente 50 grados, a veces menos de aproximadamente 40 grados, más preferiblemente menos de alrededor de 30 grados, más preferiblemente menos de aproximadamente 25 grados. Cuando tanto el tratamiento por haz de iones del DLC como el tratamiento de descarga de barrera del DLC se realizan, y el tratamiento por haz de iones se lleva a cabo antes del tratamiento de descarga de barrera, la mayor parte de la reducción del ángulo de contacto se puede producir debido al tratamiento por haz de iones y la reducción del ángulo de contacto debido al tratamiento de descarga de barrera puede ser en un grado menor de lo que se ha tratado anteriormente.

[0032] La descarga de barrera se conoce normalmente como un proceso en el cual se golpea un plasma de cualquier manera adecuada (por ejemplo, mediante electrodos). Como se explica en este documento, la descarga luminiscente del mismo produce radicales de oxígeno que terminan impactando sobre la capa que incluye DLC y provocan al menos que una superficie de la capa que incluye DLC se oxide o se oxide más. Ejemplos de descarga de barrera se revelan en, por ejemplo y sin carácter limitativo, las patentes estadounidenses Nos. 6.831.421, 6.821.906, 6.631.726, 6.664.737 y 6.818.102. Cualquiera de estas técnicas de descarga de barrera, o cualquier otra técnica de descarga de barrera adecuada, puede ser utilizada para tratar el DLC en diferentes modos de realización de esta invención. En ciertos sistemas de tratamiento de descarga de barrera de ejemplo, se puede aplicar una tensión alterna a los electrodos primero y segundo que están recubiertos por barreras dieléctricas. Se puede inducir una tensión entre los dieléctricos y después de que se alcance la tensión de ruptura, se produce una descarga. La descarga de barrera homogénea (de tipo Townsend o luminiscente) puede ser utilizada en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

[0033] En referencia a la figura 9, un tipo de ejemplo de tratamiento de descarga de barrera que puede ser utilizado en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención es un tipo de placa sustancialmente paralela de tratamiento de descarga de barrera. En este tipo de tratamiento de descarga de barrera, los electrodos primero y segundo se colocan sobre lados opuestos del artículo recubierto (por ejemplo, el primer electrodo por encima del sustrato y el segundo electrodo por debajo del sustrato). Los lados de los electrodos orientados al sustrato pueden estar recubiertos con un dieléctrico en ciertos modos de realización de ejemplo. Una tensión alterna se aplica a los electrodos cubiertos por las barreras dieléctricas y una tensión se induce entre los dieléctricos y, después de que alcance la tensión de ruptura, se produce una descarga. El plasma se encuentra normalmente en una posición por encima de la capa que comprende DLC. La corriente de descarga puede en determinados casos de ejemplo estar limitada debido a la presencia de las barreras dieléctricas. Ejemplos de velocidades a las cuales se puede mover el sustrato son de 5 a 500 metros/minuto, y a veces de 5-30 metros/minuto en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. Sin embargo, en otros modos de realización de ejemplo de esta invención, el sustrato de vidrio 1 puede actuar como el dieléctrico para el electrodo inferior de modo que el recubrimiento dieléctrico mostrado en la figura 9 sobre el electrodo inferior es opcional. El plasma puede o no entrar en contacto con el DLC 3 y/o sustrato 1 en diferentes modos de realización de esta invención.

[0034] La activación de la superficie de DLC (es decir, para reducir el ángulo de contacto de la capa que incluye DLC) cuando se utiliza descarga de barrera se puede lograr debido a la acción de los radicales de oxígeno en o cerca de la superficie de DLC, por medio de (a) la modificación de la

superficie de la capa que incluye DLC tal como la oxidación al menos parcial de la superficie de la capa que incluye DLC.

[0035] Ventajas de ejemplo importantes asociadas con el uso de descarga de barrera para reducir el ángulo de contacto θ de DLC son (i) la descarga de barrera puede ser utilizada en una atmósfera ambiente (es decir, presión atmosférica) y, por lo tanto, no necesita ocupar espacio de vacío costoso y limitado, y (ii) la descarga de barrera puede ser un proceso en seco con menos impacto adverso sobre los productos de la segunda superficie que son sensibles al contacto con el agua, tales como cuando se proporciona un recubrimiento de baja E sobre el otro o el mismo lado del sustrato de vidrio.

[0036] La combinación de la hidrofiliidad con el uso de una capa/recubrimiento amorfo de carbono tipo diamante (DLC) proporcionado sobre el sustrato base (por ejemplo, sustrato de vidrio) permite que el artículo recubierto resultante tenga un ángulo de contacto θ bajo, así como características de dureza de superficie y resistencia a los arañazos suficientes para que el artículo puede ser utilizado en la industria automotriz, ventanas, y/u otros entornos de alta exposición en donde se desea durabilidad. Opcionalmente, el dopante(s) inductor polar (por ejemplo, B, N, P, As, S, Sb, Ga, In y/o cualquier otro dopante inductor polar) se puede proporcionar en el DLC (además del tratamiento por haz de iones) con el fin de ayudar al DLC a hacerse más polar, lo que a su vez incrementa la energía superficial y, por lo tanto, proporciona un recubrimiento más hidrófilo. En ciertos modos de realización opcionales, el tratamiento UV también se puede utilizar para hacer que el ángulo de contacto θ de la capa que incluye DLC disminuya y/o permanezca bajo.

[0037] La Figura 1 es una vista en sección transversal lateral de un artículo recubierto de acuerdo con un modo de realización de ejemplo de esta invención, en el cual al menos un recubrimiento(s) o capa protectora que incluye carbono tipo diamante (DLC) 3 está provista sobre el sustrato 1. El artículo recubierto tiene un exterior o superficie exterior 9. El sustrato 1 puede ser de vidrio, plástico, cerámica o similar. Opcionalmente, otra capa(s) (por ejemplo, una capa(s) dieléctrica y/o un recubrimiento de baja E multicapa - que no se muestra) puede estar dispuesta entre la capa que incluye DLC 3 y el sustrato 1 en ciertos modos de realización de esta invención. La Figura 1 ilustra que a medida que el sustrato recubierto se mueve en dirección D, la capa de DLC 3 se somete a la descarga de barrera por medio de un sistema de tratamiento de descarga de barrera 4. La Figura 2 es similar a la Figura 1, excepto en que el modo de realización de la figura 2, se puede realizar un tratamiento de agua caliente sobre la capa que incluye DLC 3 además del tratamiento de descarga de barrera. Mientras que las Figs. 1-2 ilustran la fuente de iones 25 para depositar la capa de DLC 3, la propia capa de DLC 3, y el sistema de descarga de barrera 4 del lado superior del sustrato 1. Estos componentes y capas en cambio pueden estar sobre el lado inferior del sustrato en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. La figura 3(a) es un diagrama de flujo que ilustra los pasos adoptados con el fin de reducir el ángulo de contacto θ de la capa de DLC 3 en ciertos modos de realización de esta invención.

