

(12)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 738 584

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

51 Int. Cl.: **B05D 1/00 H01J 37/32** B05D 3/04

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacior	nal: 06.0	5.2015	PCT/EP2015/	059979
87 Fecha y número de publicación internacional:	12.11.201	5 WO	15169864	
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	06.05.201	5 E 15	719495 (2)	
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea:	24.04.201	9 EP 3	3140047	

⁽⁵⁴⁾ Título: Método de formación de películas delgadas de polímero regulares mediante deposición de plasma atmosférico

³⁰ Prioridad:	Titular/es:
 67.05.2014 LU 92445 (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 23.01.2020 	LUXEMBOURG INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (LIST) (100.0%) 5, avenue des Hauts-Fourneaux 4362 Esch-sur-Alzette, LU (72) Inventor/es:
	BOSCHER, NICOLAS; CHOQUET, PATRICK; DUDAY, DAVID y HILT, FLORIAN (74) Agente/Representante: TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

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

Método de formación de películas delgadas de polímero regulares mediante deposición de plasma atmosférico

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se enmarca en el campo de la formación de películas delgadas de polímero. En particular, la invención se refiere a la formación de películas delgadas de polímeros regulares mediante técnicas de deposición de plasma.

10 Antecedentes

[0002] Los polímeros son cadenas largas de moléculas orgánicas, que se reúnen a partir de muchas pequeñas unidades repetitivas, los monómeros. Las propiedades de los polímeros son muy variadas y se pueden ajustar para aplicaciones específicas seleccionando debidamente las identidades de monómero, al igual que su configuración y microestructura.

[0003] Se conoce el uso de métodos de deposición química en fase de vapor, CVD, para formar un recubrimiento orgánico en un sustrato. Las técnicas de CVD permiten formar películas delgadas conformes en una variedad de 20 materiales de sustrato con una variedad de geometrías. Las películas depositadas están sustancialmente libres de impurezas tales como solventes, iniciadores o plastificantes usados en la química húmeda. La CVD de recubrimientos orgánicos se realiza normalmente mediante procesos térmicos o activados con plasma. Asimismo, es un hecho conocido que las variantes de la CVD, tales como la deposición química iniciada en fase de vapor, iCVD, o la CVD oxidativa, oCVD, se pueden usar bajo ciertas condiciones para depositar capas de 25 polímero en un sustrato. Aunque dichos procesos conocidos tienen generalmente buenos resultados, las condiciones bajo las cuales tales procesos son llevan a cabo requieren típicamente un espacio cerrado sellado y

- presurizado en el dispositivo de recubrimiento. Esto supone un inconveniente dado que requiere dispositivos de recubrimiento técnicamente implicados y costosos, que impiden en muchos casos las aplicaciones prácticas de los procesos de CVD.
- 30

15

[0004] Los procesos de deposición química en fase de vapor mejorada por plasma conocidos, PE-CVD, se pueden llevar a cabo a presión baja o atmosférica. Estos se han investigado para la deposición de recubrimientos orgánicos. Se han logrado retenciones de grupo funcional alto mediante descargas suaves de plasma, incluyendo descargas de plasma pulsado, lo que hace que los recubrimientos orgánicos obtenidos sean

- 35 adecuados para las aplicaciones de adhesión. Sin embargo, los llamados polímeros de plasma creados durante la PE-CVD muestran generalmente una estructura altamente ramificada y reticulada tridimensional compuesta por fragmentos recombinados de forma aleatoria, que los distingue de los polímeros sintetizados por métodos convencionales. Los polímeros de plasma de estructura compleja obtenidos por PE-CVD son poco adecuados para las aplicaciones que implican las llamadas capas funcionales inteligentes, que permiten, por ejemplo 40 detectar el gas, que pueden ser ópticamente activas o sensibles a la temperatura, o que pueden ser
- electroconductoras. Tales capas funcionales requieren estructuras de polímeros lineales y regulares.

[0005] Las técnicas de deposición química en fase de vapor mejorada por plasma de presión atmosférica implican el uso de corriente alterna de alta tensión, CA, como, por ejemplo, en la descarga de barrera dieléctrica a presión atmosférica, AP-DBD. Un proceso de AP-DBD puede operar a temperatura ambiente, y se ha usado 45 para aplicaciones industriales tales como la deposición de película delgada, la limpieza de superficies, la esterilización o descontaminación, la mejora de la humectabilidad o la adhesión. Según el estado de la técnica, la deposición de capas de polímero regular no se ha conseguido usando procesos de AP-DBD. Los procesos de AP-DBD con CA dependen de descargas de corriente de varias decenas de microsegundos, que inducen un

gran número de reacciones de reticulación de lado aleatorio y llevan a la formación de numerosos grupos de 50 químicos nuevos. Bajo el bombardeo de electrones y los canales de corriente conocidos como filamentos, se forman orificios y heterogeneidades en las películas delgadas depositadas. Tales procesos conocidos son, por lo tanto, difíciles de controlar, especialmente para obtener las estructuras regulares regueridas en las capas delgadas de polímero funcionales. La solicitud de patente inglesa publicada GB 2 493 090 A divulga una 55 producción de polímero en un medio de excitación, preferiblemente por deposición de plasma pulsada. Se aplica

una presión baja de 0,2 mbar durante 3 minutos antes del encendido por descarga eléctrica.

[0006] Un objetivo de la presente invención es proponer un método para formar películas delgadas de polímero que reducen al menos algunos de los inconvenientes que están presentes en la técnica anterior.

Resumen de la invención

[0007] Un objetivo de la invención es proporcionar un método para formar una película delgada de polímero en un sustrato. El método es destacable por el hecho de que comprende las siguientes etapas sucesivas:

65

60

proporcionar una mezcla que comprende al menos un material de formación de polímero;

 aplicar una secuencia de impulsos de plasma atmosférico a la mezcla para formar una película delgada de polímero en una porción de superficie de un sustrato, que entra en contacto con dicha mezcla, y donde cada impulso de plasma presenta

una duración t_{on}, comprendida entre un nanosegundo y un microsegundo, durante la cual el plasma se descarga, y

una duración t_{OFF}, comprendida entre un microsegundo y un segundo, durante la cual el plasma no se descarga,

y donde el ciclo de trabajo de un impulso de descarga de plasma, proporcionado por T_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF}) es inferior a 1 %. El ciclo de trabajo puede además ser inferior a 0,1 %.

10

5

[0008] La secuencia puede preferiblemente ser una secuencia periódica.

[0009] Preferiblemente, cada descarga de plasma se puede generar por un impulso de tensión, que aumenta la tensión disruptiva de descarga de plasma en un nanosegundo a un microsegundo. Alternativamente, se puede usar una descarga de microondas pulsada para inducir las descargas pulsatorias del plasma. La descarga de plasma puede ser una descarga de barrera dieléctrica homogénea, una descarga de corona o una descarga de arco.

[0010] Preferiblemente, la velocidad de aumento de tensión del impulso de tensión puede ser de al menos 10
 V·ns-1 en valor absoluto. Lo mismo puede se puede aplicar preferiblemente a la velocidad de caída de tensión del impulso de tensión.

[0011] Los impulsos de tensión pueden preferiblemente repetirse a una frecuencia inferior a un kHz, preferiblemente inferior a cien Hz.

25

[0012] El impulso de tensión puede además ser un impulso de tensión de onda cuadrada. Puede ser preferible además que la duración de un impulso de tensión cuadrada esté comprendido entre un nanosegundo y un microsegundo. La onda cuadrada puede ser bipolar o una onda cuadrada unipolar positiva o negativa.

- 30 [0013] Preferiblemente, el material de formación de polímero puede ser un monómero. El monómero puede, por ejemplo, seleccionarse entre moléculas que comprenden al menos un grupo polimerizable, que incluye los grupos insaturados (por ejemplo enlaces dobles tales como alilo, vinilo o grupos acrílicos y enlaces triples tales como etinilo) o entre moléculas con una estructura cíclica.
- 35 [0014] Entre la lista prácticamente infinita de monómeros que se pueden depositar mediante el método descrito aquí, se puede citar: N-isopropilacrilamida (NIPAAm), adecuada para el crecimiento de polímeros sensibles a la temperatura; metacrilato de heptadecafluorodecilo (HFDMA), adecuado para la preparación de superficies superhidrófobas; metacrilato de perfluoroalquiletilo (PFEMA), adecuado para la preparación de superficies hielófobas; óxido de hexafluoropropileno (HFPO), adecuado para la preparación de membranas de purificación
- 40 de agua; di(etilenglicol)diviniléter (DEGDVE), adécuado para la reticulación de cadenas de polímero lineal para evitar su disolución y mejorar su estabilidad; metacrilato de glicidilo (GMA), adecuado para la deposición de estratos funcionalizados epoxídicos para aplicaciones de adhesión e injerto; bis(trifluorometilsulfonil)imida de1etil-3-vinilimidazolio ([EVIm][TFSI]), adecuada para la formación de líquido iónico polimerizado (PIL); 1,3,5trimetil-1,3,5-trivinilciclotrisiloxano (V3D3), adecuado para la deposición de capas de aislamiento de polímero
- 45 ultradelgadas; metacrilato de dietilaminoetilo (DEAEMA), adecuado para la deposición de polímero funcionalizado de amina terciaria para aplicaciones de adhesión e injerto; 2,4,6,8-tetravinil-2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano (V4D4), adecuado para la deposición de electrolitos de película delgada dopados por iones de litio; acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo (PFDA), adecuado para la preparación de células de combustible de membrana de intercambio de protón (PEMFC); ácido acrílico (AA), adecuado para la formación
- de polímero biocompatible para usar como un polielectrolito en aplicaciones biomédicas; vinilpirrolidona (VP), adecuada para la deposición de materiales de hidrogel; ácido metacrílico (MAA), adecuado para aplicaciones donde se requiere una fracción de ácido carboxílico; metacrilato de o-nitrobenzilo (oNBMA), adecuado para la formación de películas delgadas de polímero fotosensible hidrófobo; metacrilato de propargilo (PMA), adecuado para la deposición de películas delgadas de polímero de clic activo; metacrilato de hidroxietilo (HEMA), adecuado
- 55 para la deposición de películas delgadas de hidrogel con fracciones de hidroxilo hidrófilo y altas capacidades de inflamación; diacrilato de etilenglicol (EGDA), adecuado para la preparación de capas de polímero sensibles al pH; divinilbenceno (DVB), adecuado para la formación de membranas de separación de gas; 2- metacrilato de (perfluorooctil)etilo (PFOEMA), adecuado para la formación de superficies superhidrófobas; metilmetacrilato (MMA), adecuado para la deposición de capas de polímero de protección contra la luz; di(vinil éter) de
- 60 di(etilenglicol), adecuado para la preparación de capas sensibles al pH; metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, adecuado para la deposición de películas delgadas zwitteriónicas; dimetacrilato de etilenglicol, adecuado para la preparación de membranas de ósmosis inversa; dietilalilfosfato (DEAP), adecuado para la deposición de recubrimientos protectores de formación de carbón; 5,10,15,20-(tetra-4-etenilfenil)porfrina de zinc, adecuada para aplicaciones de detección de gas colorimétrico; 5,10,15,20-(tetra-4-etenilfenil)porfrina de cromo, adecuada
- 65 para la formación de catalizadores de película delgada; 5,10,15,20-(tetra-4-vinilfenil)porfirina de hierro; aminoestireno (AS), adecuado para la preparación de superficies con altas densidades de grupos -NH₂

funcionalizables; 1-vinil-2-pirrolidona (VP), adecuada para la deposición de capas de polímero hidrófilas, biocompatibles y antiincrustantes; metacrilato 2-(dimetilamino)etilo (DMAEMA), adecuado para la preparación de superficies antiincrustantes; metacrilato de etilo de 2-(diisopropilamino) (PDPAEMA), adecuado para la preparación de superficies que pueden alternar entre estados superhidrófobos y superhidrófilos; metacrilato de

- 5 ciclohexilo (CHMA), adecuado para el recubrimiento de canales microfluídicos; metacrilato de éter metílico (MeMA), adecuado para la deposición de películas delgadas de electrolito de polímero para baterías de ión de litio; meta-dietinilbenzeno (MDEB), adecuado para la deposición de películas delgadas de polímero semiconductor; etilenglicol, adecuado para la deposición de películas delgadas de polímero hidrosoluble; dietilaminoetilacrilato (DEAEA); dimetilaminometilestireno (DMAMS); anhídrido maleico (MA); hexavinildisiloxano
- 10 (HVDSO); etilacrilatos; acrilato de propilo; butil acrilato; acrilato de pentilo; acrilato de hexilo; viniltrimetilsilicona de 2-hidroxietilmetacrilato (VTMS); fluoruro de vinilideno (VDF); metacrilato de neopentilo (NPMA); metacrilato de ciclohexilo (CHMA); dimetacrilato de etileno (EDMA); 4-vinilpiridina (4VP) dimetilacrilamida; 2-hidroxietilo metacrilato; perfluoralquilo metacrilato etílico; pentafluorofenilmetacrilato (PFM); trivinilpentametiltrisiloxano (TVTSO); metacrilato de dimetilaminoetilo; metacrilato de perfluoroalquiletilo (PFEMA); alcohol de vinilo (VA);
- 15 dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA); n-vinil-2-caprolactama (NVCL); 2,4,6,-trimetil-2,4,6,-trivinilciclotrisilazano; 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetravinilciclotetrasilazano; vinil acetato, adecuado para aplicaciones de adhesión; cloruro de vinilo; estireno; y propileno.

