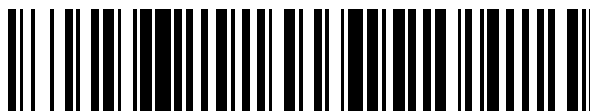


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 370**

51 Int. Cl.:

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/453 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011** **E 11157010 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013** **EP 2495349**

54 Título: **Procedimiento de deposición de un revestimiento sobre un sustrato por deposición química de vapor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2014

73 Titular/es:

**ONDERZOEKSCENTRUM VOOR AANWENDING
VAN STAAL N.V. (100.0%)
Pres. J.F. Kennedylaan 3
9060 Zelzate , BE**

72 Inventor/es:

**SIAU, SAM;
HORZENBERGER, FRANZ y
DE SLOOVER, KURT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 449 370 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deposición de un revestimiento sobre un sustrato por deposición química de vapor

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimientos para depositar un revestimiento inorgánico sobre un sustrato por medio de deposición química de vapor (CVD), en particular por medio de CVD asistida por llama (FACVD) o CVD de combustión (CCVD).

Estado de la técnica

10 FACVD y CCVD son variantes de CVD que implican la combustión de precursores líquidos o gaseosos inyectados y/o suministrados al interior de llamas difundidas o premezcladas en las que el precursor se descompone/vaporiza y experimenta una reacción química/combustión en la llama. CCVD es de hecho un procedimiento basado en FACVD. Ambas técnicas se describen en Progress In Materials Science 48(2003), pp. 140-144.

La posibilidad de combinar presión atmosférica y baja temperatura durante el procesado convierte a FACVD/CCVD en una técnica útil para varias aplicaciones en las cuales se requiere un revestimiento de elevado rendimiento.

15 No obstante, las velocidades de procesado se han limitado hasta la fecha debido al deterioro de la calidad del revestimiento y/o el espesor de revestimiento a velocidades de sustrato relativamente elevadas, es decir, velocidad del sustrato con respecto a la llama. En particular, a velocidades por encima de 30 m/min, las técnicas actuales de FACVD/CCVD no permiten la obtención de revestimientos con suficiente calidad, como se evalúa por medio del espesor de revestimiento que se puede obtener y por medio del ensayo de negro de carbono en combinación con una medición de color.

20 En el caso de superficies termo sensibles, dichas planchas de metal pintadas, sustratos poliméricos tales como sustratos de policarbonato, u otros materiales tales como vidrio o materiales textiles, se ha comprobado que resulta difícil obtener revestimientos de buena calidad por medio de FACVD debido al propio material que se destruye por medio de las temperaturas elevadas, o debido a reacciones químicas o físicas no deseadas/transformaciones que tienen lugar justo por debajo de la superficie más externa del sustrato, que provocan daño en términos de adhesión
25 de revestimiento, durabilidad, etc.

El documento DE 102004029911A1 describe un procedimiento para depositar de forma satisfactoria óxido de Ti y óxido de Si, sin inyectar directamente el precursor en el interior de la llama, sino proporcionando el flujo de precursor en las proximidades de dos quemadores FACVD. No obstante, la velocidad de este proceso también está limitada a 30 m/min.

Objetivos de la invención

30 La presente invención pretende proporcionar un procedimiento de FACVD/CCVD capaz de obtener buena calidad de revestimiento inorgánico sobre materiales termo sensibles.

Sumario de la invención

35 La invención se refiere a un procedimiento como se describe en las reivindicaciones adjuntas. De este modo, la invención se refiere a un procedimiento para depositar un revestimiento sobre un sustrato por medio de una técnica de deposición química de vapor asistida por llama, en la que se expone el sustrato a una llama producida por un quemador, al tiempo que se añaden elementos de precursor a dicha llama, y en el que el sustrato se somete a un movimiento relativo con respecto a dicho quemador, en el que el sustrato comprende sobre su superficie o consiste en un material termo sensible, en el que la deposición del revestimiento tiene lugar en dos o más etapas de
40 deposición sobre un sustrato opcionalmente pre-calentado, consistiendo cada etapa de deposición en un número de pases posteriores sobre la misma parte del sustrato, consistiendo cada uno de los pases en un movimiento de un sustrato con respecto a la llama a una velocidad de 30 m/min o más, no aplicándose enfriamiento externo durante dicho movimiento, y en el que después de cada etapa de deposición, el sustrato se somete a una etapa de enfriamiento, en la que el sustrato se enfría hasta su temperatura inicial.