[0038] En referencia a las figuras 1, 2 y 3(a), la capa 3 que comprende DLC puede ser un haz de iones depositado sobre el sustrato 1 utilizando un haz(ces) de iones a partir de la fuente(s) de iones 25 en un entorno de vacío que tiene una presión inferior a la atmosférica (véase S1 en Fig. 3(a)). Opcionalmente, otra capa(s) puede estar sobre el sustrato debajo de la capa de DLC 3. El término "sobre" (con respecto a una capa que está "sobre" un sustrato u otra capa) en este documento significa sostenido por, independientemente de si se proporciona o no otra capa(s) entre el mismo, e

independientemente del lado del sustrato en el cual se encuentre la capa. De ese modo, por ejemplo, la capa que incluye DLC 3 puede estar proporcionada directamente sobre el sustrato 1 como se muestra en la figura 1 o puede estar proporcionada sobre el sustrato 1 con un recubrimiento de baja E u otra capa(s) entre el mismo. Ejemplos de sistemas de capas (en su totalidad o en cualquier parte de estos recubrimientos) que se pueden utilizar como baja E u otro recubrimiento(s) sobre el sustrato 1 entre la capa de DLC 3 y el sustrato se muestran y/o describen en cualquiera de las patentes estadounidenses 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, 3.682.528, 5.011.745, WO 02/04375 (número de serie estadounidense 09/794.224) y 4.960.645. Estos recubrimientos opcionales se proporcionan para propósitos de ejemplo y no se pretende que sean limitativos.

[0039] Como se deposita, la capa 3 que comprende DLC puede depositarse como cualquiera de la capa(s) que incluye DLC en cualquiera de las patentes estadounidenses Nos. 6.303.226 y/o 6.303.225, o de cualquier otra manera/forma adecuada. Por lo tanto, la capa 3 que comprende DLC puede tener más enlaces carbono-carbono sp³ que enlaces carbono-carbono sp² ya sea en toda la capa y/o en al menos una parte gruesa de 10 angstrom (Å) de la misma. Además, la capa de DLC 3 es preferiblemente totalmente o al menos parcialmente amorfa y puede o no ser hidrogenada en determinados modos de realización. Por ejemplo, la capa de DLC 3 puede incluir desde aproximadamente 1-25% de H en ciertos modos de realización, más preferiblemente desde aproximadamente 5-20% de H y lo más preferible es desde aproximadamente 7-18% de H en ciertos modos de realización de esta invención. En ciertos modos de realización, la capa de DLC 3 puede tener desde aproximadamente 10 a 1.000 angstroms de espesor, más preferiblemente desde aproximadamente 50 a 250 angstroms de espesor. Además, en ciertos modos de realización 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 de al menos aproximadamente 50 GPa. Asimismo, la capa de DLC 3 puede tener una densidad media de al menos aproximadamente 2,4 gramos/cm² (más preferiblemente desde aproximadamente 2,5 a 3,0 gramos/cm²) en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

[0040] Después de que la capa que incluye DLC 3 se haya depositado sobre el sustrato 1 utilizando una fuente(s) de iones en una atmósfera de vacío (es decir, a una presión inferior a la presión atmosférica) en S1, el sustrato recubierto que se mueve en dirección D sale del dispositivo de recubrimiento en línea a través de bloqueo de carga L y recorre más allá del sistema de tratamiento de descarga de barrera 4 para tratamiento de descarga de barrera (véase S2 en la figura 3(a)). El tratamiento de descarga de barrera se realiza sobre la capa que incluye DLC 3, provocando de ese modo la disminución de su ángulo de contacto como se explica en este documento.

[0041] Opcionalmente, como se muestra en la figura 2, además y después del tratamiento de descarga de barrera, la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 puede ser tratada con un líquido y/o vapor caliente en el área 20 con el fin de provocar que su ángulo de contacto θ disminuya más (véase S3 en la figura 3(a)). En un modo de realización de ejemplo de esta invención, la superficie 9 de la capa de DLC 3 se expone a agua caliente (en forma de líquido y/o vapor). En ciertos modos de realización de ejemplo, el agua caliente puede estar a una temperatura de 50 a 200 grados C, más preferiblemente de aproximadamente 70 a 200 grados C, incluso más preferiblemente de aproximadamente 80 a 150 grados C. Se ha descubierto que temperaturas inferiores a esas no dan

lugar a la reducción del ángulo de contacto deseada de la superficie 9 de la capa de DLC 3. Este tratamiento con agua caliente se puede combinar con una etapa de lavado en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

[0042] Después de ser tratado con descarga de barrera con el fin de reducir el ángulo de contacto, el artículo recubierto es empaquetado y procesado al igual que el vidrio ordinario en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

