

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 999**

51 Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

H01J 37/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2012 PCT/GB2012/052201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12766708 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2753418**

54 Título: **Método para el revestimiento de un sustrato con una capa de polímero**

30 Prioridad:

07.09.2011 GB 201115465

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

03.08.2020

73 Titular/es:

**EUROPLASMA NV (100.0%)
De Bruwaan 15
9700 Oudenaarde, BE**

72 Inventor/es:

**LEGEIN, FILIP y
FERDINANDI, FRANK**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 776 999 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para el revestimiento de un sustrato con una capa de polímero

5 La presente invención se refiere a métodos para la deposición de revestimientos de superficies y está especialmente, pero no exclusivamente, relacionada con los métodos de deposición de revestimientos de polímeros sobre la superficie de un sustrato como una placa de circuitos impresos.

10 Una placa de circuitos impresos (PCB) comprende un material aislante sobre el cual se asientan las pistas conductoras. Las pistas son típicamente de cobre y funcionan como cables entre componentes eléctricos que se unen posteriormente a la placa, por ej., mediante soldadura.

15 En el estado de la técnica se conoce lo importante que es revestir las PCB y, por lo tanto, las pistas para protegerlas del entorno, por ej., para inhibir o prevenir la oxidación de las pistas.

También se conoce en la técnica proporcionar una soldadura a través de revestimientos de polímeros de modo que un componente eléctrico puede ser posteriormente conectado a las pistas de una PCB sin tener que quitar primero el revestimiento protector.

20 Los métodos del estado de la técnica anterior para depositar el revestimiento protector describen la polimerización de precursores de gas de fluorocarbono como el tetrafluorometano (CF_4), hexafluoroetano (C_2F_6), hexafluoropropileno (C_3F_6) o octafluoropropano (C_3F_8) utilizando técnicas de deposición de plasma. Estos métodos depositan una capa de revestimiento de polímero de carbono en forma de halo con fines de protección. Estos métodos se describen en la patente WO-A1-2011/089009 y en la patente WO 2008/102113.

25 Sin embargo, esta clase particular de moléculas precursoras requiere técnicas de plasma de alta potencia para iniciar la reacción de polimerización. Además, dichas moléculas precursoras requieren altas tasas de flujo de gas precursor y tiempos de deposición prolongados para obtener un grosor aceptable de la deposición del polímero. Una tasa aceptable de deposición de polímeros es la que da lugar a un revestimiento que protege las pistas conductoras de los entornos corrosivos que una PCB puede encontrar durante su ciclo de vida.

30 Un problema que puede surgir cuando se utilizan altas tasas de flujo de gas precursor y/o plasma de alta potencia es que los revestimientos de polímeros resultantes tienen un grosor no uniforme. Por ejemplo, el plasma de alta potencia hace que los monómeros se fragmenten, lo que puede dar lugar a una deposición impredecible del polímero y, por lo tanto, a revestimientos de baja calidad. La deposición no uniforme puede producir grosores no uniformes que pueden suponer una desventaja ya que pueden ser extremadamente difíciles de soldar y/o pueden generar áreas con una cobertura de revestimiento insuficiente, limitada o nula. Un revestimiento más uniforme es muy importante para las operaciones de soldadura de alto volumen, por ejemplo, porque permite obtener uniones de soldadura más consistentes con menos defectos.

35 Otro problema que puede surgir al utilizar moléculas precursoras como las que se han descrito anteriormente es que la capa de polímero que se forma posteriormente tiene una hidrofobicidad y una oleofobicidad limitadas. Los ángulos de contacto típicos para el agua que pueden obtenerse con dichos revestimientos son de un máximo de 90 a 100 grados. La resistencia al aceite también está limitada al nivel máximo 3 a 4 según la norma ISO14419. Sin embargo, las PCB suelen ser necesarias en los dispositivos utilizados en entornos hostiles, por ejemplo cuando la corrosión o la abrasión de las pistas conductoras pueden dar lugar a una vida útil del circuito eléctrico mucho más corta de lo que normalmente se esperaría. Por lo tanto, es deseable proporcionar un revestimiento con niveles más altos de hidrofobicidad y/o oleofobicidad.