[0015] La mezcla y/o el material de formación de polímero puede preferiblemente ser un gas, vapor, líquido, 20 aerosol o sólido.

[0016] La mezcla puede comprender preferiblemente al menos un solvente orgánico. El solvente puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que comprende ácido acético, acetona, acetonitrilo, n-Pentanol, n-Butanol, 2-Metil-2-Propanol, Butilacetato, clorobenzeno, cloroformo, ciclohexano, diclorometano, dietiléter, 1,2,-Dicloroetileno, Diisopropiléter, dioxano, dimetilformamida, etanol, etilacetato, Etilmetilcetona, heptano, hexano, Isopropilalcohol, 3-Metil-1-Butanol, metanol, pentano, n-Propilalcohol, Pentacloroetano, 1,1,2,2,-Tetracloroetano, 1,1,1,-Tricloroetano, Tetracloroetileno, tetraclorometano, tetrahidrofurano, tolueno, tricloroetileno, agua, xileno.

[0017] La porción de superficie del sustrato que entra en contacto con dicha mezcla puede comprender preferiblemente un material aislante, semiconductor o conductor.

[0018] El sustrato y/o la cámara de deposición de plasma puede preferiblemente proporcionarse a una temperatura de entre -50 y 20 °C. El sustrato y/o la cámara de deposición de plasma puede preferiblemente proporcionarse a una temperatura de entre 20 y 100 °C.

35

30

[0019] Preferiblemente, el gas del proceso puede comprender al menos un gas seleccionado del grupo que comprende argón, dióxido de carbono, helio, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno.

[0020] Preferiblemente, el gas del proceso de plasma puede comprender al menos un material de formación de polímero.

[0021] Preferiblemente, el sustrato y el plasma pueden proporcionarse en un espacio cerrado que incluye una atmósfera que comprende al menos 99 % de Ar, He, N₂ o aire.

- 45 [0022] El gas del proceso de plasma puede comprender preferiblemente un iniciador de polimerización gaseosa. El iniciador gaseoso puede adicional y preferiblemente seleccionarse entre el grupo que comprende peróxidos, arilcetonas y compuestos azoicos de alquilo.
- [0023] El gas del proceso de plasma puede comprender preferiblemente un agente oxidante. El agente oxidante puede adicional y preferiblemente seleccionarse entre el grupo que comprende bromo, compuestos de bromuro, cloro, compuestos de cloruro, compuestos de clorito, compuestos de clorato, compuestos de cromato, ácido crómico, ácido dicrómico, compuestos de bicromato, compuestos percloratos, flúor, compuestos de fluoruro, compuestos de cromo hexavalente, peróxido de hidrógeno, compuestos de hipoclorito, compuestos de hipohalita, peróxidos inorgánicos, yodo, compuestos de yoduro, compuestos de nitrato, ácido nítrico, óxido nitroso, tetróxido de osmio, oxígeno, ozono, ácido peroxidisulfúrico, ácido peroximonosulfúrico, nitrato de potasio,
- óxido de plata, perborato sódico, ácido sulfúrico y agua.

[0024] La invención proporciona un método de formación de películas delgadas de polímero funcionales y llamadas inteligentes, que requieren estructuras de polímero regular y lineal. Mediante el uso de métodos conforme a la presente invención, las películas delgadas de polímero o copolímero lineal convencional se pueden hacer crecer por polimerización por crecimiento de cadena, por polimerización por radicales libres, por polimerización por radicales libres controlada, por polimerización por etapas, por polimerización oxidativa controlada y por polimerización por apertura de anillo. El proceso es operable a presión atmosférica o presiones atmosféricas cercanas a la presión atmosférica, lo que reduce la necesidad de un equipo con espacios cerrados de deposición de presión regulada y sellados. Esto permite también el uso del proceso en sustratos con

geometrías complejas, ya que los espacios cerrados de procesamiento conocidos se adaptan fácilmente al uso

con el proceso según la invención. El método según la invención no requiere necesariamente agentes de iniciación u oxidantes como es el caso en los procesos CVD conocidos. La invención se basa en descargas de corriente muy cortas, que, por ejemplo, pueden ser inducidas por impulsos de tensión con un tiempo de subida rápido. Por lo tanto, emplea menos energía que los métodos AP-DBD conocidos que usan plasma pulsado

- 5 sinusoidal con CA con ciclos de trabajo mucho más altos. Por lo tanto, el sustrato absorbe menos energía, la temperatura del cual no se ve significativamente alterada por el impacto de las descargas de plasma pulsado. Esto permite sucesivamente controlar la temperatura del sustrato durante la deposición. Por ejemplo, el sustrato puede calentarse, lo que promueve la desorción de cadenas de polímero más cortas y oligómeros menores. Alternativamente, el sustrato se puede enfriar durante la deposición, promoviendo así la condensación del
- 10 monómero en la superficie del sustrato, lo que mejora la velocidad de deposición. Debido al rápido tiempo de subida de tensión, la AP-DBD de impulso cuadrado corto conforme a la invención opera con impulsos de corriente de descarga diferentes en las fases de subida y caída de la tensión. La descarga de corriente corta producida, con una amplia proporción de electrones de energía alta, induce eficazmente la formación de radicales libres que inician el proceso de polimerización por radicales libres. La duración de la descarga de
- 15 corriente corta permite el uso de ciclos de trabajo muy por debajo de 0,1 %, mientras que mantiene la t_{OFF} en el rango del milisegundo. El impacto de la descarga de plasma en la química de película delgada resultante se ve por lo tanto minimizado. Por otro lado, la reacción de polimerización por radicales libres, que se produce durante más del 99,9 % del proceso de deposición, se ve favorecida de forma masiva. Por lo tanto, películas delgadas compuestas de unidades de polímeros repetidos bien definidos y libres de defectos crecen al usar la invención.
- 20

35

55

[0025] Según el conocimiento de los inventores, hasta el momento no ha habido ninguna evidencia científica que muestre que el encendido de descargas de plasma atmosférico ultracortas usando frecuencias de repetición muy bajas pueda inducir un proceso de polimerización lineal.

25 Breve descripción de los dibujos

[0026] En lo sucesivo, la invención se describirá mediante formas de realización preferidas y basadas en las figuras, entre los cuales:

- 30 la figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra las etapas del método principal según una forma de realización preferida de la invención;
 - la figura 2 es una ilustración esquemática de una forma de realización preferida de un dispositivo para realizar la invención;
 - la figura 3 es una ilustración esquemática de una forma de realización preferida de un dispositivo para realizar la invención;
 - la figura 4 es una ilustración esquemática de una forma de realización preferida de un dispositivo para realizar la invención;
 - la figura 5 muestra la tensión aplicada y la descarga de corriente de plasma asociada medidas usando una forma de realización preferida de la invención;
- 40 la figura 6 muestra la tensión aplicada y la descarga de corriente de plasma asociada medidas usando un método de la técnica anterior;
 - la figura 7 muestra la dependencia de las velocidades de crecimiento de las películas delgadas de polímero en el ciclo de trabajo de impulso de descarga para una forma de realización preferida de la invención y para un método de la técnica anterior;
- 45 la figura 8 muestra el aumento de grosor de la película delgada de polímero por ciclo de crecimiento en función de la duración de ciclo para una forma de realización preferida de la invención y para un método de la técnica anterior;
 - la figura 9 muestra espectros de FTIR del monómero de metacrilato de glicidilo y de un metacrilato de poli(glicidilo) polimerizado de forma convencional;
- 50 la figura 10 muestra espectros de FTIR de películas delgadas de polímero hechas crecer a partir de varios ciclos de trabajo usando una forma de realización preferida de la invención;

 la figura 11 muestra espectros de FTIR de películas delgadas de polímero hechas crecer a partir de varios ciclos de trabajo usando un método de la técnica anterior;

- la figura 12 muestra espectros de XPS de películas delgadas de polímero hechas crecer a partir de varios ciclos de trabajo usando una forma de realización preferida de la invención;
 - la figura 13 ilustra los resultados de AP-MALDI-HRMS para una muestra obtenida usando una forma de realización preferida de la invención;
 - la figura 14 muestra cromatogramas de exclusión por tamaño de una película delgada de polímero formada usando una forma de realización preferida de la invención;
- 60 la figura 15 ilustra los resultados de MALDI-MS para una muestra obtenida usando una forma de realización preferida de la invención;
 - las figuras 16a y 16b muestran diferentes pulsaciones de tensión de frecuencia usadas de acuerdo con una forma de realización preferida de la invención;
- la figura 16c muestra diferentes corrientes de descarga asociadas a las pulsaciones mostradas en las figuras 16a y 16b;

- la figura 17 ilustra velocidades deposición de masa observadas usando una forma de realización preferida de la invención;
- la figura 18 ilustra la eficiencia de la velocidad de deposición de masa considerando la energía usada en 1 segundo observada usando una forma de realización preferida de la invención para diferentes ciclos de trabajo;
- la figura 19 ilustra concentraciones atómicas relativas de películas poliméricas depositadas usando una forma de realización preferida de la invención, y de DEAP y poliDEAP;
- la figura 20 ilustra espectros de XPS de alta resolución de las contribuciones de C 1s de poliDEAP polimerizado convencional y DEAP polimerizado con plasma con un ciclo de trabajo de 0,001 % conforme a una forma de realización preferida de la invención;
- figura 21 ilustra espectros de FTIR de polímeros de plasma de DEAP formados usando una forma de realización preferida de la invención y del poliDEAP sintetizado mediante un método de polimerización por radicales libres conocido;
- las figuras 22a-c muestran espectros de AP-MALDI-HRMS de una película delgada de polímero formada usando una forma de realización preferida de la invención.

Descripción detallada

5

10

15

- [0027] La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra las etapas principales de una forma de realización preferida 20 de la invención. En una primera etapa 10, se proporciona una mezcla que comprende al menos un material de formación de polímero. Aunque la mezcla puede consistir únicamente en el material de formación de polímero como tal, puede comprender alternativamente otros componentes, tales como por ejemplo un solvente orgánico. La inclusión de tales componentes adicionales puede, por ejemplo, tener un impacto en la velocidad de deposición de película o en la porosidad de la capa depositada. El material de formación de polímero es
- 25 ventajosamente un monómero, que se elige de modo que la cadena de polímero regular y lineal que comprende el monómero muestre las propiedades que la aplicación deseada requiere. Entre la lista prácticamente infinita de monómeros que se pueden depositar mediante el método descrito aquí, se pueden citar: N-isopropilacrilamida (NIPAAm), adecuada para el crecimiento de polímeros sensibles a la temperatura; metacrilato de heptadecafluorodecilo (HFDMA), adecuado para la preparación de superficies superhidrófobas; metacrilato de
- perfluoroalquiletilo (PFEMA), adecuado para la preparación de superficies hielófobas; óxido de hexafluoropropileno (HFPO), adecuado para la preparación de membranas de purificación de agua; 30 di(etilenglicol)diviniléter (DEGDVE), adecuado para la reticulación de cadenas de polímero lineales para evitar su disolución y mejorar su estabilidad; metacrilato de glicidilo (GMA), adecuado para la deposición de capas funcionalizadas epoxídicas para aplicaciones de adhesión e injerto; bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-
- 35 vinilimidazolio ([EVIm][TFSI]), adecuada para la formación de líquido iónico polimerizado (PIL); 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilciclotrisiloxano (V3D3), adecuado para deposición de capas de aislamiento de polímero ultradelgadas; metacrilato de dietilaminoetilo (DEAEMA), adecuado para la deposición de polímero funcionalizado de amina terciaria para aplicaciones de adhesión e injerto; 2,4,6,8-tetravinil-2,4,6,8tetrametilciclotetrasiloxano (V4D4), adecuado para la deposición de electrolitos de película delgada dopados por
- 40 iones de litio; acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo (PFDA), adecuado para la preparación de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC); ácido acrílico (AA), adecuado para la formación de polímeros biocompatibles para usar como un polielectrolito en aplicaciones biomédicas: vinilpirrolidona (VP). adecuada para la deposición de materiales de hidrogel; ácido metacrílico (MAA), adecuado para aplicaciones donde se requiere una fracción de ácido carboxílico; metacrilato de o-nitrobenzilo (oNBMA), adecuado para la
- 45 formación de películas delgadas de polímero fotosensible hidrófobo; metacrilato de propargilo (PMA), adecuado para la deposición de películas delgadas de polímero de clic activo; metacrilato de hidroxietilo (HEMA), adecuado para la deposición de películas delgadas de hidrogel con fracciones de hidroxilo hidrófilo y altas capacidades de hinchamiento; diacrilato de etilenglicol (EGDA), adecuado para la preparación de capas de polímero sensibles al pH; divinilbenceno (DVB), adecuado para la formación de membranas de separación de gas; metacrilato de 2-
- 50 (perfluorooctil)etilo (PFOEMA), adecuado para la formación de superficies superhidrófobas; metilmetacrilato (MMA), adecuado para la deposición de capas de polímero de protección de la luz; di(vinil éter) de di(etilenglicol), adecuado para la preparación de capas sensibles al pH; metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, adecuado para la deposición de películas delgadas zwitteriónicas; dimetacrilato de etilenglicol, adecuado para la preparación de membranas de ósmosis inversa; dietilalilfosfato (DEAP), adecuado para la deposición de recubrimientos
- 55 protectores de formación de carbón; 5,10,15,20-(tetra-4-etenilfenil)porfirina de zinc, adecuada para aplicaciones de detección de gas colorimétrico; 5,10,15,20-(tetra-4-etinilfenil)porfirina de cromo, adecuada para la formación de catalizadores de película delgada; 5,10,15,20-(tetra-4-vinilfenil)porfirina de hierro; aminoestireno (AS), adecuada para la preparación de superficies con altas densidades de grupos -NH₂ funcionalizables; 1-vinil-2pirrolidona (VP), adecuada para la deposición de capas de polímero hidrófilas, biocompatibles y antiincrustantes;
- 60 metacrilato 2-(dimetilamino)etilo (DMAEMA), adecuado para la preparación de superficies antiincrustantes; metacrilato de 2-(diisopropilamino)etilo (PDPAEMA), adecuado para la preparación de superficies que pueden alternar entre estados superhidrófobos y superhidrófilos; metacrilato de ciclohexilo (CHMA), adecuado para el recubrimiento de canales microfluídicos; metacrilato de éter metílico (MeMA), adecuado para la deposición de películas delgadas de electrolito de polímero para baterías de ion de litio; meta-dietinilbenzeno (MDEB), adecuado para la deposición de películas delgadas de polímero semiconductor; etilenglicol, adecuado para la