[0043] El diagrama de flujo de la figura 3(b) ilustra otro modo de realización de ejemplo de esta invención. En particular, en referencia a las figuras 1-2 y 3(b), antes de someter la capa de DLC 3 a tratamiento de descarga de barrera, la superficie exterior 9 de la capa que incluye DLC 3 (es decir, la superficie más alejada del sustrato 1) puede primero ser tratada por haz de iones utilizando al menos una fuente de iones (y, por lo tanto, al menos un haz de iones) con el fin de provocar la disminución del ángulo de contacto θ de la capa 3 (véase el paso S1' de la figura 3(b)). Este tratamiento iónico puede llevarse a cabo a medida que los sustratos recubiertos se mueven en dirección D bajo una o más fuente(s) de iones, o alternativamente mientras que el sustrato se mantiene quieto y la fuente(s) de iones se mueve con respecto al mismo. Cuando el gas de oxígeno y/o nitrógeno se utiliza en la fuente(s) de haz de iones por ejemplo, el tratamiento por haz de iones de la superficie 9 del artículo recubierto provoca que la superficie exterior de la capa 3 se oxide al menos parcialmente provocando de este modo que el ángulo de contacto baje rápidamente (opcionalmente, oxígeno sin nitrógeno puede ser utilizado en su lugar como un gas en la fuente de iones que genera el haz de iones). Este tratamiento por haz de iones se puede realizar en el área de vacío del aparato de recubrimiento, que está a una presión inferior a la atmosférica (es decir, antes de que el artículo recubierto salga mediante el bloqueo de carga). El uso de gas de oxígeno (opcionalmente con N, H y/u otro gas) provoca que el haz(ces) de iones resultante que se dirige hacia 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 su ángulo de contacto θ baje. Presumiblemente, el ángulo de contacto baja debido a que los enlaces C=O-H, C=O y/o C-O (es decir, enlaces oxígeno-carbono y/o oxígeno-hidrógeno-carbono) se forman en la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 provocando de este modo que su energía superficial aumente. En otras palabras, el tratamiento por haz de iones introduce oxígeno en la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3, que se cree que es una razón principal por la cual el ángulo de contacto se hace bajar rápidamente. Al afinar la composición de gas, la energía de iones y distancia de lanzamiento del haz(ces), se puede ser capaz de ejecutar dicho proceso de tratamiento a velocidades de 100 pulg./minuto o más, y aún así lograr superficie(s) hidrófila(s). El oxígeno es un gas de ejemplo preferido para ser utilizado en una fuente(s) de haz de iones de tratamiento, aunque otros gases pueden ser utilizados en lugar de o además de oxígeno en diferentes modos de realización de esta invención con tal que provoquen la disminución del ángulo de contacto. Cuando N se utiliza en un gas de una o más de la(s) fuente(s) de haz de iones para el tratamiento por haz de iones (por ejemplo, en combinación con gas de oxígeno y/o hidrógeno), los iones de N resultantes tienden a hacer que la superficie de la capa de DLC 3 sea más conductora de electricidad que el vidrio, lo que puede ser beneficioso en algunos casos. En otros modos de realización, el vapor de agua puede ser utilizado como un gas de alimentación en al menos una de la(s) fuente(s) de tratamiento por haz de iones. Los iones resultantes pueden llegar a ser subimplantados en la superficie de la capa 3, y la naturaleza

polar de estos iones/moléculas cuando se utiliza gas de vapor de agua puede reducir significativamente el potencial estático que puede atraer partículas de polvo permitiendo así que el recubrimiento sea más resistente a la acumulación de polvo. En incluso otros modos de realización, el tratamiento iónico puede utilizar gas H_2O_2 en al menos una de las fuentes de haz de iones usadas para el tratamiento. Una vez más, los iones de O_2^- , O^- y/o OH^- golpean la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 y hace que el ángulo de contacto θ baje como se ha tratado anteriormente. Otros gases pueden usarse también en otros modos de realización de esta invención. Se indica que el tratamiento por haz de iones, aunque provoca la disminución del ángulo de contacto de la capa 3, puede provocar la eliminación de alguna parte (por ejemplo, 0-20 angstroms) de la capa 3 durante el proceso de tratamiento por haz de iones. Por lo tanto, se entenderá que se pueden utilizar varios gas(es) en una fuente(s) de iones para generar un haz(ces) de iones que incluye oxígeno para tratar la superficie de la capa que incluye DLC, con gases de ejemplo, que incluyen, sin carácter limitativo, O_2 , H_2O , H_2O_2 , N_2O , CO_2 y/o similares. El ángulo α al cual el haz(ces) de iones golpea la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 durante el tratamiento por haz de iones puede ser de aproximadamente 1-90 grados en diferentes modos de realización de esta invención. Sin embargo, en ciertos modos de realización, el ángulo α que hace el haz(ces) con la superficie 9 del artículo recubierto puede ser de aproximadamente 30-60 grados, más preferiblemente de aproximadamente 40-50 grados.

[0044] En ciertos modos de realización de ejemplo (por ejemplo, véanse las Figs. 1-2), el artículo recubierto que incluye la capa que incluye DLC tratada 3 (y opcionalmente otra capa(s), tal como el recubrimiento de baja E) sobre el sustrato 1 puede ser al menos aproximadamente 50% transparente para o que transmite rayos de luz visibles, más preferiblemente al menos 70% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 75%. Cuando el sustrato 1 es de vidrio, el vidrio puede tener aproximadamente 1,5 a 5,0 mm de espesor. El vidrio de sílice sodocálcico convencional se puede utilizar como sustrato 1 en determinados modos de realización, dicho vidrio estando comercialmente disponible en Guardian Industries Corp., Auburn Hills, Michigan. En otros ciertos modos de realización de esta invención, el sustrato 1 puede ser de vidrio de borosilicato o de plástico sustancialmente transparente.

[0045] El rendimiento hidrófilo del recubrimiento/capa 3 en cualquiera de los modos de realización anteriores es una función del ángulo de contacto θ , la energía superficial γ y/o la humectabilidad o energía de adhesión W . La energía superficial γ de la capa 3 puede ser calculada midiendo su ángulo de contacto θ . Ejemplos de ángulos de contacto θ se ilustran en las Figs. 4-6. Un sistema de recubrimiento o capa hidrófila 3 de acuerdo con un modo de realización de esta invención está sobre el sustrato de la Figura 6 (es decir, ángulo de contacto θ bajo), mientras que no hay recubrimiento de ningún tipo sobre el sustrato de la figura 4 y un recubrimiento hidrófobo (ángulo de contacto alto) está sobre el sustrato de la figura 5. No se ilustran recubrimientos en las Figs. 4 y 6 por propósitos de simplicidad. Para medir el ángulo de contacto θ en un modo de realización de ejemplo, una gota 31 de un líquido tal como el agua se coloca sobre el sustrato (que puede estar recubierto) como se muestra en las Figs. 4-6. Aparece un ángulo de contacto θ entre la gota 31 y el artículo subyacente, definiendo un ángulo θ dependiendo de la tensión interfacial entre las tres fases en el punto de contacto. El ángulo de contacto θ es mayor en la figura 5 que en la figura 4, debido a que la capa de recubrimiento sobre el sustrato de la figura 5 es hidrófoba (es decir, da lugar a un ángulo de contacto más alto). Sin embargo, en ciertos modos de realización de esta invención, el ángulo de contacto θ de

la figura 6 es bajo debido al tratamiento de descarga de barrera, el tratamiento por haz de iones y/o el tratamiento de agua caliente de la capa que incluye DLC 3 que está sobre el sustrato 1.