40 Otro problema de los métodos convencionales es que carecen de medios para controlar la tasa en la que el precursor fluye en la cámara de plasma. Los métodos del estado de la técnica anterior adoptan típicamente un proceso de "flujo", lo que significa que el monómero se extrae a través de un puerto de entrada, fluye a través de la zona de plasma (es decir, la cámara de muestras) y se extrae a través de un puerto de salida de manera constante. En consecuencia, la concentración del precursor no es homogénea en toda la cámara, lo que puede dar lugar a zonas del sustrato con una cobertura de revestimiento insuficiente, limitada o nula. Es un primer objeto no exclusivo de la presente invención proporcionar un método para depositar una capa de polímero soldada que tenga un grosor más uniforme a través de un sustrato y/o una mejor adhesión a un sustrato que la conocida en el estado de la técnica anterior.

45 Es un segundo objeto no exclusivo de la presente invención proporcionar un método para depositar una capa de polímero soldada en un sustrato como una PCB, en el que la capa de polímero muestre propiedades superhidrofóbicas y/o oleofóbicas.

5 Es un objeto no exclusivo adicional de la presente invención proporcionar un método para depositar una capa de polímero soldada en un sustrato, el método utiliza una potencia de plasma baja y/o tasas de flujo de monómeros bajas. Es un objeto adicional proporcionar capas más resistentes, capas con un mejor o mayor rendimiento in situ, una mayor uniformidad, mejor soldabilidad, mejor humectabilidad, mejor repelencia al aceite y al agua.

10 En el presente documento se describe una cámara para revestir un sustrato con una capa de polímero, la cámara de plasma comprende un primer juego de electrodos y un segundo juego de electrodos, el primer y el segundo juego de electrodos están dispuestos a cada lado de una cámara de muestras para recibir un sustrato, en el que el primer y el segundo juego de electrodos comprenden capas de electrodos y en el que cada juego de electrodos comprende capas de electrodos de radiofrecuencia plurales o capas de electrodos de tierra plurales para revestir el polímero en cada superficie de un sustrato.

15 Las capas de electrodos son preferentemente de forma plana o en forma de placa. Una ventaja de esta configuración es que el plasma generado es sustancialmente uniforme incluso a través de la superficie del juego de electrodos. Por consiguiente, la tasa de polimerización del monómero en el sustrato es la misma en cualquier punto dado del sustrato, lo que da como resultado una mayor uniformidad y así sucesivamente. Preferentemente, uno o ambos de los juegos de electrodos primero y segundo comprenden una capa de electrodos interna y un par de capas de electrodos externas.

20 Preferentemente, la capa de electrodos interna es un electrodo de radiofrecuencia y las capas de electrodos externas son de tierra.

25 Alternativamente, la capa de electrodos interna puede ser un electrodo de tierra y las capas de electrodos externas pueden ser electrodos de radiofrecuencia.

30 Cuando la capa de electrodos interna y/o externa o las capas de electrodos son del tipo de radiofrecuencia, la capa de electrodos, o cada una de ellas, puede comprender un regulador de calor, por ej., una porción sustancialmente plana o en forma de canal para recibir un fluido regulador. Cuando la capa del electrodo interna y/o externa o las capas de electrodos son del tipo tierra, no es necesario que el electrodo, o cada uno de ellos, tenga un regulador de calor. Por lo tanto, las capas de electrodos de este tipo pueden simplemente comprender una placa, malla u otra configuración adecuada para generar el plasma.

35 Preferentemente, el regulador de calor comprende un tubo hueco. El tubo hueco puede seguir un trayecto que se curva sobre sí mismo aproximadamente 180° a intervalos regulares para proporcionar un electrodo de dimensiones sustancialmente planas.

40 Preferentemente, el tubo hueco comprende un diámetro de aproximadamente 2,5 a 100 mm, más preferentemente de aproximadamente 5 a 50 mm, incluso más preferentemente de aproximadamente 5 a 30 mm, digamos de hasta 25, 20 o 15 mm, por ejemplo 10 mm.