65

6

polímero hidrosoluble; dietilaminoetilacrilato (DEAEA): deposición de películas delgadas de dimetilaminometilestireno (DMAMS); anhídrido maleico (MA); hexavinildisiloxano (HVDSO); etilacrilatos; acrilato de propilo; butil acrilato; acrilato de pentilo; acrilato de hexilo; viniltrimetilsilicona de 2-hidroxietilmetacrilato (VTMS);fluoruro de vinilideno (VDF); metacrilato de neopentilo (NPMA); metacrilato de ciclohexilo (CHMA); dimetacrilato de etileno (EDMA); 4-vinilpiridina (4VP) dimetilacrilamida; metacrilato de 2-hidroxietilo; metacrilato etílico de perfluoralquilo; pentafluorofenilmetacrilato (PFM); trivinilpentametiltrisiloxano (TVTSO); metacrilato de dimetilaminoetilo; metacrilato de perfluoroalquiletilo (PFEMA); alcohol de vinilo (VA); dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA);); n-vinil-2-caprolactama (NVCL); 2,4,6,-trimetil-2,4,6,-trivinilciclotrisilazano; 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-

5

- tetravinilciclotetrasilazano; vinil acetato, adecuado para aplicaciones de adhesión; cloruro de vinilo; estireno; y
 propileno. La persona experta será capaz de elegir el material de formación de polímero según sea necesario para una aplicación específica. Dichas aplicaciones comprenden preferiblemente el uso capas y/o recubrimientos de polímero inteligentes o altamente funcionales. El sustrato sobre el que se va a formar la película delgada de polímero es, por ejemplo, un material conductor o semiconductor. Alternativamente, el sustrato puede ser cualquier material aislante. El sustrato puede por ejemplo ser vidrio, o metal, como acero. En particular, el sustrato puede tener una geometría plana o tridimensional. Dependiendo de la geometría y los medios usados
- 15 sustrato puede tener una geometria plana o tridimensional. Dependiendo de la geometria y los medios usados para que el sustrato entre en contacto con la mezcla, este último puede proporcionarse en forma gaseosa, como un vapor, como un líquido, como un aerosol o como un sólido.
- [0028] Durante la etapa posterior 20 la capa delgada de polímero se forma en la porción de superficie. Para ese fin, una secuencia de impulsos de plasma atmosférico se aplica a la mezcla. La descarga de plasma atmosférico pulsado de baja frecuencia y ultracorta tiene muy poca influencia en las temperaturas del monómero, el reactor y el sustrato. Las temperaturas de la mezcla de monómero, de la cámara de reactor y del sustrato pueden ajustarse todas independientemente. Esto implica la formación de radicales libres, que entran en contacto con la superficie del sustrato, o que interactúan con otros radicales presentes en la porción de superficie de sustrato. El plasma pulsado se caracteriza por la naturaleza de los impulsos de descarga. Específicamente, cada impulso
- presenta una duración t_{ON} durante la cual el plasma se descarga, y una duración t_{OFF} durante la cual el plasma no se descarga. La duración total de un impulso se proporciona mediante la suma de t_{ON} y t_{OFF}. Aunque el tiempo de descarga t_{ON} es muy corto en el rango de 1 ns a 1 μ s, el tiempo inactivo t_{OFF} es mucho más largo, en el rango de aproximadamente 1 μ s a 1 segundo. Los dos duraciones se seleccionan de modo que el tiempo de descarga
- 30 sea mucho más corto que el tiempo de reposo. Por lo tanto, el ciclo de trabajo de un impulso de plasma, expresado por la razón t_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF}) es ventajosamente inferior a 1 %, y preferiblemente incluso inferior a 0,1 %. Dependiendo de la frecuencia de pulsación del plasma, una capa delgada se forma en 1 a 100 segundos.
- [0029] Durante el período de tiempo en el que el plasma se descarga, se crean diferentes iones, metaestables, electrones y radicales e inician reacciones de iniciación. Mientras tanto, en el período de tiempo mucho más largo en el que el plasma no se descarga, los iones, metaestables y electrones desaparecen rápidamente, mientras que los radicales libres formados aseguran la polimerización de los componentes que contienen grupos polimerizables. Según la invención, esta segunda fase se ve masivamente favorecida.
- 40 [0030] Esto describe el principio subyacente de la presente invención en términos generales. Se proporcionarán detalles adicionales en la forma de realización preferida descrita aquí.

[0031] La figura 2 muestra una vista esquemática de una forma de realización ejemplar y no limitativa de un dispositivo 100 para implementar el método conforme a la invención. Una fase 113 transporta el sustrato 105, 45 con el que se va a recubrir una porción de superficie, a lo largo de la dirección X. La porción del sustrato 105 se desplaza a través de una zona de plasma 109 en la que el sustrato se expone a plasma de presión atmosférica pulsado. En el ejemplo ilustrado, el plasma de descarga de barrera dieléctrica se proporciona mediante un sistema de dos electrodos 108 dispuestos lado a lado y con una ranura entre ellos, a través de la cual puede pasar un gas de proceso G para ser dirigido en la dirección del sustrato 105. La mezcla 103 que comprende el material de formación de polímero está en forma gaseosa. Se conduce a la proximidad del sustrato 105 iunto con 50 el gas de proceso G. Ambos electrodos 108 se recubren con una capa dieléctrica 110. Al ser expuesto al plasma de descarga de barrera de dieléctrica pulsado, el material de formación de polímero forma una capa polimérica en el sustrato 105. El plasma pulsado se induce mediante un generador de impulsos de alta tensión 120, que se conecta operativamente a los electrodos. El generador 120 se acciona para aplicar impulsos de tensión con un 55 tiempo de subida que permite que se alcance la tensión disruptiva de descarga de plasma en 1 nanosegundo a 1 microsegundo, preferiblemente en 1 nanosegundo a 0,1 microsegundos. El generador se acciona para producir impulsos de alta tensión ultracortos de forma sustancialmente cuadrada, con un ciclo de trabajo inferior a 1 %, v preferiblemente inferior a 0,1 %. Dichos generadores de señal están disponibles en la técnica y son conocidos por los expertos en la materia, y lo tanto no se describirán con más detalle en el contexto de la presente 60 invención. La frecuencia pulsatoria es inferior a 10 kHz, preferiblemente inferior a 1 kHz e incluso más

preferiblemente inferior a 100 Hz. Después de haber pasado la zona de plasma 109, el sustrato 105 comprende una película delgada de polímero 111, que comprende estructuras de polímero regulares y lineales. Aunque no se hayan representado, las etapas anteriormente mencionadas se pueden realizar varias veces. Además, el método se realiza a presiones atmosféricas o casi atmosféricas, es decir, a presiones de entre 5,10⁴ Pa y 2,10⁵ Pa.

[0032] La forma de realización alternativa de un dispositivo 200 para llevar a cabo la invención tal y como se muestra en la figura 3 es similar a la forma de realización de la figura 2, con las excepciones siguientes. La mezcla 203 que comprende el material de formación de polímero se deposita, pulveriza o vaporiza usando un atomizador 204 sobre una porción de un sustrato 205. El sustrato pretratado se somete a continuación al plasma pulsado 209. Ambas zonas no se solapan, o son espacialmente diferentes.

[0033] En particular, usando la disposición AP-DBD tal y como se describe en la figura 3, una región de postluminiscencia circunda la descarga de plasma. Por lo tanto, la capa formada se expondría primero a la región de postluminiscencia, que es más blanda que la descarga de plasma directa, y el proceso de polimerización ya empezaría en esta región. La extensión lateral de una región de postluminiscencia podría ser por ejemplo de entre 1 % y 20 % de la extensión de la zona de plasma 209.

[0034] El método para formar una película delgada de polímero en un sustrato se puede llevar a cabo usando cualquier tipo de descargas de plasma de presión atmosférica, incluyendo, pero no limitado a, las descargas de barrera dieléctrica, las descargas de corona y las descargas de arco. La descarga se inicia entre un mínimo de dos electrodos donde uno de los electrodos pueden ser el sustrato que se va a recubrir. En el caso de una descarga generada entre un electrodo de alta tensión y el sustrato, se indica que el sustrato se exponga directamente a la descarga de plasma. Las formas de realización ilustradas por las figuras 2 y 3 ilustran esquemáticamente dispositivos en los que el sustrato está directamente expuesto a la descarga de plasma.
20 Tales formas de realización son especialmente adecuadas para el recubrimiento de sustratos planos.

[0035] La figura 4 muestra una vista esquemática de una forma de realización ejemplar y no limitativa de un dispositivo de descarga remoto 300 para implementar el método en sustratos 3D 305 conforme a la invención. La descarga se inicia dentro del reactor 310 entre un mínimo de dos electrodos donde uno de los electrodos es el electrodo de alta tensión y el otro es un electrodo de tierra. La descarga de plasma 309 se genera de forma remota, aguas arriba del sustrato 305. En el caso de una descarga generada aguas arriba del sustrato, el sustrato se expone a la postluminiscencia de la descarga de plasma o al chorro de plasma (también llamado descarga guiada). Las descargas son especialmente adecuadas para el tratamiento de sustratos 3D.

30 [0036] En todas las configuraciones, el material de formación de polímero puede estar directamente expuesto a la descarga de plasma o a la región de postluminiscencia de descarga de plasma o a la región de chorro de plasma.

[0037] Las siguientes formas de realización preferidas describen dos disposiciones experimentales diferentes para realizar el método según la invención, y los resultados obtenidos con ellas.

<u>1. Deposición química en fase de vapor iniciada por plasma de presión atmosférica usando una descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto.</u>

40 [0038] A continuación se describe un método escalable conforme a la presente invención, para la deposición química en fase de vapor iniciada por plasma de presión atmosférica de polímeros convencionales. La descarga de barrera dieléctrica de impulso ultracorto, que permite altas velocidades de deposición incluso para ciclos de trabajo de plasma tan bajos como 0,01 %, se utiliza para depositar una capa de polímero. Una retención excelente de los grupos epoxi funcionales lábiles se revela mediante FTIR y XPS. La estructura polimérica de las películas delgadas queda demostrada por espectrometría de masas de alta resolución de desorción/ionización láser asistida por matriz. Se encontraron pesos moleculares de polímero de hasta 30,000 g⋅mol-1 por cromatografía de exclusión por tamaño, SEC, que destacaban la idoneidad del método según la invención para la deposición de capas de polímero.

50 <u>1.1. PARTE EXPERIMENTAL</u>

60

65

5

10

1.1.1. Deposición química en fase de vapor iniciada por plasma de presión atmosférica y materiales

[0039] Se depositaron películas delgadas de metacrilato de poli(glicidilo) polimerizado, PGMA, y ppGMA en un reactor de descarga de barrera dieléctrica a presión atmosférica, tal y como se ha descrito anteriormente. Se investigaron dos excitaciones eléctricas diferentes para encender la descarga de plasma.

[0040] Por un lado, se generó un impulso cuadrado ultracorto DBD, conforme a la presente invención, usando un generador AHTPB10F de EFFITECH™ (Gif-sur-Yvette; Francia) que generó picos cuadrados de 1 µs de 2 kV. Se investigaron ciclos de trabajo de 0,01 % a 1 % variando la frecuencia de repetición de pico de 100 a 10 000 Hz.