45 De acuerdo con una realización, el sustrato se retira de la llama después de cada etapa, durante un período suficientemente largo para dejar que el sustrato se enfríe en condiciones de aire ambiental hasta su temperatura inicial. De acuerdo con otra realización, se retira el sustrato de la llama después de cada etapa y se enfría hasta su temperatura inicial por medio de enfriamiento forzado.

50 De acuerdo con realizaciones preferidas, dicho material termo sensible es polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) o Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS).

De acuerdo con una realización, dicho material termo sensible es PP, y

- la velocidad relativa entre la llama y el sustrato está entre 80 m/min y 200 m/min,

- cada etapa comprende dos o tres pases,
- el tiempo de enfriamiento entre etapas es de al menos 2 minutos,
- se precalienta el sustrato hasta una temperatura entre 40 °C y 75 °C.

De acuerdo con otra realización, dicho material termo sensible es PVC, y:

- 5
- la velocidad relativa entre la llama y el sustrato está entre 60 m/min y 80 m/min,
 - cada etapa comprende dos o tres pases,
 - el tiempo de enfriamiento entre etapas es de al menos 10 minutos,
 - el sustrato no se precalienta.

De acuerdo con otra realización, dicho material termo sensible es ABS, y:

- 10
- la velocidad relativa entre la llama y el sustrato está entre 80 m/min y 200 m/min,
 - cada etapa comprende dos o tres pases,
 - el tiempo de enfriamiento entre etapas es de al menos 10 minutos,
 - el sustrato no se precalienta.

De acuerdo con una realización, se aplican los siguientes parámetros en combinación con cualquiera de los anteriores:

- 15
- el flujo de precursor está entre 200 µl/min y 600 µl/min,
 - la proporción del flujo de precursor con respecto al flujo de gas en el quemador (gas de combustión + aire) está entre $0,9 \times 10^{-6}$ y $2,8 \times 10^{-6}$ (litro_{precursor}/litro_{gas}),
 - la distancia de sustrato y quemador está entre 10 mm y 15 mm.

20 El número de etapas puede ser de 3 ó 4. De acuerdo con una realización preferida, los elementos del precursor están configurados para producir un revestimiento de óxido de silicio. Dicho precursor puede ser HMDSO.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una vista esquemática de una configuración de FACVD de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

25 Los inventores de la presente invención han encontrado que, en particular sobre los materiales termo sensibles tales como los descritos anteriormente, se puede obtener buena calidad del revestimiento en términos de espesor y mediciones de negro de carbono/color por medio de FACVD, aumentando la velocidad relativa de sustrato hasta valores por encima de 30 m/min. De acuerdo con una realización más preferida, la velocidad relativa de sustrato está por encima de 40 m/min. De acuerdo con otra realización más preferida, la velocidad relativa de sustrato está por encima de 50 m/min. A estas velocidades elevadas, tiene lugar un "efecto de arrastre" del sustrato sobre la llama, como se ilustra en la figura 1. La flecha indica la velocidad relativa del cabezal de FACVD 1 con respecto al sustrato 2. A velocidades relativamente elevadas, la llama se extiende sobre una zona de reacción 3 por detrás del cabezal de FACVD. Se ha descubierto que este efecto reduce el flujo térmico hacia el sustrato, al tiempo que todavía proporciona calor suficiente para que los elementos de precursor reaccionen y formen un revestimiento. El flujo térmico reducido evita la reacción química y física no deseada que tiene lugar por debajo de la superficie del sustrato. El procedimiento de FACVD de la invención puede tener lugar a presión próxima a presión atmosférica, presión atmosférica o una presión más elevada.