[0046] En general, la energía superficial σ_c de una capa 3 o de cualquier otro artículo/capa se puede determinar por la adición de un componente polar y uno dispersivo, de la siguiente manera: $\sigma_c = \sigma_{CP} + \sigma_{CD}$, donde σ_{CP} es el componente polar de la capa/recubrimiento y σ_{CD} el componente dispersivo

5 de la capa/recubrimiento. El componente polar de la energía superficial representa las interacciones de la superficie principalmente basadas en dipolos, mientras que el componente dispersivo representa, por ejemplo, fuerzas de van der Waals, basadas en interacciones electrónicas. En términos generales, cuanto mayor sea la energía superficial σ_c de la capa 3, más hidrófila será la
10 capa (y el artículo recubierto) y más bajo será el ángulo de contacto θ . La energía de adhesión (o humectabilidad) W se puede entender como una interacción entre fuerzas polares con polares, y dispersivas con dispersivas, entre la superficie exterior 9 del artículo recubierto y un líquido sobre la misma tal como el agua. Para una explicación más detallada, véase la patente estadounidense No. 6.713.179. En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, después del tratamiento de
15 descarga de barrera, el tratamiento por haz de iones y/o el tratamiento de agua caliente de la capa que incluye DLC 3, la energía superficial σ_c de la capa 3 puede ser al menos aproximadamente de 20 mN/m, más preferiblemente al menos aproximadamente de 24 mN/m y lo más preferible es que sea de al menos aproximadamente 26 mN/m.

[0047] Las figuras 7-8 ilustran una fuente de haz de iones lineal o directa de ejemplo 25 que puede
20 ser utilizada para depositar la capa(s) 3, limpiar un sustrato 1 antes de depositar la capa 3 y/o tratar por haz de iones la superficie 9 de la capa que incluye DLC 3 con por lo menos iones de oxígeno para reducir su ángulo de contacto θ . La fuente de haz de iones (o fuente de iones) 25 incluye entrada de gas/energía 26, ánodo en forma de circuito 27, parte de imán cátodo a tierra 28, polos magnéticos 29 y aislamientos 30. Un hueco eléctrico se define entre el ánodo 27 y el cátodo 29. Un 3kV o cualquier
25 otra fuente de alimentación de CC adecuada se puede utilizar para la fuente 25 en algunos modos de realización. El oxígeno y/o otro gas(es) tratados en este documento para su uso en la fuente de iones durante el tratamiento por haz de iones, la deposición de DLC o similares pueden introducirse en la fuente a través de la entrada de gas 26 o a través de cualquier otro lugar adecuado. La deposición de iones de fuente lineal permite una deposición sustancialmente uniforme de la capa que incluye DLC 3
30 en cuanto a espesor y la 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 carcasa lineal (que es el cátodo y a tierra) en el interior de la cual se encuentra un ánodo concéntrico (que está en un potencial positivo). Esta geometría de cátodo-ánodo y campo magnético 33 puede dar lugar a una condición de deriva próxima. Gases materia prima (por ejemplo, un gas que incluye oxígeno como se ha tratado
35 anteriormente utilizado en el tratamiento por haz de iones de la superficie 9 hace que el ángulo de contacto baje, o C_2H_2 utilizado para la deposición de DLC) pueden ser alimentados 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 por haz de iones de la superficie 9 con al menos iones de oxígeno tiene preferiblemente al menos 800 V, más preferiblemente al menos 1.000 V y lo más preferible es que
40 tenga aproximadamente 1.000 a 2.000 V. Además, durante dicho tratamiento por haz de iones, el gas que incluye oxígeno de la fuente se puede proporcionar en términos de un flujo de gas de desde aproximadamente 100 a 200 sccm en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención,

más preferiblemente de desde aproximadamente 135 a 180 sccm. La energía eléctrica entre el ánodo y el cátodo entonces craquea el gas para producir un plasma dentro de la fuente. Los iones 34 son expulsados hacia fuera y dirigidos hacia el sustrato 1 en forma de un haz de iones. El haz de iones puede ser difundido, colimado o centrado. Iones de ejemplo 34 se muestran en la figura 7. Una fuente lineal tan larga como de 0,5 a 4 metros puede ser fabricada y utilizada en determinados casos de ejemplo, aunque se anticipan fuentes de diferentes longitudes en diferentes modos de realización de esta invención. La capa de electrones 35 se muestra en la figura 7 y completa el circuito. Fuentes de haz de iones de ejemplo pero sin carácter limitativo que se pueden usar para depositar la capa 3 y/o para tratar por haz de iones la misma para hacer que su ángulo de contacto baje se revelan en las patentes estadounidenses N^o 6.303.226, 6.359.388, 6.037.717 y 5.656.891. Para propósitos de ejemplo solamente, la capa que incluye DLC 3 puede ser depositada por haz de iones sobre el sustrato 1 mediante la fuente 25 de las Figs. 7-8 de una forma(s) descrita en cualquiera de las patentes estadounidenses Nos. 6.303.225, 6.303.226, 6.368.664 y/o 6.359.388. Un gas materia prima hidrocarbonado, tal como C₂H₂ puede ser utilizado en la fuente con el fin de depositar por haz de iones la capa que incluye DLC 3. Cuando se desea para hidrogenar la capa 3, por ejemplo, se puede producir un gas dopante por el borboteo de un gas portador (por ejemplo, C₂H₂) a través de un monómero precursor (por ejemplo TMS o 3MS) conservado a alrededor de 70 grados C (muy por debajo del punto de inflamación). Se utiliza gas materia prima de acetileno (C₂H₂) en modos de realización determinados para prevenir o minimizar/reducir la polimerización y para obtener una energía adecuada para permitir que los iones de carbono y/o hidrógeno penetren en el artículo y se subimplanten en el mismo, provocando de este modo que la capa 3 crezca. Otros gases adecuados, incluyendo gases dopantes inductores polares, también se pueden usar en la fuente para crear los iones 34. Después de que la capa que incluye DLC 3 se haya depositado (a través de deposición por haz de iones o cualquier otra técnica adecuada), su superficie es tratada por haz de iones y/o tratada con agua caliente como se ha expuesto anteriormente con el fin de disminuir su ángulo de contacto. Se cree que el tratamiento por haz de iones, el tratamiento de descarga de barrera y/o el tratamiento de agua caliente da lugar a la oxidación y causa la formación de una delgada porción/capa de carbono-óxido en la superficie de la capa 3 (por ejemplo, incluyendo enlaces C=O y/o O-C=O, tratados anteriormente, por ejemplo). Esta fina porción de capa superficial al menos parcialmente oxidada tiene una buena cantidad de atracción a moléculas de agua (enlaces polares), lo que explica su hidrofiliidad. Esta fina capa/porción que incluye óxido de carbono puede ser de aproximadamente 1-30 Å de espesor, más probablemente/preferiblemente de aproximadamente 5-15 Å de espesor. Esta fina porción que incluye óxido de carbono se cree que sella el resto de la capa 3 de la atmósfera ambiente, a fin de evitar la oxidación adicional (es decir, la mayor parte de los enlaces carbono-carbono sp³ duros en la mayor parte de la capa 3 son, por lo tanto, resistentes a la oxidación de manera que la capa mantiene su resistencia a los arañazos y similares). Este sellado evita la degradación de la mayor parte de la capa 3, mientras que, al mismo tiempo, proporciona propiedades hidrófilas (es decir, ángulo de contacto bajo) en la superficie de la misma.