[0041] Por otro lado, se encendió una DBD de corriente alterna usando un generador Corona 7010R de SOFTAL Corona & Plasma GmbH (Hamburgo, Alemania) que generó una señal sinusoidal de 10 000 Hz de 1 kV. La t_{oN} de la descarga de CA se mantuvo a 1 ms y se investigaron los ciclos de trabajo, DC, de 0,1 a 100 %. La corriente de descarga y las señales de tensión se midieron usando una sonda amperimétrica (Lecroy™; CP030) y una

8

sonda de alta tensión (Lecroy[™], PPE 20 kV). Las formas de onda se registraron usando un osciloscopio (LeCroy[™], Wavesurfer 42XS, 400 MHz). El monómero líquido, metacrilato de glicidilo, GMA (Sigma Aldrich[™], 97 %) usado sin purificación adicional, se inyectó en el reactor usando un sistema borboteador clásico. Se inyectó argón (Air Liquide[™], 99,999 %), usado como un gas de proceso y transportado, a través del borboteador

- 5 a 15 l·min⁻¹. El flujo general de argón a través del reactor se mantuvo a 20 l·min⁻¹ para todos los experimentos. Los sustratos de aluminio (Eurofoil[™], Dudelange, Luxemburgo) y de oblea de silicio (Siltronix[™], Archamps, Francia) se limpiaron mediante una exposición de 30 s a un plasma de AP-DBD (1 W·cm⁻²) de nitrógeno:oxígeno 95:5 (Air Liquide[™], 99.999 %). El polvo de PGMA polimerizado de forma convencional (Sigma Aldrich[™], M_n ~ 20 000 g·mol⁻¹) también se caracterizó para una comparación.
- 10

1.1.2. Técnicas analíticas

[0042] Las observaciones de microscopio electrónico de barrido, SEM, y las mediciones de grosor de película se llevaron a cabo un Hitachi™ SU-70 FE-SEM. Antes de las observaciones de SEM, las muestras no conductoras se recubrieron mediante pulverización catódica con 5 nm de platino para evitar la carga y la distorsión. Los 15 análisis de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, FTIR, se realizaron en un espectrómetro Bruker™ Hyperion 2000 equipado con un cristal Ge-ATR. Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica por rayos X, XPS, se realizaron con un instrumento Kratos™ Axis-Ultra DLD usando una fuente de rayos X monocromática Al Kα (hU = 1486.6 eV) con una energía de paso de 20 eV. Los análisis de espectrometría de masas de alta resolución de desorción/ionización láser asistida por matriz de presión atmosférica. AP-MALDI-20 HRMS, se realizaron usando una fuente de ion AP-MALDI PDF+ de MassTech™ Inc. (Columbia, MA) acoplada a un LTQ/Orbitrap Elite de Thermo Scientific™ (San Jose, CA). Antes de los análisis, la superficie de muestra se modificó mediante la adición de 0,2 μ L de una solución de ácido α -ciano-4-hidroxicinámico (10 mg mL⁻¹ en metanol/agua con 0,1 % de ácido trifluoroacético, 50:50 v/v) directamente sobre la superficie de muestra. Una 25 vez evaporada, la solución conduce a una cocristalización de matriz con analitos de la superficie de muestra para promover la eficiencia de la ionización y limitar la fragmentación inducida por el láser. La cromatografía de exclusión por tamaño, SEC, se realizó usando el sistema de serie 1200 de Agilent Technologies™ (Diegem, Bélgica) equipado con una columna de SEC PLgel MIXED-D 5 mm, diseñada por un peso molecular de hasta 400 000 g mol⁻¹ equivalente a poli(estireno) y un detector de índice de refracción, RID. Se utilizó la versión 4.6.1

- 30 de OmniSEC[™] software (Malvern Instruments, Reino Unido) para la toma de datos y el tratamiento. Los cálculos del peso molecular promedio en número y en peso (M_n y M_w, respectivamente) se computarizaron usando el método de calibración convencional usando un conjunto de estándares de metacrilato de poli(metilo) comprados a Sigma Aldrich[™] (St Louis, MO). Las muestras se disolvieron en THF grado HPLC (1 mg·ml⁻¹) y analizaron en un caudal de 1 mL·min⁻¹. Los espectros de masa MALDI-MS se registraron usando un espectrómetro de masas
- 35 Bruker[™] Autoflex III (Bruker Daltonics, Leipzig, Alemania) equipado con un láser de frecuencia triplicada Nd-YAG (λ= 355 nm) funcionando a una frecuencia de impulso de 50 Hz. Los iones se aceleraron mediante una tensión positiva de 19 kV con un dispositivo de extracción de ion pulsado (basado en el rango de masa de interés, alrededor de 10 ns en dicho caso). El analizador de tiempo de vuelo se accionó en modo de reflectrón y los iones se detectaron usando un detector de placa de microcanal. La calibración se llevó a cabo usando picos
- 40 de matriz (calibración interna) y estándares de poli(etilenglicol) (calibración externa, deposiciones sin disolvente, con CHCA como matriz y LiTFA como sal de cationización). Se utilizó la versión 3.0 del programa FlexControl™ (Bruker Daltonics) para el control de instrumentos y la toma de datos, mientras que se usó la versión 3.0 del programa FlexAnalysis™ (Bruker Daltonics) y la versión 5.5 de mMass para el procesamiento de datos. Se compró ácido α-ciano-4-hidroxicinámico, CHCA, a Bruker Daltonics™ (Leipzig, Alemania). Los estándares de trifluoroacetato de litio, LiTFA, trans-2-[3-(4-tert-Butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo, DCTB, y
- 45 trifluoroacetato de litio, LiTFA, trans-2-[3-(4-tert-Butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo, DCTB, y poli(etilenglicol) (Mn = 600, 1 000, 2 000 y 3 000 g·mol⁻¹) procedieron de Sigma-Aldrich[™] (St Louis, MO). Todas las muestras se sometieron a una preparación sin solventes, elaborada triturando la matriz (CHCA para calibradores y DCTB para analitos) junto con el polímero y sal dopante de LiTFA con un mortero y una mano de mortero durante aproximadamente 5 min a temperatura ambiente. Las fracciones molares de la matriz/el
- 50 polímero/la sal se optimizaron aproximadamente para cada muestra. Unos pocos granos de la mezcla sólida producida de esta forma se aplicaron al objetivo MALDI y a continuación se prensaron con una espátula pequeña para formar una película delgada sometida a análisis de masa.

<u>1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>

55

1.2.1. Descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado corto para la polimerización por radicales libres de capas de PGMA

[0043] Para ilustrar el beneficio de la descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto, una segunda serie de películas delgadas se ha depositado en el mismo reactor AP-DBD alimentado con argón y vapores de GMA usando corriente alterna sinusoidal. En ambos casos, se han investigado t_{ON}, t_{OFF} y ciclos de trabajo y se resumen en la Tabla I y la Tabla II. La t_{ON} se mantuvo en 1 µs y 1 ms para el impulso cuadrado corto y los experimentos de corriente alterna de AP-DBD, respectivamente. Se investigó el tiempo sin plasma hasta 9999 µs, lo que permitió investigar la DC hasta 0,01 %, para las pruebas AP-DBD de impulso cuadrado corto, mientras que t_{OFF} hasta 999 ms, es decir 0,1 % de DC, se consideró en el caso de AP-DBD de corriente alterna.

de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada de 1 µs				
Muestra	t _{on} (μs)	t _{OFF} (µs)	DC (%)	
A1	1	99	1	
A2	1	315	0,3	
A3	1	999	0,1	
A4	1	3164	0,03	
A5	1	9999	0,01	

Tabla I Condiciones de descarga y velocidades de crecimiento para las películas delgadas depositadas a partir de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada de 1 µs

5

Tabla II Condiciones de descarga y velocidades de crecimiento para las películas delgadas depositadas a partir de una AP-DBD de corriente alterna de 10 000 Hz

Muestra	t _{on} (ms)	t _{OFF} (ms)	DC (%)	
B1	1	0	100	
B2	1	2	33	
B3	1	9	10	
B4	1	32	3	
B5	1	99	1	
B6	1	315	0,3	
B7	1	999	0,1	

[0044] Las figuras 5 y 6 muestran la tensión externa aplicada por gas y la densidad de corriente medida para el impulso cuadrado corto y la AP-DBD de corriente alterna, respectivamente. Se observa el funcionamiento de la AP-DBD de impulso cuadrado corto en un modo homogéneo con impulsos de corriente de descarga diferentes en la subida de tensión y las fases de caída (figura 5), mientras que la AP-DBD de CA muestra una descarga filamentosa (figura 6) con numerosos picos de corriente de filamento caótico. La rápida subida de tensión, 2 kV alcanzados en 30 ns, induce un primer impulso de corriente de descarga positiva con una duración de aproximadamente 100 ns y una amplitud de 0,6 mA·cm⁻². Un pico de corriente negativa de misma duración y misma amplitud se produce en la caída de tensión.

1.2.2. Caracterización de las capas de metacrilato de poli(glicidilo) polimerizado, PGMA

[0045] La deposición de descarga de barrera dieléctrica de presión atmosférica del metacrilato de glicidilo, independientemente de los estímulos eléctricos diferentes estudiados en esta forma de realización (tablas I y II), condujo a la deposición de películas delgadas macroscópicamente lisas y adherentes por toda la longitud del sustrato. Todas las películas depositadas fueron estables en la inmersión y el enjuague en agua y etanol absoluto. Aparte de las diferencias en la velocidad de crecimiento obvias, las películas fueron indistinguibles entre sí. La SEM confirmó que todas las películas depositadas cubrieron la totalidad del sustrato y fueron lisas y sin formación de partículas.

25

[0046] La dependencia de la velocidad de deposición de película en la excitación eléctrica de plasma y el ciclo de trabajo se investigó mediante SEM en corte transversal. Las velocidades de deposición de película conseguidas mediante AP-DBD de corriente alterna (figura 7), con un máximo obtenido para un DC de 10 % concuerdan con las observadas en un estudio precedente. Se muestra que el incremento en el grosor de película por ciclo (figura 2), que destava la evistancia de reactivada durante la t

- 30 8), que destaca la existencia de reacciones producidas durante la t_{OFF}, alcanza una meseta de 140 pm por ciclo para una t_{OFF} superior a 100 ms. Esto indica la terminación de la polimerización por radicales libres del GMA debido a las reacciones de combinación de radicales producidas en longitudes de pausa largas. En consecuencia, por encima de una t_{OFF} de 315 ms, es decir un DC inferior a 0,3 %, las velocidades de deposición de película se vuelven casi nulas en la AP-DBD de CA. La velocidad de deposición máxima obtenida para una
- AP-DBD impulso cuadrado corto se obtuvo con un DC del 0,1 %, que es dos órdenes de magnitud inferior al observado para los experimentos de CA. Además, se alcanzaron velocidades de deposición más altas, de hasta 6.3 nm·s⁻¹, de pulso cuadrado corto AP-DBD. El uso de un impulso cuadrado corto permite la investigación de t_{OFF} bastante cortas, por debajo de 1 ms, durante las cuales la concentración de los radicales libres permanece alta y contribuye a la propagación polimérica. Para una t_{OFF} superior 1 ms, se observó una reducción de 40 pendiente en el gráfico del incremento de grosor de película en función de la duración del ciclo. Esto indica una
- 40 pendiente en el gráfico del incremento de grosor de película en función de la duración del ciclo. Esto indica una ralentización del proceso de polimerización por radicales libres debido a una reducción de los radicales libres disponibles.
- [0047] Las observaciones de la velocidad de crecimiento demostraron la presencia de diferentes mecanismos durante t_{ON} y t_{OFF}. La combinación de estos mecanismos es bien conocida por influir en la composición química y la estructura de las películas delgadas resultantes. Las diferentes configuraciones de unión en las películas depositadas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, FTIR, y se

compararon con las del monómero líquido de GMA y el polvo polimerizado de forma convencional de PGMA (figuras 9-11). Independientemente de la excitación eléctrica de plasma, se observó una banda de absorción fuerte y estrecha asignada al estiramiento C=O del grupo de éster en 1722 cm⁻¹. La banda C=O, también presente en los espectros de polvo del monómero de GMA y el PGMA y que no deberían cambiar tras la reticulación, se utilizó para normalizar todos los espectros. De manera interesante, los espectros FTIR de las películas delgadas obtenidas a partir del DC más bajo (es decir A3, A4 y A5) coinciden con el espectro obtenido para el PGMA polimerizado de forma convencional. En especial, estas muestras mostraron una retención excelente de los grupos epoxi colgantes con la presencia de bandas de absorción FTIR bien definidas con 755 cm⁻¹, 843 cm⁻¹, 905 cm⁻¹ y 1253 cm⁻¹. El aumento del DC condujo a una pérdida de intensidad de pico y ampliación de pico debido a la destrucción de grupo funcional y la formación de una distribución mayor de unión química. También se observó que otros picos a 1448 cm⁻¹, 1483 cm⁻¹, 2933 cm⁻¹ y 2999 cm⁻¹, atribuidos a los modos de vibración de CH₃, se hicieron más amplios con DC en aumento. Resulta interesante destacar que la banda de estiramiento C=C del grupo de metacrilato del monómero de GMA (1637 cm⁻¹), donde se supone que va a producirse la polimerización, no se observó en los espectros FTIR de las películas depositadas.