La presente invención ha establecido intervalos preferidos para un número de parámetros de proceso, así como condiciones en términos de enfriamiento del sustrato, que permite que tenga lugar el efecto de arrastre anteriormente descrito, de manera que se obtenga un revestimiento de alta calidad a velocidades de sustrato relativas por encima de 30 m/min. En términos científicos, es necesario mantener la temperatura dinámica entre los límites dados. La temperatura dinámica se define como la temperatura en cada momento instantáneo de tiempo durante el proceso de deposición para un elemento material pequeño del material de sustrato. La temperatura dinámica es una función de los flujos de entropía y energía (principalmente definida por la temperatura y las reacciones de precursor) en el sistema termodinámico definido por la zona de reacción. De acuerdo con realizaciones preferidas, las condiciones para obtener un buen revestimiento también están relacionadas con el enfriamiento externo aplicado al sustrato. De acuerdo con realizaciones preferidas, no se aplica enfriamiento externo o se aplica un enfriamiento con aire intermitente, en lugar de un enfriamiento continuo por medio de un baño de agua o un recipiente térmico, que se aplica en los procedimientos de la técnica anterior. También, se han establecido los intervalos preferidos para un número de parámetros de proceso, en particular el flujo de precursor relativo al flujo de los gases del quemador, y la temperatura de pre-calentamiento del sustrato.

En lugar de la configuración de la figura 1, también es posible revestir el sustrato invirtiendo la configuración de la figura 1, es decir, suministrando la llama y el flujo de precursor hacia arriba hacia el sustrato que se mueve con respecto a la llama por encima de dicha llama. También es posible mover el sustrato en un plano vertical y

suministrar la llama y el precursor en sentido horizontal.

Los resultados del ensayo anterior demuestran que velocidades de proceso elevadas tienen como resultado un "efecto de enfriamiento" mayor, que es beneficioso para una buena formación de revestimiento, hasta el punto que el enfriamiento externo se vuelve menos y menos necesario, hasta el punto de no ser necesario. Junto con el "efecto de arrastre", esto tiene como resultado la formación de revestimientos de alta calidad sobre materiales que, hasta el momento, no podrían revestirse por medio de FACVD.

La presente invención revela los parámetros de proceso a aplicar para depositar un revestimiento por medio de FACVD sobre un sustrato que consiste en o que comprende sobre su superficie un material termo sensible. En el contexto de la presente invención, un "material termo sensible" se define como un material que no se puede revestir por medio de FACVD cuando la velocidad de sustrato relativa es menor que 30 m/min y cuando no se aplica enfriamiento externo. El enfriamiento externo se define en la presente memoria como enfriamiento forzado, es decir, un esfuerzo activo para enfriar el sustrato, además del enfriamiento del sustrato a través del contacto con el aire ambiente. Por ello, cuando no se aplica "enfriamiento externo", esto significa que el sustrato se enfría únicamente por medio de contacto con el ambiente.

De acuerdo con la invención, se realizan dos o más pases sobre la misma parte del sustrato, sin ningún enfriamiento externo del sustrato durante la deposición, después de lo cual se deja enfriar el sustrato hasta su temperatura inicial (temperatura ambiente o una temperatura de precalentamiento). Alternativamente, se enfría el sustrato hasta su temperatura inicial por medio de enfriamiento forzado (por ejemplo enfriamiento por aire forzado o enfriamiento por agua) entre las etapas. Se define un paso como un movimiento continuo de un cabezal de FACVD con respecto al sustrato o viceversa. Esto puede ser un cabezal de FACVD móvil que se mueve linealmente sobre un sustrato plano, o un sustrato montado sobre un cilindro rotatorio, que se mueve por debajo de un cabezal de FACVD estacionario. A continuación, una secuencia de dichos pases se denomina una etapa de deposición. El procedimiento comprende dos o más etapas de deposición, con una etapa de enfriamiento (enfriamiento en el ambiente o enfriamiento forzado) entre las etapas de deposición y después de la última etapa de deposición. De acuerdo con la invención, cada pase se lleva a cabo a una velocidad relativa entre el cabezal de FACVD y el sustrato de más de 30 m/min, preferentemente más de 40 m/min, más preferentemente más de 50 m/min. La velocidad máxima depende del tipo de sustrato y del revestimiento aplicado.