Reivindicaciones

1. Un método de fabricación de un artículo recubierto, el método comprendiendo:
 - el depósito una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC) sobre un sustrato;
 - después de dicho depósito, el sometimiento de la capa que comprende DLC a un tratamiento de descarga de barrera en una atmósfera que contiene oxígeno con el fin de reducir un ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC en el cual el tratamiento de descarga de barrera comprende la proporción de un primer electrodo por encima del sustrato y un segundo electrodo por debajo del sustrato de modo que el sustrato esté entre los electrodos primero y segundo,
 - en el cual dichos electrodos están cubiertos con un dieléctrico en sus lados estando orientados hacia el sustrato, y provocando que se genere un plasma entre los electrodos primero y segundo, en el cual el plasma está al menos parcialmente situado en una posición por encima de la capa que comprende DLC.
2. El método de la reivindicación 1, también comprendiendo, después de someter la capa que comprende DLC al tratamiento de descarga de barrera, el tratamiento de la capa que comprende DLC con un vapor y/o líquido caliente a una temperatura de 50 a 200 grados C.
3. El método de la reivindicación 1, también comprendiendo, antes del tratamiento de descarga de barrera, el tratamiento por haz de iones de la capa que comprende DLC con al menos iones de oxígeno con el fin de reducir el ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC.
4. El método de la reivindicación 1, en el cual el tratamiento de descarga de barrera provoca una disminución de al menos el 10% del ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC.
5. El método de la reivindicación 1, en el cual el tratamiento de descarga de barrera provoca una disminución de al menos el 20% del ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC.
6. El método de la reivindicación 1, en el cual el tratamiento de descarga de barrera provoca una disminución de al menos el 40% del ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC.
7. El método de la reivindicación 1, en el cual la descarga de barrera implica la generación de un plasma sobre al menos la capa que comprende DLC, y radicales de oxígeno del plasma impactan sobre la capa que comprende DLC reduciendo de ese modo el ángulo de contacto θ de la capa que comprende DLC.
8. El método de la reivindicación 1, en el cual la capa que comprende DLC se deposita en una atmósfera de vacío que tiene una presión menor que la atmosférica, y el tratamiento de descarga de barrera se realiza a presión atmosférica.
9. El método de la reivindicación 1, en el cual la capa que comprende DLC tiene una dureza media de al menos 10 GPa.
10. El método de la reivindicación 1, en el cual después de dicho tratamiento de descarga de barrera, la capa que comprende DLC tiene un ángulo de contacto θ de menos de o igual a 30 grados.
11. El método de la reivindicación 1, en el cual después de dicho tratamiento de descarga de barrera, la capa que comprende DLC tiene un ángulo de contacto θ de menos de o igual a 25 grados.
12. El método de la reivindicación 1, en el cual después de dicho tratamiento de descarga de barrera, la capa que comprende DLC tiene un ángulo de contacto θ de menos de o igual a 20 grados.
13. El método de la reivindicación 1, en el cual inmediatamente después de dicho tratamiento de descarga de barrera, la capa que comprende DLC tiene un ángulo de contacto θ de menos de o igual

a 15 grados.

14. El método de la reivindicación 1, en el cual la capa que comprende DLC es amorfa.

15. El método de la reivindicación 1, en el cual la capa que comprende DLC es hidrogenada.

16. El método de la reivindicación 1, en el cual la capa que comprende DLC tiene más enlaces carbono-carbono sp^3 que enlaces carbono-carbono sp^2 , y tiene una densidad media de al menos 2,4 gramos/cm².

17. El método de la reivindicación 1, también comprendiendo el tratamiento por haz de iones de la capa que comprende DLC antes de dicho tratamiento de descarga de barrera, y en el cual dicho tratamiento por haz de iones comprende el uso de al menos una fuente de haz de iones que genera al menos un haz de iones hacia una superficie de la capa que comprende DLC, y en el cual al menos gas de oxígeno está presente en la fuente de haz de iones durante el tratamiento por haz de iones de manera que al menos iones de oxígeno son dirigidos hacia la superficie de la capa que comprende DLC durante dicho tratamiento por haz de iones.

18. El método de la reivindicación 1, también comprendiendo la pulverización de un recubrimiento sobre el sustrato antes del depósito de la capa que comprende DLC, en el cual el recubrimiento está en el mismo lado o el lado opuesto del sustrato que/de la capa que comprende DLC, y en el cual el sustrato es un sustrato de vidrio.

19. El método de la reivindicación 1, en el cual el tratamiento de descarga de barrera provoca al menos la oxidación de una superficie exterior de la capa que comprende DLC.

20. El método de la reivindicación 1, en el cual la capa que comprende DLC está depositado por haz de iones sobre el sustrato.