15

10

5

[0048] La espectroscopia fotoelectrónica por rayos X, XPS, mostró que todas las películas contenían únicamente elementos de carbono y oxígeno. No se detectó ninguna evidencia de contaminación con nitrógeno procedente de la atmósfera de aire libre que circundaba el reactor o silicio o aluminio de los sustratos. El nivel de núcleo C 1s del carbono de las películas obtenidas a partir de varias condiciones de AP-DBD de impulso cuadrado corto de las películas obtenidas el transitivada de um DC informa e 0.2 % de acualdade de um portecto de las películas contenían de las películas obtenidas entre de uma el contenía de uma elemento de las películas obtenidas entre de uma elemento de las películas contenías entre de uma elemento de uma elemento de las películas obtenías entre de uma elemento de las películas contenías entre de uma elemento de las películas de uma elemento de las películas contenías entre de uma elemento de las películas entre de uma elemen

20 se muestra en la figura 10. Para las películas obtenidas de un DC inferior a 0,3 %, la envoltura del nivel de núcleo C 1s fue superponible a la del PGMA, destacando la existencia de los cinco entornos de carbono diferentes, es decir CH (285,00 eV), C(CH₃)(CH₂)₂(C=O) (285,67 eV), O-CH₂-CO (286,71 eV), epóxido CH-O-CH₂ (287,02 eV) y C(=O)O (289,15 eV), en proporciones cercana a las del PGMA. Independientemente del suministro de excitación eléctrica, el aumento del DC dio lugar a una reducción obvia de la aportación de grupo epoxi en 287.02 eV. Todas estas observaciones están en consonancia con los análisis FTIR descritos

previamente en esta forma de realización.

[0049] Se muestra que los espectros FTIR y XPS de la película obtenida a partir de las condiciones de DC más bajas son idénticos al los obtenidos para el PGMA comercial (figuras 9-12). Sin embargo, tales técnicas únicamente proporcionan información acerca de la retención del grupo y no se pueden usar para determinar la estructura de los polímeros. Para tener un mayor conocimiento de la composición molecular de las muestras polimerizadas de plasma, se llevaron a cabo experimentos de desorción/ionización láser asistida por matriz de presión atmosférica acoplada a una espectrometría de masas de alta resolución, AP-MALDI-HRMS. La AP-MALDI-HRMS proporciona señales que muestran un espectro de masa relacionado con oligómeros de poli(GMA)

- 35 para las muestras con ciclos de trabajo del 0,1 % o menos para una AP-DBD de impulso de onda cuadrada y con ciclos de trabajo del 0,3 % o menos para una AP-DBD de corriente alterna. Un análisis de AP-MALDI-HRMS detallado de la muestra obtenida a partir de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada y un ciclo de trabajo del 0,1 % (es decir A3) se presenta en figura 13 y los iones principales de interés se resumen en la Tabla III. El espectro está dominado por oligómeros intactos de poli(GMA). El pico de base corresponde a un dímero
- 40 protonado de GMA con protones como grupos terminales. Tales oligómeros se pueden detectar hasta los hexámeros en estas condiciones. Además de esta distribución de oligómeros intactos, se puede observar una señal significativa del monómero (C₇H₁₁O₃⁺, m/z = 143,0704), de los oligómeros con uno o dos grupos terminales hidroxilo y de los oligómeros con unidades repetitivas modificadas. Se pueden observar dos modificaciones principales de la unidad repetitiva. Como una primera modificación, el anillo epoxi de los monómeros se puede
- 45 hidrolizar para formar metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, DHPMA, en m/z = 161,08095 ([C₇H₁₂O₄ + H]⁺). A partir de este monómero de DHPMA, el GMA puede reaccionar para formar una distribución de oligómeros con [H(DHPMA)_n(GMA)_mH + H]⁺ como una fórmula general, y medido en m/z = 305,15948; 447,22246 y 589,28562 que corresponde al poli(GMA) con un anillo epoxi hidrolizado. Como una segunda modificación, un grupo de éster se puede hidrolizar, lo que da lugar a una unidad repetitiva de ácido carboxílico (ácido isobutírico, IBA).
- 50 Tales oligómeros con [H(IBA)_n(GMA)_mH + H]⁺ como una fórmula general, corresponden a las señales detectadas, por ejemplo, en m/z = 231,12266 y 317,15951; donde una unidad repetitiva de GMA está unida a una o dos unidades repetitivas isobutíricas, respectivamente.

[0050] Para ganar información sobre la masa molar y la distribución de masa molar de las estructuras moleculares sintetizadas durante la deposición química en fase de vapor iniciada con plasma del GMA, se llevó a cabo un análisis de cromatografía de exclusión por tamaño, SEC, en la parte soluble de la película delgada obtenida a partir de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada y un DC del 0,01 % (A5). El cromatograma SEC resultante registrado del detector de índice de refracción se representa en la figura 14, con el cromatograma de un PGMA polimerizado de forma convencional Mn = 20 000 g·mol⁻¹ a título de comparación. Se detecta fácilmente una distribución multimodal para la muestra de polímero de plasma, con cadenas muy cortas observadas como un pico intenso inmediatamente antes del pico de solvente, algunos oligómeros se muestran como una distribución ancha. Se descubrió que una calibración convencional usando estándares PMMA proporcionaba mediciones de masa precisas para la muestra de PGMA comercial (Mn = 21 139 g·mol⁻¹; Mw = 50 512 g·mol⁻¹ y Mp = 33 524 g·mol⁻¹), sin duda debido a su composición química y su estructura similares.

 $M_w = 50.512 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ y M}_p = 33.524 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), sin duda debido a su composicion química y su estructura similares. Suponiendo que las cadenas de polímero producidas en el polímero de plasma son de forma similar a las que se produjeron bajo polimerización húmeda convencional, se podrían detectar ligeramente especies de hasta 30 000 g·mol⁻¹ en la parte soluble de la muestra A5, mientras que los valores M_n , P_w y M_p se encontraron alrededor de 2 753 g·mol⁻¹; 9 086 g·mol⁻¹ y 3 253 g·mol⁻¹, respectivamente.

5

Tabla III. Identificación de las fórmulas moleculares basadas en las mediciones de masa exactas (error por debajo de 1 ppm) con atribuciones propuestas para los iones principales de interés analizados mediante AP-MALDI HRMS para la película obtenida a partir de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada y un ciclo de trabajo del 0,1 % (es decir, muestra A3).

Composición elemental	(m/z) _{exp}	Asignación [R(GMA)₀R' + X]⁺
C ₇ H ₁₁ O ₃ +	143,0704	[C ₇ H ₁₀ O ₃ + H]⁺
C ₇ H ₁₃ O ₃ ⁺	145,08601	[C ₇ H ₁₂ O ₃ + H]⁺
$C_{14}H_{23}O_6^+$	287,14894	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₂ H + H] ⁺
$C_{21}H_{33}O_9^+$	429,21193	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₃ H + H] ⁺
$C_{28}H_{43}O_{12}^+$	571,27493	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃)₄H + H]⁺
$C_{35}H_{53}O_{15}^+$	713,3381	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃)₅H + H]⁺
$C_{42}H_{63}O_{18}^+$	855,40165	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₆ H + H]⁺
C ₇ H ₁₁ O ₄ +	159,06532	[C ₇ H ₁₀ O ₄ + H]⁺
$C_{14}H_{23}O_{7}^{+}$	303,14388	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₂ OH + H] ⁺
$C_{21}H_{33}O_{10}^+$	445,20684	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₃ OH + H] ⁺
$C_{28}H_{43}O_{13}^+$	587,26991	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃)₄OH + H] ⁺
$C_{35}H_{53}O_{16}^+$	729,33343	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃)₅OH + H]⁺
C ₄₂ H ₆₃ O ₁₉ ⁺	871,39585	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₆ OH + H] ⁺
C ₇ H ₁₃ O ₅ ⁺	177,07585	[HO(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₁ OH + H] ⁺
$C_{14}H_{23}O_{8}^{+}$	319,1388	[HO(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₂ OH + H] ⁺
$C_{21}H_{33}O_{11}^+$	461,20184	[HO(C7H10O3)3OH + H]⁺
$C_{28}H_{43}O_{14}^+$	603,26495	[HO(C ₇ H ₁₀ O ₃)₄OH + H] ⁺
C ₃₅ H ₅₃ O ₁₇ ⁺	745,3279	[HO(C7H10O3)5OH + H]⁺
$C_{42}H_{63}O_{20}^+$	887,39097	[HO(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₆ OH + H] ⁺
C ₇ H ₁₃ O ₄ +	161,08095	[C ₇ H ₁₂ O ₄ + H]⁺
$C_{14}H_{25}O_7^+$	305,15948	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₁ (C ₇ H ₁₂ O ₄) ₁ H + H] ⁺
$C_{21}H_{35}O_{10}^+$	447,22246	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₂ (C ₇ H ₁₂ O ₄) ₁ H + H] ⁺
$C_{28}H_{45}d_{13}^{+}$	589,28562	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₃ (C ₇ H ₁₂ O ₄) ₁ H + H] ⁺
$C_{21}H_{37}O_{11}^+$	465,23287	H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₁ (C ₇ H ₁₂ O ₄) ₂ H + H] ⁺
$C_{11}H_{19}O_5^+$	231,12266	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₁ (C ₄ H ₆ O ₂) ₁ H + H] ⁺
$C_{15}H_{25}O_{7}^{+}$	317,15951	[H(C ₇ H ₁₀ O ₃) ₁ (C ₄ H ₆ O ₂) ₂ H + H] ⁺

[0051] Los experimentos de MALDI-MS se llevaron a cabo en la parte soluble de THF de la película obtenida a partir de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada y un ciclo de trabajo del 0,01 % (muestra A5). Los resultados se ilustran en la figura 15. Se detectaron tres distribuciones tipo PGMA protonadas descritas de forma sencilla como estructura principal de PGMA con H/H, H/OH y OH/OH como α/ω grupos terminales (Tabla IV). También se observaron series adicionales procedentes de las reacciones de dismutación y desplazadas en -2Da desde las distribuciones principales anteriormente mencionadas fueron observadas también, mientras que otras distribuciones con grupos terminales no definidos también fueron ligeramente detectadas y en enumeradas en la Tabla IV con la masa molar de los grupos terminales α/ω . Se llevaron a cabo experimentos adicionales a modo de tentativa usando una detección triple (RID, viscosímetro y dispersión de la luz de ángulo derecho/ángulo bajo) a demostrar la ramificación y las desviaciones en el comportamiento del compuesto de referencia PGMA lineal, pero no se registraron señales de calidad suficiente.

15

10

5

Tabla IV. lones detectados del espectro de MALDI-MS de la parte soluble de THF de los cromatogramas de la película obtenida a partir de una AP-DBD de impulso de onda cuadrada y un ciclo de trabajo del 0,01 % (muestra A5) mostrados en la figura 15. Se proporcionan las atribuciones propuestas. No se pudieron llevar a cabo mediciones de masa precisas con este dispositivo.

Composición elemental	(m/z) _{exp}	Asignación
C ₇₇ H ₁₁₀ LiO ₃₃ +	1569,80	[PGMA <i>dispropo</i> (n=9) + Li] ⁺
C ₈₄ H ₁₂₀ LiO ₃₆ +	1711,87	[PGMA <i>dispropo</i> (n=10) + Li]⁺
C ₉₁ H ₁₃₀ LiO ₃₉ +	1853,95	[PGMA <i>dispropo</i> (n=11) + Li]⁺
C ₉₈ H ₁₄₀ LiO ₄₂ +	1996,02	[PGMA <i>dispropo</i> (n=12) + Li]⁺
C ₁₀₅ H ₁₅₀ LiO ₄₅ +	2138,10	[PGMA <i>dispropo</i> (n=13) + Li]⁺
C ₁₁₂ H ₁₆₀ LiO ₄₈ +	2280,18	[PGMA <i>dispropo</i> (n=14) + Li]⁺
C ₇₇ H ₁₁₂ LiO ₃₃ ⁺	1571,80	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=11) + Li]⁺
C ₈₄ H ₁₂₂ LiO ₃₆ +	1713,88	[PGMA <i>H/H</i> (n=12) + Li]+
C ₉₁ H ₁₃₂ LiO ₃₉ ⁺	1855,95	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=13) + Li]⁺
C ₉₈ H ₁₄₂ LiO ₄₂ +	1998,01	[PGMA <i>H/H</i> (n=14) + Li]+
C ₁₀₅ H ₁₅₂ LiO ₄₅ +	2141,11	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=15) + Li]⁺
C ₁₁₂ H ₁₆₂ LiO ₄₈ +	2282,20	[PGMA <i>H/H</i> (n=16) + Li]⁺
C ₁₁₉ H ₁₇₂ LiO ₅₁ +	2424,29	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=17) + Li]⁺
C ₁₂₆ H ₁₈₂ LiO ₅₄ +	2566,39	[PGMA <i>H/H</i> (n=18) + Li]+
C ₁₃₃ H ₁₉₂ LiO ₅₇ +	2708,51	[PGMA <i>H/H</i> (n=19) + Li]+
C ₁₄₀ H ₂₀₂ LiO ₆₀ ⁺	2851,66	[PGMA <i>H/H</i> (n=20) + Li]⁺
C ₁₄₇ H ₂₁₂ LiO ₆₃ +	2992,82	[PGMA <i>H/H</i> (n=21) + Li]⁺
C ₁₅₄ H ₂₂₂ LiO ₆₆ +	3135,96	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=22) + Li]⁺
C ₁₆₁ H ₂₃₂ LiO ₆₉ ⁺	3277,16	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=23) + Li]+
C ₁₆₈ H ₂₄₂ LiO ₇₂ ⁺	3420,26	[PGMA <i>H</i> / <i>H</i> (n=24) + Li] ⁺
C ₇₇ H ₁₀₈ LiO ₃₄ +	1583,83	[PGMA « <i>C</i> = <i>O</i> » (n=9) + Li] ⁺