Parámetros de proceso específicos preferidos se proporcionan a continuación para los casos en los que el material termo sensible es Poli(Cloruro de Vinilo) (PVC), Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) o polipropileno (PP).

Para PP, se prefieren las siguientes condiciones:

- velocidad relativa entre el quemador y el sustrato: entre 80 m/min y 200 m/min de revestimiento en un número de etapas de deposición de dos o tres pases en cada etapa, con un tiempo de enfriamiento al aire ambiente de al menos 10 min entre etapas,
- pre-calentar el sustrato antes del revestimiento hasta una temperatura de pre-calentamiento entre 40° y 75 °C.

De acuerdo con otra realización preferida, el número de etapas aplicadas sobre PP es de 3 ó 4. De acuerdo con una realización mas preferida, la distancia sustrato-quemador es de 1 cm.

Para PVC, se prefieren las siguientes condiciones:

- velocidad relativa entre el quemador y el sustrato: entre 60 m/min y 80 m/min,
- revestimiento en un número de etapas de deposición de dos o tres pases en cada etapa, con un tiempo de enfriamiento al aire ambiente de al menos 10 min entre etapas.
- sin pre-calentamiento.

De acuerdo con una realización preferida, el número de etapas aplicadas sobre PVC es de 3 ó 4. De acuerdo con una realización preferida adicional, la distancia sustrato-quemador es de 1,5 cm.

Para ABS, se prefieren las siguientes condiciones:

- velocidad relativa entre el quemador y el sustrato: entre 80 m/min y 200 m/min,
- revestimiento en un número de etapas de deposición de dos o tres pases en cada etapa, con un tiempo de enfriamiento al aire ambiente de al menos 10 min entre etapas.
- sin pre-calentamiento.

De acuerdo con una realización preferida, el número de etapas aplicadas sobre ABS es de 3 ó 4. De acuerdo con una realización adicional preferida, la distancia de sustrato-quemador es de 1,5 cm.

A parte de lo anterior, se prefieren los siguientes parámetros de proceso para los tres materiales:

- 200-600 µl/min de flujo de precursor,
- proporción de flujo de precursor/flujo de gas de quemador (gas de combustión + aire) entre $0,9 \times 10^{-6}$ y $2,8 \times$

- 10^{-6} / (litro_{precursor}/litro_{gas}), nótese: precursor líquido está en fase líquida y los gases en fase gas.
- la distancia entre el quemador y el sustrato está entre 10 mm y 15 mm.

5 Por ejemplo, el flujo de precursor puede ser un flujo de HMDSO de 400 μ l/min, el quemador de FACVD se puede alimentar con un flujo de propano de 9,1 l/min, y un flujo de aire de 200 l/min (el flujo de gas de quemador es de 209,1 l/min, la proporción es de $1,9 \times 10^{-6}$).