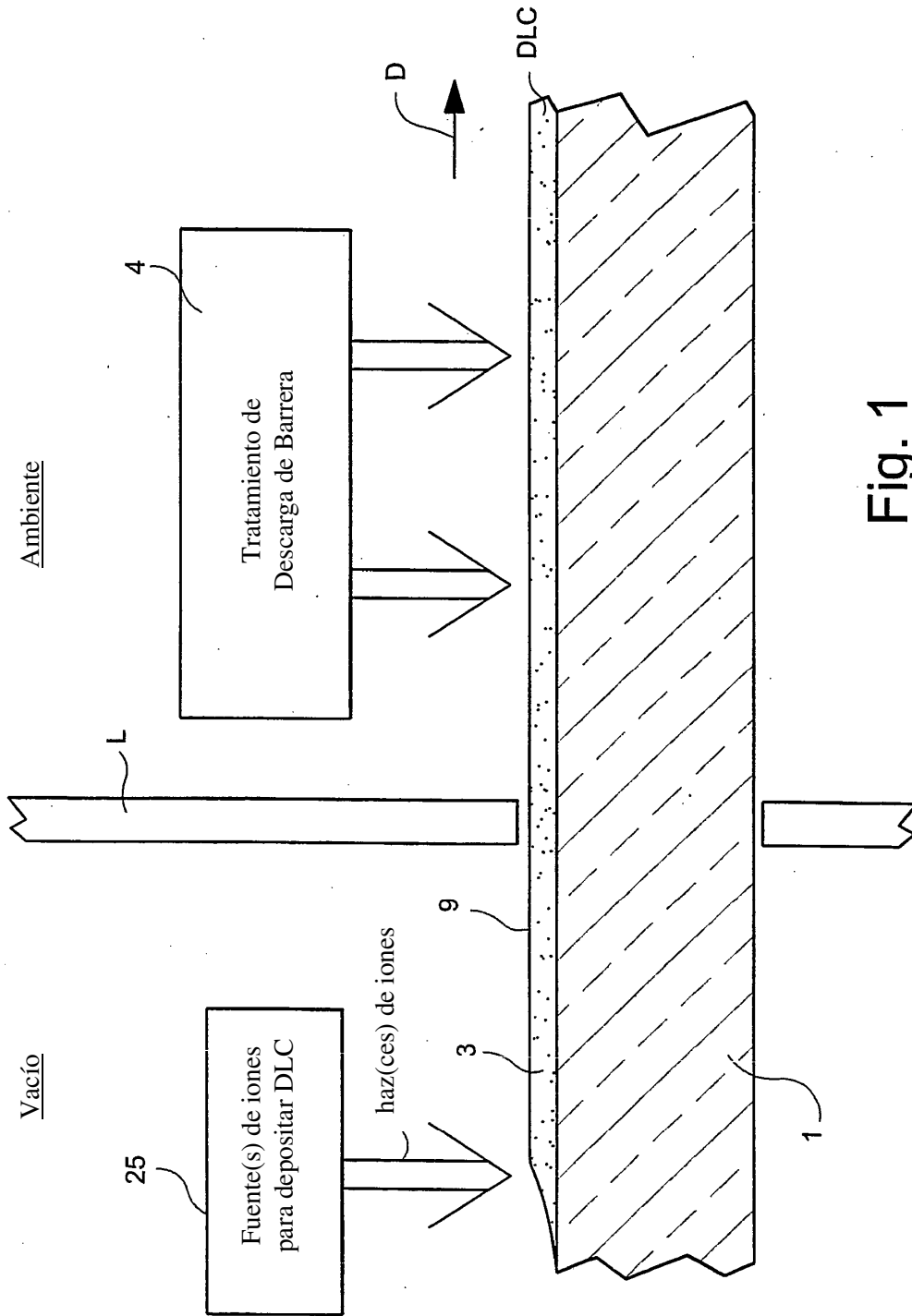


Fig. 1

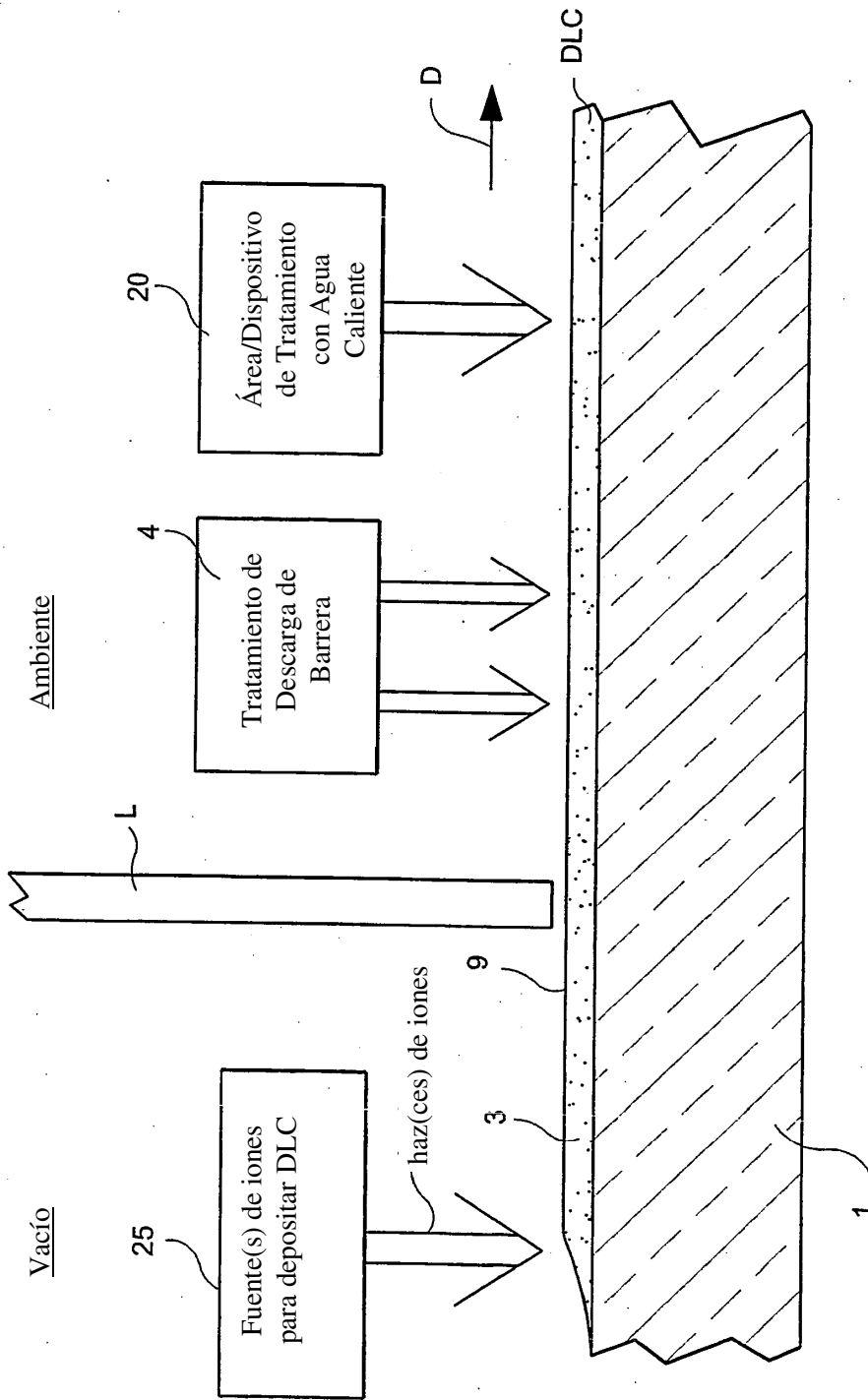


Fig. 2

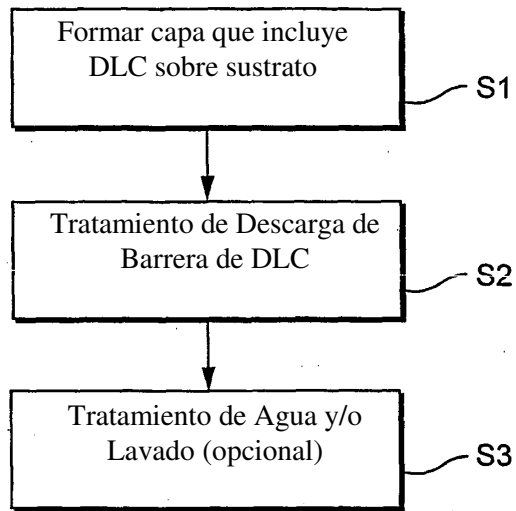


Fig. 3(a)

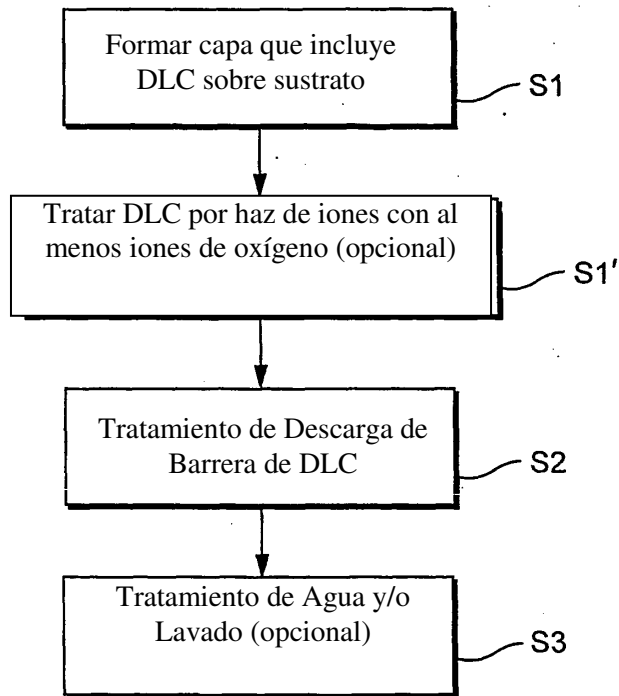


Fig. 3(b)