Composición elemental	(m/z) _{exp}	Asignación
C ₈₄ H ₁₁₈ LiO ₃₇ +	1725,88	[PGMA « <i>C</i> = <i>O</i> » (n=10) + Li] ⁺
C ₉₁ H ₁₂₈ LiO ₄₀ +	1867,94	[PGMA « <i>C</i> = <i>O</i> » (n=11) + Li] ⁺
C ₉₈ H ₁₃₈ LiO ₄₃ +	2010,03	[PGMA « <i>C</i> = <i>O</i> » (n=12) + Li] ⁺
C ₁₀₅ H ₁₄₈ LiO ₄₆ ⁺	2152,12	[PGMA « <i>C</i> = <i>O</i> » (n=13) + Li] ⁺
C ₁₁₂ H ₁₅₈ LiO ₄₉ ⁺	2294,18	[PGMA « C=O » (n=14) + Li]+
C ₁₁₉ H ₁₆₈ LiO ₅₂ +	2436,28	[PGMA « <i>C</i> = <i>O</i> » (n=15) + Li] ⁺
C ₇₇ H ₁₁₀ LiO ₃₄ +	1585,80	[PGMA « <i>O</i> » (n=10) + Li] ⁺
C ₈₄ H ₁₂₀ LiO ₃₇ +	1727,87	[PGMA « <i>O</i> » (n=11) + Li]⁺
C ₉₁ H ₁₃₀ LiO ₄₀ +	1869,93	[PGMA « <i>O</i> » (n=12) + Li] ⁺
C ₉₈ H ₁₄₀ LiO ₄₃ +	2012,03	[PGMA « <i>O</i> » (n=13) + Li] ⁺
C ₁₀₅ H ₁₅₀ LiO ₄₆ +	2154,10	[PGMA « <i>O</i> » (n=14) + Li] ⁺
C ₁₁₂ H ₁₆₀ LiO ₄₉ ⁺	2296,20	[PGMA « <i>O</i> » (n=15) + Li] ⁺
C ₁₁₉ H ₁₇₀ LiO ₅₂ +	2438,31	[PGMA « <i>O</i> » (n=16) + Li] ⁺
C ₁₂₆ H ₁₈₀ LiO ₅₅ ⁺	2580,42	[PGMA « <i>O</i> » (n=17) + Li]⁺
C ₁₃₃ H ₁₉₀ LiO ₅₈ +	2722,52	[PGMA « <i>O</i> » (n=18) + Li] ⁺
C ₁₄₀ H ₂₀₀ LiO ₆₁ ⁺	2864,64	[PGMA « <i>O</i> » (n=19) + Li]⁺
C ₉₁ H ₁₃₂ LiO ₄₀ +	1871,95	[PGMA <i>H/OH</i> (n=13) + Li]⁺
C ₉₈ H ₁₄₂ LiO ₄₃ +	2014,03	[PGMA <i>H/OH</i> (n=14) + Li]⁺
C ₁₀₅ H ₁₅₂ LiO ₄₆ +	2156,12	[PGMA <i>H/OH</i> (n=15) + Li]⁺
C ₁₁₂ H ₁₆₂ LiO ₄₉ ⁺	2298,22	[PGMA <i>H/OH</i> (n=16) + Li]⁺
C ₁₁₉ H ₁₇₂ LiO ₅₂ +	2441,31	[PGMA <i>H/OH</i> (n=17) + Li]⁺
C ₁₂₆ H ₁₈₂ LiO ₅₅ +	2582,43	[PGMA <i>H/OH</i> (n=18) + Li]⁺
C ₁₃₃ H ₁₉₂ LiO ₅₈ ⁺	2724,55	[PGMA <i>H/OH</i> (n=19) + Li]⁺
C ₁₄₀ H ₂₀₂ LiO ₆₁ +	2866,67	[PGMA <i>H/OH</i> (n=20) + Li]⁺
C ₁₄₇ H ₂₁₂ LiO ₆₄ +	3008,85	[PGMA <i>H/OH</i> (n=21) + Li]⁺
C ₁₅₄ H ₂₂₂ LiO ₆₇ +	3150,99	[PGMA <i>H/OH</i> (n=22) + Li]⁺
C ₇₄ H ₁₀₄ LiO ₃₃ +	1527,75	[PGMA (α+ω=100 + n*142) (n=10) + Li] ⁺
C ₈₁ H ₁₁₄ LiO ₃₆ +	1669,83	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=11) + Li] ⁺
C ₈₈ H ₁₂₄ LiO ₃₉ ⁺	1811,92	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=12) + Li] ⁺
C ₉₅ H ₁₃₄ LiO ₄₂ +	1953,97	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=13) + Li] ⁺

Composición elemental	(m/z) _{exp}	Asignación
C ₁₀₂ H ₁₄₄ LiO ₄₅ ⁺	2096,07	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=14) + Li] ⁺
C ₁₀₉ H ₁₅₄ LiO ₄₈ ⁺	2238,18	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=15) + Li] ⁺
C ₁₁₆ H ₁₆₄ LiO ₅₁ +	2380,27	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=16) + Li] ⁺
C ₁₂₃ H ₁₇₄ LiO ₅₄ +	2522,37	[PGMA (α+ω =100 + n*142) (n=17) + Li] ⁺
C ₇₄ H ₁₀₆ LiO ₃₃ +	1529,77*	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=10) + Li] ⁺
C ₈₁ H ₁₁₆ LiO ₃₆ +	1671,85	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=11) + Li] ⁺
C ₈₈ H ₁₂₆ LiO ₃₉ ⁺	1813,92	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=12) + Li] ⁺
C ₉₅ H ₁₃₆ LiO ₄₂ +	1955,98	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=13) + Li] ⁺
C ₁₀₂ H ₁₄₆ LiO ₄₅ +	2098,08	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=14) + Li] ⁺
C ₁₀₉ H ₁₅₆ LiO ₄₈ +	2240,15	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=15) + Li] ⁺
C ₁₁₆ H ₁₆₆ LiO ₅₁ +	2382,27	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=16) + Li] ⁺
C ₁₂₃ H ₁₇₆ LiO ₅₄ +	2524,37	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=17) + Li] ⁺
C ₁₃₀ H ₁₈₆ LiO ₅₇ +	2666,42	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=18) + Li] ⁺
C ₁₃₇ H ₁₉₆ LiO ₆₀ ⁺	2808,60	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=19) + Li] ⁺
C ₁₄₄ H ₂₀₆ LiO ₆₃ +	2950,78	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=20) + Li] ⁺
C ₁₅₁ H ₂₁₆ LiO ₆₆ +	3092,92	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=21) + Li] ⁺
C ₁₅₈ H ₂₂₆ LiO ₆₉ +	3235,05	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=22) + Li] ⁺
$C_{165}H_{236}LiO_{72}^+$	3375,33	[PGMA (α+ω =102 + n*142) (n=23) + Li] ⁺
C ₈₈ H ₁₂₆ LiO ₃₈ +	1797,93*	[PGMA (α + ω =86 + n^{*} 142) (n=12) + Li] ⁺
C ₉₅ H ₁₃₆ LiO ₄₁ +	1940,01	[PGMA (α + ω =86 + $n^{*}142$) (n=13) + Li] ⁺
C ₁₀₂ H ₁₄₆ LiO ₄₄ +	2082,05	[PGMA (α + ω =86 + $n^{*}142$) (n=14) + Li] ⁺
C ₁₀₉ H ₁₅₆ LiO ₄₇ +	2224,15	[PGMA (α + ω =86 + n^{*} 142) (n=15) + Li] ⁺
C ₁₁₆ H ₁₆₆ LiO ₅₀ +	2366,23	[PGMA (α + ω =86 + n^{*} 142) (n=16) + Li] ⁺
-	1613,82	[PGMA (α + ω =44 + n^{*} 142) (n=11) + Li] ⁺
-	1755,90	[PGMA (α + ω =44 + n^{*} 142) (n=12) + Li] ⁺
-	1897,96	[PGMA (α + ω =44 + n^{*} 142) (n=13) + Li] ⁺
-	2040,06	[PGMA (α + ω =44 + n^{*} 142) (n=14) + Li] ⁺
-	2182,14	[PGMA (α + ω =44 + n^{*} 142) (n=15) + Li] ⁺
-	2324,25	[PGMA (α + ω =44 + n *142) (n=16) + Li] ⁺
-	2466,32	[PGMA (α+ω =44 + n*142) (n=17) + Li] ⁺

Composición elemental	(m/z) _{exp}	Asignación
-	2608,42	[PGMA (α+ω =44 + n*142) (n=18) + Li] ⁺
-	2750,61	[PGMA (α+ω =44 + n*142) (n=19) + Li] ⁺
-	1627,85	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=11) + Li] ⁺
-	1769,92	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=12) + Li] ⁺
-	1911,98	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=13) + Li] ⁺
-	2054,05	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=14) + Li] ⁺
-	2196,17	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=15) + Li] ⁺
-	2338,23	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=16) + Li] ⁺
-	2480,36	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=17) + Li] ⁺
-	2622,48	[PGMA (α+ω =58 + n*142) (n=18) + Li] ⁺
-	1643,83	[PGMA (α+ω =74 + n*142) (n=11) + Li] ⁺
-	1785,91	[PGMA (α+ω =74 + n*142) (n=12) + Li] ⁺
-	1927,98	[PGMA (α+ω =74 + n*142) (n=13) + Li] ⁺
-	2070,08	[PGMA (α+ω =74 + n*142) (n=14) + Li] ⁺
-	2212,13	[PGMA (α+ω =74 + n*142) (n=15) + Li] ⁺
-	2354,25	[PGMA (α + ω =74 + n^{*} 142) (n=16) + Li] ⁺
-	2496,40	[PGMA (α+ω =74 + n*142) (n=17) + Li] ⁺

1.2.3. Deposición química en fase de vapor por radicales libres iniciada por plasma

[0052] Numerosos trabajos previos han informado sobre la forma en la que la frecuencia de excitación eléctrica 5 del plasma podría influir en la morfología y la química de las películas depositadas mediante AP-DBD. En particular, las observaciones con SEM y AFM mostraron que la excitación eléctrica puede favorecer o evitar la formación de partículas, heterogeneidades u orificios en los recubrimientos. Paralelamente, las investigaciones químicas destacaron una meior retención de estructura de monómero cuando se usan periodos de plasma torre más largos. La retención de grupos funcionales superiores se induce normalmente mediante polimerización por radicales libres del monómero producida durante toFF. En cambio, una toFF de plasma más corta induce una alta 10

- velocidad de reacciones de reticulación de lado aleatorio y lleva a la formación de nuevos grupos de químicos. Mediante el uso de la presente invención, la polimerización por radicales libres de un grupo funcional de metacrilato que contiene monómero se mejoró usando un DC de plasma inferior al 0,1 %. En la AP-DBD de CA tradicional. dichos ciclos de trabaio baios implican el uso de tOFF de plasma en el rango de cientos de 15 milisegundos, lo que da lugar a velocidades de crecimiento extremadamente lentas.

[0053] En cambio, la descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto puede permitir al uso de un DC muy por debajo del 0,1 % mientras que mantiene la t_{OFF} en el rango del milisegundo. En consecuencia, se obtienen altas velocidades de crecimiento, incluso superiores al máximo conseguido en la AP-DBD de CA. El

- 20 tiempo de subida de tensión rápido (30 ns) produce una descarga de corriente corta y homogénea (100 ns) con una gran proporción de electrones de alta energía que indujeron eficazmente la formación de radicales libres que iniciará el proceso de polimerización por radicales libres. El impacto de la descarga de plasma, que se produce dos veces 100 ns por cada de 1 a 10 ms, en la química de la película delgada resultante se ve así minimizado. Por otro lado, la reacción de polimerización por radicales libres, que se produce solamente durante más del
- 99,9 % del proceso de deposición, se ve masivamente favorecida. Por lo tanto, las películas delgadas 25 compuestas por unidades repetitivas bien definidas de polímero, tal como se ha observado mediante MALDI-HRMS. crecen.

[0054] Tal y como se muestra en este estudio, la descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto es especialmente adecuada para la deposición de películas delgadas con una alta retención de los grupos epoxi. Otros grupos funcionales lábiles, que se cortan fácilmente en los procesos PE-CVD, también se pueden retener gracias al uso de AP-DBD de impulsos de nanosegundos o microsegundos. Más allá del interés de retención de

- 5 los grupos funcionales, también se muestra que la descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto da lugar a la formación de una capa de homopolímero. El método de deposición de plasma descrito en esta forma de realización abre una nueva vía hacia la deposición química en fase de vapor de los homopolímeros y copolímeros funcionales. La tecnología de deposición química en fase de vapor iniciada por plasma, PiCVD, investigada actualmente para la deposición de polímeros eléctricamente conductores como
- 10 película delgada, también puede ser adecuada para la deposición de capas conductoras sensibles, que requieren estructuras de polímero lineales.