De acuerdo con realizaciones preferidas, el precursor que se usa en la invención es apropiado para la formación de un revestimiento de óxido-silicio sobre la superficie. Un precursor preferido es hexametildisiloxano (HMDSO): aplicado en las condiciones anteriores, este precursor permite producir un revestimiento sobre los tres materiales PP, PVC y ABS con buenas propiedades de limpieza fácil.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de deposición de un revestimiento sobre un sustrato (2) por medio de una técnica de deposición química de vapor asistida por llama, en el que el sustrato se expone a una llama producida por un quemador (1), al tiempo que se añade un flujo de elementos de precursor a dicha llama, y en el que el sustrato se somete a un movimiento relativo con respecto a dicho quemador, en el que el sustrato comprende su superficie o consiste en un material termo sensible, en el que la deposición del revestimiento tiene lugar en dos o más etapas de deposición sobre un sustrato opcionalmente pre-calentado, consistiendo cada etapa de deposición en un número de pases posteriores sobre la misma parte del sustrato, consistiendo cada pase en un movimiento del sustrato con respecto a la llama a una velocidad de 30 m/min o más, no aplicándose enfriamiento externo durante dicho movimiento, y en el que después de cada etapa de deposición, se somete el sustrato a una etapa de enfriamiento, en la que el sustrato se enfría hasta su temperatura inicial.
- 2.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato se retira de la llama después de cada etapa, durante un período suficientemente largo para dejar que el sustrato se enfríe al aire ambiente hasta su temperatura inicial.
- 3.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato se retira de la llama después de cada etapa y se enfría hasta su temperatura inicial por medio de enfriamiento forzado.
- 4.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material termo sensible es polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) o Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS).
- 5.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho material termo sensible es PP, y en el que
- velocidad relativa entre la llama y el sustrato está entre 80 m/min y 200 m/min,
 - cada etapa comprende dos o tres pases,
 - el tiempo de enfriamiento entre etapas es de al menos 2 minutos,
 - se precalienta el sustrato hasta una temperatura entre 40 °C y 75 °C.
- 6.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho material termo sensible es PVC, y en el que:
- velocidad relativa entre la llama y el sustrato está entre 60 m/min y 80 m/min,
 - cada etapa comprende dos o tres pases,
 - el tiempo de enfriamiento entre etapas es de al menos 10 minutos,
 - el sustrato no se precalienta.
- 7.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho material termo sensible es ABS, y en el que:
- velocidad relativa entre la llama y el sustrato está entre 80 m/min y 200 m/min,
 - cada etapa comprende dos o tres pases,
 - el tiempo de enfriamiento entre etapas es de al menos 10 minutos,
 - el sustrato no se pre-calienta.
- 8.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
- el flujo de precursor está entre 200 µl/min y 600 µl/min,
 - la proporción del flujo de precursor con respecto al flujo de gas en el quemador (gas de combustión + aire) está entre $0,9 \times 10^{-6}$ y $2,8 \times 10^{-6}$ ($\text{litrO}_{\text{precursor}}/\text{litrO}_{\text{gas}}$),
 - la distancia de sustrato y quemador está entre 10 mm y 15 mm.
- 9.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el número de etapas es de 3 ó 4.
- 10.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los elementos de precursor están configurados para producir un revestimiento de óxido de silicio.
- 11.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho precursor es HMDSO.

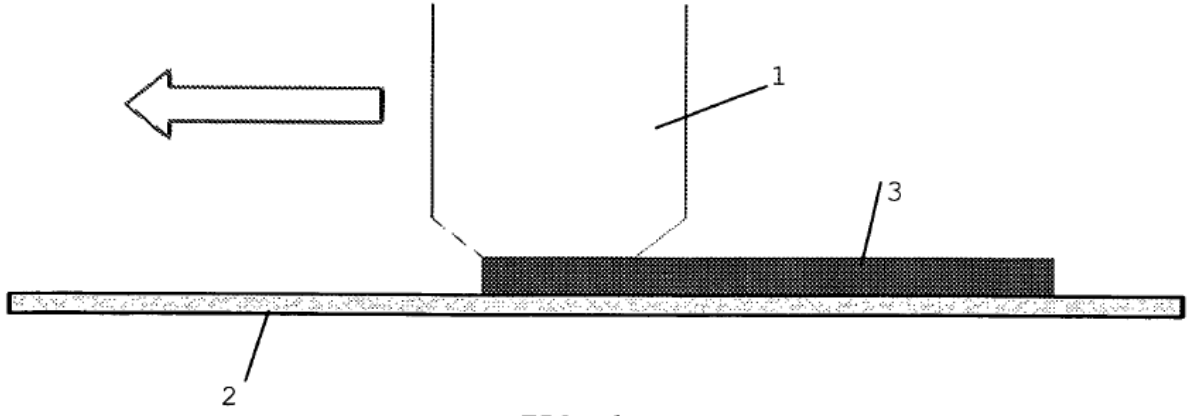


FIG. 1