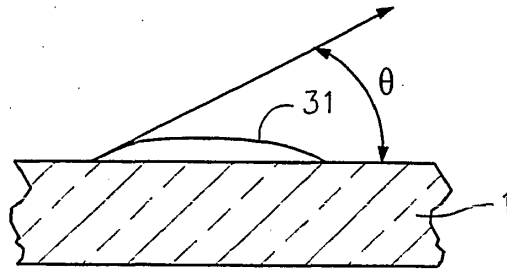


Fig. 4

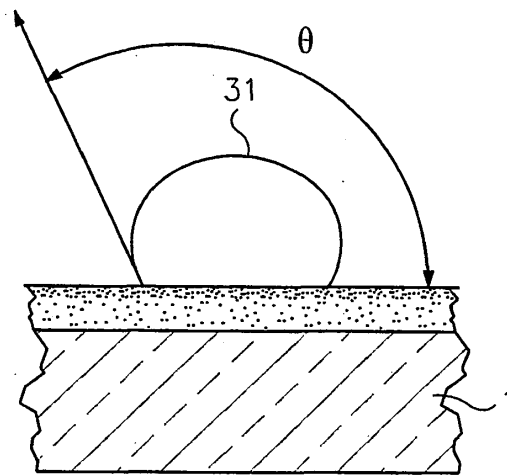


Fig. 5

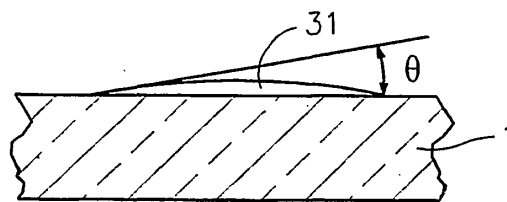


Fig. 6