1.3. CONCLUSIONES

- 15 [0055] Mientras que los métodos de CVD previamente conocidos adoptados para conseguir capas de polímero implican el uso presión reducida, la descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto proporciona un proceso sencillo de una etapa de presión atmosférica y temperatura ambiente para la deposición de homopolímeros. Gracias a la rápida subida de tensión (30 ns), se generó una descarga corta y homogénea con una gran proporción de electrones de energía alta y se inició la polimerización por radicales libres de GMA. El
- 20 efecto del plasma en el monómero de GMA se minimizó empleando ciclos de trabajo tan bajos como de un 0,01 % y la reacción de polimerización por radicales libres se producida durante la t_{OFF} fue inmensamente favorecida para las capas de PGMA depositadas. Se mostró una retención excelente de los grupos epoxi funcionales lábiles mediante FTIR y XPS. La estructura polimérica de las películas delgadas fue demostrada mediante espectrometría de masas de alta resolución de desorción/ionización láser asistida por matriz. Se
- 25 depositaron capas de polímero con un peso molecular promedio de hasta 30 000 g·mol⁻¹. La descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto está abriendo una nueva vía hacia la deposición química en fase de vapor de homopolímeros y copolímeros funcionales y se investiga actualmente para la deposición de polímeros eléctricamente conductores como película delgada.
- 30 <u>2. Deposición química de vapor iniciada por plasma a presión atmosférica de un poli(dietilallilfosfato)</u> <u>convencional usando una descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado de nanosegundo unipolar.</u>

[0056] En esta forma de realización, se describe la posibilidad de depositar un polímero convencional por AP-PiCVD a través de polimerización por radicales libres gracias a un impulso cuadrado ultra corto de DBD.

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1 Materiales

35

40 [0057] El DEAP (fosfato de dietilalilo) fue obtenido de Sigma-Aldrich™ y usado sin purificación adicional (98 %).

2.1.2 Deposición de recubrimientos

[0058] La configuración de descarga de barrera de dieléctrica directa usada en este estudio se resume de la siguiente manera. La descarga fue producida entre dos electrodos de alta tensión paralelos planos (15 mm x 74 mm cada uno) cubiertos por una barrera dieléctrica de alúmina y una fase de movimiento como el electrodo conectado a tierra. Antes de cualquier tratamiento de plasma, la cámara de plasma fue bombeada a un vacío de 20 Pa y luego rellenada a presión atmosférica con la mezcla de gaseosa deseada (argón en este caso). Este procedimiento fue repetido tres veces para asegurar homogeneidad y alta pureza de gas de la descarga. El

- 50 espacio entre los electrodos de alta tensión y el sustrato fue mantenido en 1 mm. El precursor organofosforado (DEAP; C₇H₁₅O₄P) fue introducido en la descarga usando un sistema de burbujas hecho de un cilindro y un material sinterizado. Este último fue termostáticamente controlado (298 K) y las tuberías de gas fueron calentadas ligeramente (308 K) para prevenir el precursor de cualquier fenómeno de condensación en la superficie de tubo interno. La concentración del precursor está cerca de 20 ppm. El caudal total fue mantenido en
- 55 5 litros estándar por minuto (slm) para todos los experimentos y la presión atmosférica fue mantenida constante por un bombeo ligero. Durante el proceso de deposición conforme a la invención, el plasma fue iniciado usando el generador AHTPB10F de Effitech™ generando el impulso cuadrado ultracorto. Otra especie de generador fue empleado para también iniciar el plasma con una señal sinusoidal estándar de 10 kHz (generador Corona, electronic™ SOFTAL GmbH), como se conoce en la técnica. En este caso, los recubrimientos fueron
- 60 depositados usando una excitación eléctrica sinusoidal modulada que varía a partir de una onda continua, CW, a una onda pulsada, PW, con diferentes impulsos de tiempo de activación y desactivación, marcados t_{on} y t_{off} respectivamente. El tiempo de desactivación fue establecido en 30 ms para renovar la mezcla gaseosa entre los electrodos antes cada tiempo de activación.

[0059] Los sustratos que se debían recubrir fueron 275 µm obleas de silicio de espesor (intrínseco, doble cara pulida, Siltronix[™]). Los sustratos primero se limpiaron con acetona y alcohol en un baño ultrasónico antes de cada manipulación y el plasma activado durante 30 segundos a una descarga de barrera dieléctrica N₂:O₂ (95:5 %) a presión atmosférica justo antes de la deposición.

2.1.3. Técnicas de caracterización de película

[0060] Las muestras se pesaron usando una microbalanza Sartorius™ ME-36S. El peso de las mediciones de las muestras se realizó tres veces antes y después de cada deposición para controlar la velocidad de deposición de masa.

10 mas

5

15

35

[0061] Los espesores de recubrimientos fueron evaluados por medio de elipsometría espectroscópica (AutoSE[™], Horiba Scientific) en un ángulo de incidencia de 70°, en un rango espectral de 440 a 1000 nm. El modelo elipsométrico usado asume que las muestras se hicieron de un sustrato de silicio semi-infinito cubierto por una capa de dióxido de silicio de 2 nm de grosor (capa de óxido nativo) y la película delgada de plasma en la parte superior. Se asumió que los estratos polimerizados de plasma eran homogéneos no porosos, isotrópicos y fueron simulados usando una ley de dispersión. La aspereza se supone que fue insignificante.

[0062] Se realizaron análisis FTIR en el modo de transmisión en un espectrómetro Bruker[™] Hyperion 2000 y usando un detector MCT de telurio de cadmio de mercurio enfriado con N₂ líquido. Los espectros fueron adquiridos promediando 500 exploraciones con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. La señal fue alisada por un filtro Savitzky-Golay considerando 20 puntos en cada punto individual para la rutina de alisado.

[0063] Las mediciones XPS con espectroscopia de fotoelectrón por rayos X fueron efectuadas en un sistema
 Kratos[™] AXIS Ultra DLD XPS equipado con un analizador de energía semiesférica y una fuente de rayos X monocromática Al K_α (hv=1486.6 eV) accionada a 150 W. La energía de paso fue fijada en 160 eV para las exploraciones de sondeo y 40 eV para espectros de nivel central, con un área de análisis de 300 x 700 µm. El neutralizador de cargas fue usado para compensar la carga. Todos los espectros fueron calibrados usando la aportación alifática de pico de carbono 1s a 285,0 eV. Ningún paso de grabado fue realizado antes de los análisis. Los espectros XPS fueron procesados con software CasaXPS[™] y un fondo tipo Shirley fue sustraído de los espectros. Los valores máximos fueron ajustados con una forma de línea gaussiana/lorentziana (70 %-30 %).

[0064] Se aplicó solución matricial de monohidrato de 2'.4'.6'-Trihidroxiacetofenona, THAP, con 30 mg/mL de concentración en acetona a los recubrimientos de polímero de plasma. El análisis MALDI-MS fue realizado usando una fuente de ion de presión atmosférica (AP-MALDI, MassTech[™], Columbia, Maryland, EE.UU) acoplada a una trampa lineal híbrida/analizador Orbitrap (LTQ-Orbitrap Elite[™], Thermo Fisher Scientific GmbH, Bremen, Alemania). El espectrómetro de masas fue accionado en el modo de ion positivo con una resolución de masa, FWHM, fijada a 120 000. La fuente iónica fue equipada con un láser Nd:YAG (λ = 355 nm), operativo en una velocidad de repetición de 200 Hz, para desorción/ionización. La calibración interna fue realizada usando

40 señal de ion de matriz como una masa de bloqueo de dímero protonado THAP a m/z = 335,07614; dando como resultado la exactitud de masa de típicamente mejor que 2 ppm.

2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

45 2.2.1. Caracterización eléctrica de la descarga de barrera dieléctrica de impulso cuadrado ultracorto

[0065] La originalidad del presente estudio es investigar el beneficio del impulso cuadrado ultracorto de DBD para el PiCVD de recubrimientos orgánicos. Se realizaron mediciones eléctricas para caracterizar la descarga. La Figura 16a representa la frecuencia diferente de pulsación usada de 50 Hz a 10 kHz. De hecho, la onda cuadrada alterna valores de amplitud mínimos y máximos con una velocidad de repetición igual a la frecuencia. Luego, es posible ajustar la duración del tiempo de desactivación del plasma (valor de amplitud mínima) tocando en la frecuencia de la señal. Por ejemplo, una frecuencia de 50 Hz tiene una velocidad de repetición igual a 20 ms, mientras que una frecuencia de 10 kHz tiene una velocidad de repetición igual a 0,1 ms. En este estudio, la duración de descarga de pulso fue mantenida constante a 245 ns. Luego, el rango de frecuencia investigado permite el estudio de la influencia del tiempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposición mientras el tempo de desactivación en los mecanismos de deposició

- 55 permite el estudio de la influencia del tiempo de desactivación en los mecanismos de deposición, mientras el impulso cuadrado en nanosegundo fue elegido para limitar la fragmentación del monómero y para favorecer la activación de los grupos reactivos como un paso de iniciación.
- [0066] La Figura 16b muestra la tensión aplicada a las frecuencias de estímulos eléctricos diferentes usadas en este estudio. Los impulsos de tensión tienen duraciones de 245 ns y un tiempo de subida de 45 ns. Dos impulsos de corriente se observan para cada pulso de tensión con periodos de 40 ns y 70 ns, respectivamente (figura 16c). El primer pulso de corriente se produce cuando el la tensión aplicada excede la tensión disruptiva del gas y el segundo representa la descarga que se produce en el borde descendente del impulso de tensión. Las curvas lisas de los impulsos de corriente indican una descarga difusa, ya que el rastro actual de una descarga filamentosa consiste en muchos impulsos estrechos. Por lo tanto, estos impulsos ultracortos repetibles producen una descarga homogénea en un tiempo muy breve, lo que lleva a que dos corrientes de descarga se produzcan

rápidamente. Esto es adecuado para evitar que el monómero se fragmente enormemente y la retención de estructura del monómero.

[0067] Sin embargo, incluso si los nanoimpulsos pueden promover la retención de la estructura, la frecuencia de 5 repetición tiene que ser considerada. De hecho, si los nanoimpulsos se consideran como la etapa de iniciación, debe haber un paso de propagación para dejar que la polimerización ocurra. Luego, ya no se necesita ningún plasma y el tiempo de desconexión debería desempeñar esta función. Para demostrar este interés, se usaron diferentes duraciones de desconexión del plasma. La frecuencia fue modificada para realizar el periodo de desconexión diferente, como se ha explicado arriba e implementando un ciclo de trabajo DC que varía de 0,001 % a 0,2 %.

10

2.2.2 Caracterización de velocidad de crecimiento de película delgada

[0068] La velocidad de crecimiento de los recubrimientos fue monitoreado en peso y grosor según las condiciones descritas en la tabla V.

Tabla V. Condiciones de deposición y velocidades de deposición para diferentes frecuencias de impulso cuadrado ultracorto.

F	Parámetros eléctrico	S		Veloci	dad de deposición
Frecuencia (Hz)	Pulsación (ns)	Tensión aplicada (kV)	Ciclo de trabajo (%)	Grosor (nm·min⁻¹)	Masa (µg∙min ^{1,} cm ⁻²)
50			0,001	19	2,162
100	245	2,5	0,002	31	3,581
1 000			0,02	32	5,401
10 000			0,2	8	3,516

20

15

[0069] Primero, se puede observar que la velocidad de deposición de masa sigue la misma tendencia que la velocidad de grosor. Un aumento de la velocidad de deposición se observa hasta una frecuencia de 1 kHz, luego una reducción se puede apreciar a 10 kHz. Por lo tanto, es posible considerar la influencia del tiempo de desactivación en la cinética de deposición.

25

30

[0070] Para subrayar esta influencia, resulta interesante mostrar las velocidades de deposición que se producen durante tiempo de desactivación del plasma. La figura 17 representa la velocidad de deposición de masa por periodo de tiempo de desactivación (izquierda, línea continua) y durante un microsegundo de periodo de tiempo de desactivación (derecha, línea discontinua). La velocidad de crecimiento de los recubrimientos aumenta claramente con la duración de toff ya que es igual a 6 pg cm⁻² toff para una frecuencia de 10 kHz y alcanzar 721 pg·cm⁻²·t_{off} para 50 Hz.