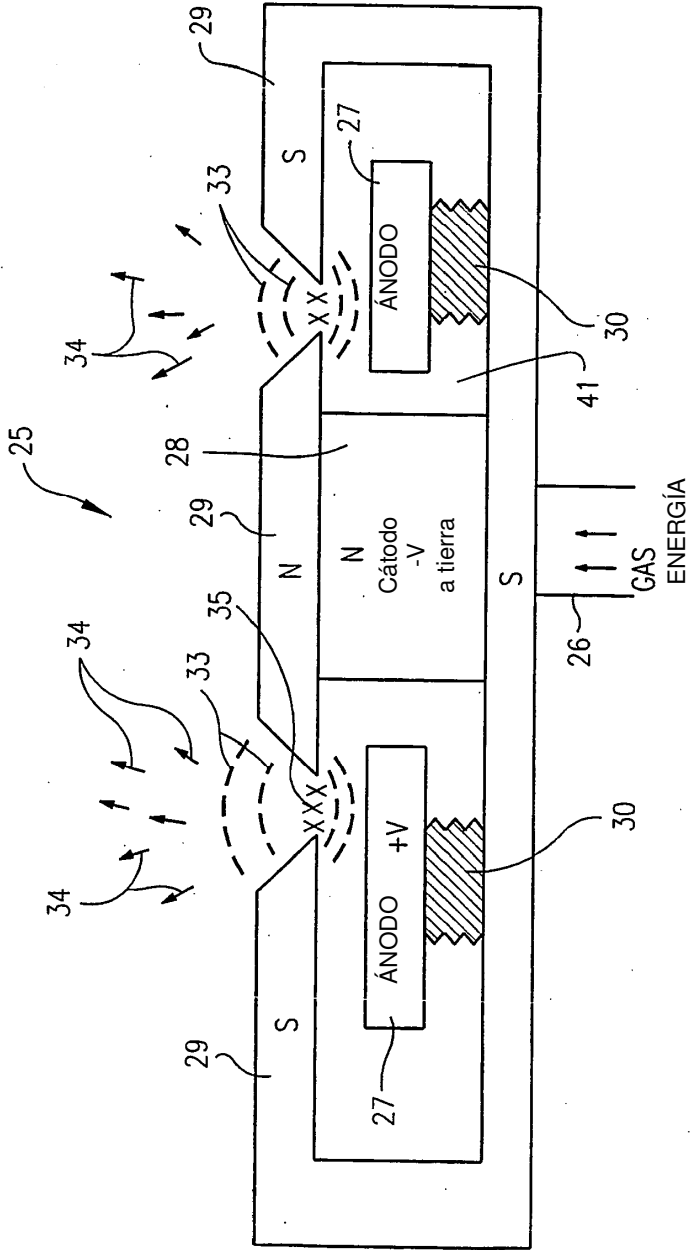


Fig. 7

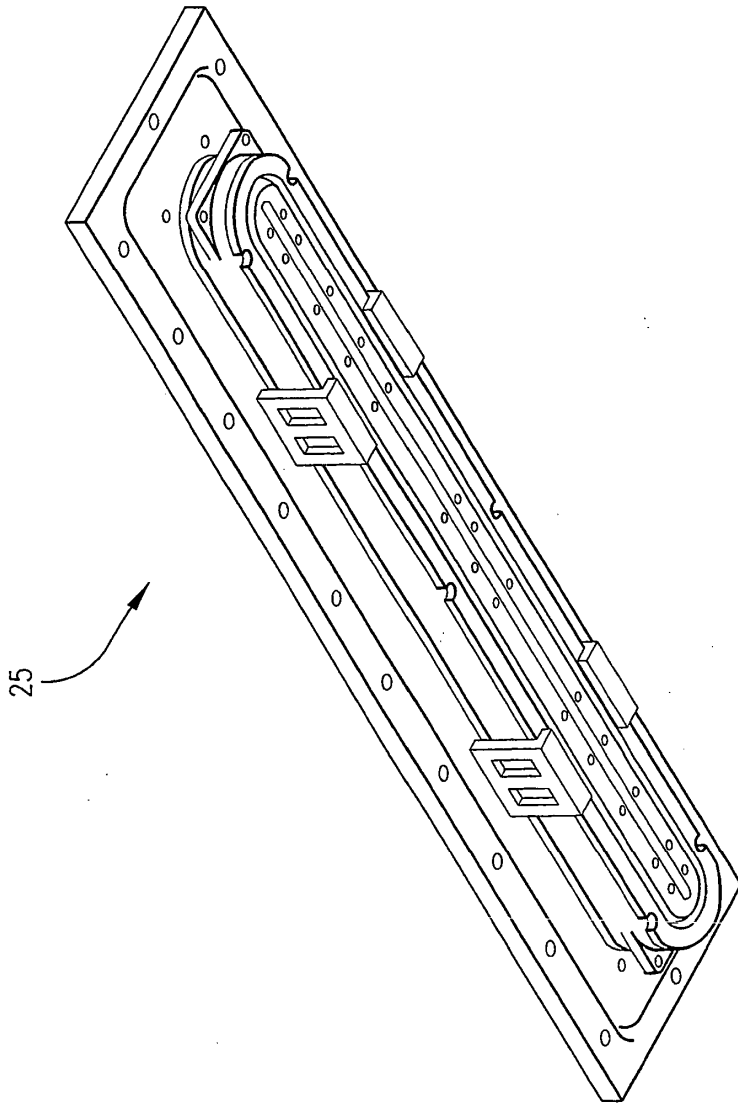


Fig. 8

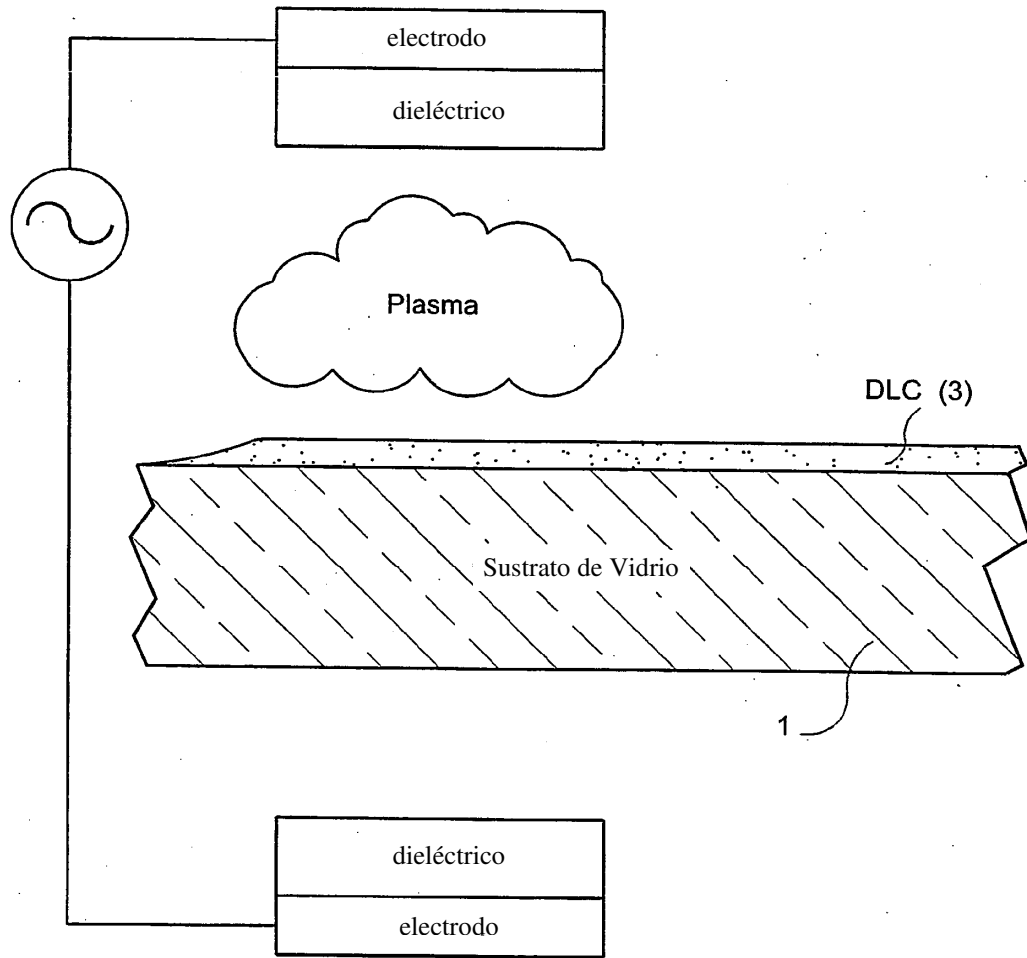


Fig. 9