[0071] Sin embargo, también es importante considerar la eficacia de la velocidad de deposición, es decir la velocidad de deposición sobre el mismo periodo. Luego, dos periodos diferentes pueden ser obviamente 35 determinados, tiempo de activación y desactivación. Sin embargo, como el tiempo de activación de plasma se fija constante para todas las condiciones estudiadas, solo se ha investigado la velocidad de deposición durante el periodo de tiempo de desactivación sobre el mismo tiempo. Así, resultados diferentes se pueden observar cuando la velocidad de deposición que se produce en 1 ms del tiempo de desactivación alcanza su máximo para una frecuencia de 1 kHz (1 ms). Como la deposición que se produce durante el tiempo de activación es

- insignificante en comparación con el del toff, la velocidad de deposición por microsegundo del tiempo de 40 desactivación se puede considerar como la velocidad de propagación de las especies activadas durante el ton. De hecho, el pulso de plasma ultracorto proporciona la fuente de energía que activa el monómero en radicales a través del grupo reactivo de alilo. Durante el tiempo de desactivación, los radicales generados se propagarán y agotarán gradualmente con el tiempo. Como se puede observar, la propagación de las especies activadas
- 45 alcanza su velocidad máxima durante un ciclo de funcionamiento de 0,02 %, que podría significar que la cantidad de radicales se reduce después de 1 ms de tiempo de desactivación del plasma y por lo tanto la velocidad de deposición durante el toff.
- [0072] Además, considerando que la mayor parte del mecanismo de deposición tiene lugar durante el periodo de 50 tiempo de desactivación, luego resulta interesante subrayar que el periodo de tiempo de activación podría reducirse para prevenir que el monómero sea fragmentado y para guardar la energía en el proceso de deposición. La figura 18 representa la evolución de la velocidad de deposición de masa en función del ciclo de trabajo y teniendo en cuenta la energía usada durante el tiempo de activación del plasma. Los recubrimientos AC de DBD tradicionales fueron realizados para la comparación con ciclos de trabajo del 3 % y 100 %. Se puede 55 destacar que el impulso cuadrado de DBD permite mayores velocidades de deposición que la DBD de AC
- considerando la misma energía consumida en 1 segundo. La velocidad de deposición que se produce con el

ciclo de trabajo más corto es el proceso de deposición más eficiente en cuanto a velocidad de deposición por energía consumida. El pulso cuadrado ultracorto puede luego ser considerado como un proceso de ahorro de energía en comparación con AC AP-DBD.

5 [0073] Está claro que diferentes mecanismos ocurren en la fase gaseosa como la propagación no lineal con la duración del t_{off}, debe ser luego posible determinar diferentes tendencias en la química de los recubrimientos.

[0074] La tabla VI informa de la concentración atómica relativa de los recubrimientos diferentes obtenidos en función del ciclo de trabajo medido por XPS. Para aprehender mejor estos resultados, se añaden las concentraciones atómicas de poliDEAP polimerizadas por el método convencional.

[0075] Las concentraciones elementales XPS, ilustradas en la figura 19, confirman la posibilidad de ajustar la química de los recubrimientos dependiendo del ciclo de trabajo usado. El polimerizado convencional poliDEAP se incluye para comparación. Altos contenidos orgánicos están presentes para ciclos de trabajo bajos, mientras que la cantidad de carbono se reduce claramente cuando el ciclo de trabajo aumenta. La pérdida de carbono es seguida de una ascensión de cantidad de oxígeno, mientras que la concentración con la concentración elemental del poliDEAP usada como referencia, ciclos de trabajo bajos se necesitan obviamente para prevenir que el monómero sea significativamente modificado.

	Ciclo de trabajo (%)	Frecuencia (Hz)	C (%)	O (%)	P (%)
poliDEAPexp.	-	-	62	31	7
	0,001	50	56	37	7
Impulso	0,002	100	59	34	7
cuadrado	0,02	1 000	48	44	8
	0,2	10 000	25	65	10

Tabla VI. Concentración atómica relativa a las películas depositadas y poliDEAP.

[0076] El espectro XPS de alta resolución del convencional poliDEAP fue comparado al del recubrimiento con las condiciones de plasma "más lisas" y el cual se demostró que es uno con la mayor retención de la estructura de monómero, es decir el recubrimiento realizado con una frecuencia de 50 Hz (figura 20). La tabla VII muestra la concentración relativa de la aportación de cada recubrimiento para la contribución del carbono 1s.

Tabla VII. Concentración relativa (% área) de las contribuciones relacionadas con la figura 20.

	1	2
	C-C/C-H	C-O(/C≡N)
poliDEAP	57	42
50 Hz-DC = 0,001 %	60	40

30

25

10

15

20

[0077] Aquí nuevamente, las características del poliDEAP son perfectamente idénticas a las contribuciones del recubrimiento realizadas por AP-PECVD. La aportación atribuida al nitrilo ha sido supuesta para el poliDEAP debido a la posible aportación de los grupos terminales, que vienen de los radicales AIBN.

35 [0078] Los espectros FTIR representados por la figura 21 permiten ir más allá en el análisis de la estructura de retención de los diferentes recubrimientos.

[0079] Se analizaron polímeros DEAP obtenidos por polimerización de radicales libres convencionales y nanoimpulso de DBD para condiciones descritas previamente. Se pueden destacar diferentes categorías. La primera (DC=0,001 % y DC=0,002 %) se compone de espectros con una huella digital relativamente cerrada al patrón poliDEAP. La retención de estructura del monómero se confirma como las bandas asignadas a v(P-O-C) y δ(CH₃)_{balanceo} se conservan de acuerdo al espectro poliDEAP. Cabe destacar solo la diferencia en intensidad y una ampliación ligera de las bandas. La segunda categoría incluye los máximos ciclos de trabajo (DC=0,02 % y 0,2 %) y difiere un bit de la referencia. La desaparición de la banda de vibración asociada al δ(CH₃)_{balanceo} en de las de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del grupo reio del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del P. Q. (DC=0,02 % y 0,2 %) y ol de destructura del P. Q. (DC=0,02 % y 0,

- 45 1105 cm⁻¹ (DC=0,02 %) y el de desvío del grupo rojo del P-O indican una pérdida del carácter orgánico de los recubrimientos, que correlaciona las observaciones hechas con las composiciones elementales de las deposiciones.
- [0080] Hasta ahora, se ha presentado que usando el nanoimpulso cuadrado unipolar con un ciclo de trabajo de 0,001 % es la mejor manera de obtener un recubrimiento con alta retención de estructura de monómero. Por lo tanto, la espectrometría de masa de alta resolución fue realizada para subrayar la estructura química del recubrimiento en comparación con el poliDEAP de referencia.

[0081] Después de la deposición THAP matricial, el espectro de masa fue adquirido en el modo de ion positivo con el AP-MALDI-MS. Las estructuras moleculares fueron identificadas y asignadas gracias a la alta exactitud de masa proporcionada por el analizador de OrbitrapTM (< 2 ppm). El espectro de masa presentado se obtuvo después de la sustracción de la señal THAP matricial. La figura 22 muestra la estructura molecular de poliDEAP que corresponde con la fórmula química: $[H(C_7H_{15}PO_4)_nH+H]^+$ con "n" número de unidades repetitivas (figura 22a), el espectro de masa en el rango de masa *m/z* = 100-1000 (figura 22b) y espectro de masa que

- corresponde con la ampliación en el rango de masa m/z = 360-410 (figura 22c). El espectro de masa fue dominado por el aducto de protón poliDEAP con grupos terminales de protón [H(C₇H₁₅PO₄)_nH+H]⁺. Además, los oligómeros fueron detectados con una alta exactitud de masa (< 1 ppm) y unidades de repetición hasta n = 9 (datos no mostrados). Solo oligómeros hasta 5 unidades de repetición fueron mostrados (figura 22b). La ampliación muestra dos modificaciones de estructuras moleculares correspondientes a la pérdida neutral C₂H₂ a m/z = 363,13319 asignadas a [H(C₇H₁₅PO₄)(C₅H₁₁PO₄)H+H]⁺ y un grupo de terminal hidroxilo con m/z = 407,15928 asignado a [H(C₇H₁₅PO₄)₂OH+H]⁺, con un ppm de desviación de masa baja -0,075 y -
- m/z = 407,15928 asignado a [H(C₇H₁₅PO₄)₂OH+H]⁺, con un ppm de desviación de masa baja -0,075 y 0,373 ppm, respectivamente. Ambas modificaciones fueron detectadas también con oligómeros con hasta n = 9 unidades de repetición.

[0082] Para los nanoimpulsos cuadrados unipolares, se ha demostrado que dos corrientes de descarga de 40 ns y 70 ns se producen en la subida y caída de cada pulso. Estos impulsos ultracortos producen una descarga homogénea con baja temperatura de gas y potencia media pero con densidad de electrón muy alta debido a los impulsos de aumento rápido. La producción de altos electrones de energía aumenta la ionización y resultados en la formación eficiente de especies radicales clave. Además, la nanopulsación de la descarga es un proceso de ahorro de energía ya que la potencia disipada en la descarga es baja y corta.

- 25 [0083] Se sabe que cuanto más rápido sea el ascenso de la velocidad, más reactivo será el plasma, ya que los procesos de ionización y excitación del plasma podrían ser mejorados con más átomos excitados. Dichas descargas han sido aplicadas a un monómero para producir recubrimientos orgánicos. Las velocidades de deposición de los recubrimientos fueron monitoreadas y se destacaron varios mecanismos de deposición. De hecho, la velocidad de deposición durante 1 µs del t_{off} aumenta hasta la duración de 1 ms (1000 Hz) y se reduce
- 30 luego. Así, la proporción de -especies energéticas/propagación- es óptima para 1 ms de tiempo de desactivación. Luego, se puede considerar que hasta 1 ms, diferentes especies energéticas están presentes y hay una mezcla entre especies reactivas que mejoran la estructura del polímero de plasma reticulado y radicales libres que favorece la propagación de radicales libres tradicionales. Luego, después de 1 ms, radicales libres son los únicos en estar presentes y permiten la polimerización tradicional. Esto es por lo que el poliDEAP es obtenido por una larga t_{off} (50 Hz).

2.3 CONCLUSIÓN

5

- [0084] En la forma de realización descrita de la invención, los nanoimpulsos cuadrados unipolares han sido empleados para polimerizar fosfato de dietilallilo mediante polimerización por radicales libres gracias a un método nuevo: deposición química de vapor iniciada con plasma (PiCVD). Mientras impulsos ultracortos crean radicales, los periodos de tiempo de desactivación permiten la propagación de los radicales y la polimerización del DEAP.
- 45 [0085] La originalidad de este estudio es ejecutar recubrimientos orgánicos a través de polimerización de radicales libres gracias a un impulso cuadrado ultracorto de DBD.

[0086] Las características de las formas de realización descritas se pueden sustituir y complementar entre sí o en combinación de cualquier manera adecuada. Además, el experto en la materia será capaz de adaptar estas
 características en vista de las condiciones específicas, disposiciones o aplicaciones permaneciendo dentro del alcance de la presente invención, que se define por el conjunto de reivindicaciones anexas en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Método para formar una película delgada de polímero en un sustrato, que comprende las siguientes etapas 5 sucesivas:

- proporcionar una mezcla que comprenda al menos un material de formación de polímero (10);
- aplicar una secuencia de impulsos de plasma atmosférico a la mezcla para formar una película delgada de polímero en una porción de superficie de un sustrato, que entra en contacto con dicha mezcla (20), donde cada impulso de plasma presenta

una duración t_{on}, comprendida entre un nanosegundo y un microsegundo, durante la cual el plasma es descargado y

una duración t_{OFF}, comprendida entre un microsegundo y un segundo, durante la cual el plasma no es descargado y

- donde el ciclo de trabajo de un impulso de plasma $t_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF})$ es inferior a 1 %.
- 2. Método según la reivindicación 1, donde el ciclo de trabajo es inferior a 0,1 %.

 Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde cada descarga de plasma se genera por un impulso de tensión, que aumenta a la tensión disruptiva de descarga de plasma en un nanosegundo a un microsegundo.

4. Método según la reivindicación 3, donde la velocidad de subida de tensión del impulso de tensión es de al menos 10 V·ns⁻¹.

25

10

15

5. Método según cualquiera de reivindicaciones 3 o 4, donde los impulsos de tensión se repiten en una frecuencia que es inferior a un kHz, preferiblemente inferior a cien Hz.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde el impulso de tensión es un impulso de tensión de onda cuadrada.

7. Método según la reivindicación 6, donde la onda cuadrada es una onda cuadrada bipolar.

8. Método según la reivindicación 6, donde la onda cuadrada es una onda cuadrada unipolar positiva o negativa.

35

40

30

9. Método según cualquiera de reivindicaciones 3 a 8, donde la duración de un impulso de tensión está comprendida entre un nanosegundo y un segundo.

10. Método según la reivindicación 1 a 2, donde cada descarga de plasma se genera por un impulso de microondas.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el material de formación de polímero comprende un monómero.

45 12. Método según la reivindicación 11, donde el monómero es una molécula que comprende al menos un grupo polimerizable, que incluye los grupos insaturados (por ejemplo enlaces dobles tales como grupos alilo, vinilo o acrílicos y enlaces triples tales como etinilo) o una molécula con una estructura cíclica.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la mezcla comprende al menos un solvente 50 orgánico.

14. Método según cualquiera de reivindicaciones 1 a 13, donde dicha porción de superficie del sustrato comprende un material aislante, semiconductor o conductor.









Fig. 13



Fig. 14





Fig. 16



Fig. 17

ES 2 738 584 T3



Fig. 20



Fig. 21