45 Preferentemente, el tubo hueco tiene un grosor de pared de aproximadamente 0,1 a 10 mm, más preferentemente de aproximadamente 0,25 a 5 mm, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,25 a 2,5 mm, digamos de 1,5 mm.

Preferentemente, la distancia entre el tubo hueco antes y después de la curva es entre 1 y 10 veces el diámetro del tubo, digamos alrededor de 3 a 8, por ejemplo 5 veces el diámetro del tubo.

Preferentemente, el tubo hueco comprende un material conductor como un metal, por ej., aluminio, acero inoxidable o cobre. Puede preverse la utilización de otros materiales conductores adecuados.

50 Preferentemente, el tubo hueco se alimenta con un fluido como un líquido, por ejemplo, agua, aceite u otros líquidos o combinaciones de los mismos.

55 Preferentemente, el fluido se puede enfriar o calentar de modo que el plasma se pueda regular en un amplio rango de temperaturas, por ej., de 5 a 200 °C.

Preferentemente, el fluido regula el plasma a una temperatura de aproximadamente 20 a 90 °C, más preferentemente de aproximadamente 25 a 60 °C, incluso más preferentemente de aproximadamente 30 a 40 °C.

60 Preferentemente, la cámara de plasma tiene una temperatura controlada, por ej., para evitar las diferencias de temperatura dentro de la cámara, y para evitar los puntos fríos donde el gas de proceso puede condensarse.

ES 2 776 999 T3

Por ejemplo, la puerta y algunas o cada una de las paredes de la cámara de vacío pueden estar provistas de medios de control de la temperatura.

5 Preferentemente, el medio de control de la temperatura mantiene la temperatura de la sala a 70 °C, más preferentemente entre 30 y 50 °C.

10 Preferentemente, también la bomba, el suministro de monómero líquido y todas las conexiones entre esos elementos y la cámara de plasma tienen la temperatura controlada para evitar los puntos fríos donde el gas o los gases del proceso pueden condensarse.

Preferentemente, la potencia se aplica a través del electrodo o electrodos de radiofrecuencia mediante una o más placas de conexión.

15 Preferentemente, la potencia aplicada es de aproximadamente 5 a 5000 W, más preferentemente de aproximadamente 5 a 500 W, incluso más preferentemente de aproximadamente, digamos 10 a 250 W, por ejemplo de 20 a 150 W, digamos 70 W.

La potencia puede aplicarse de forma continua o en modo de potencia pulsada.

20 En el modo de potencia pulsada, la frecuencia de repetición de los pulsos puede ser de 100 Hz a 10 kHz con un ciclo de trabajo de aproximadamente del 0,05 al 50 %, dependiendo de los parámetros óptimos del monómero utilizado.

25 Preferentemente, el electrodo o los electrodos de radiofrecuencia generan un campo eléctrico de alta frecuencia en frecuencias de 20 kHz a 2,45 GHz, más preferentemente de 40 kHz a 13,56 MHz, prefiriéndose 13,56 MHz.

Preferentemente, la cámara de plasma comprende más juegos de electrodos, por ejemplo, el tercero, el cuarto, el quinto y el sexto juegos de electrodos y así sucesivamente.

30 Preferentemente, los juegos de electrodos están dispuestos sucesivamente de un extremo de la cámara de plasma a un extremo opuesto de la cámara de plasma.

Preferentemente, los juegos de electrodos más cercanos a cada extremo de la cámara de plasma comprenden al menos tres capas de electrodos, por ej., tres capas de electrodos.

35 La posición de los juegos de electrodos es ajustable por diseño para acomodar muestras de diferente tamaño y también para variar la anchura de la zona de plasma. Por ejemplo, en los casos en que dos conjuntos están cerca uno del otro la zona de plasma es estrecha. Al separar los dos conjuntos se incrementa la anchura de la zona de plasma.

40 El juego de electrodos adicionales, o cada uno de ellos, puede comprender la misma arquitectura que el primer y segundo juegos de electrodos. Preferentemente, la cámara de plasma comprende además medios de localización y/o fijación como una o más placas de conexión y/o las paredes de la cámara para localizar el electrodo, o cada uno de ellos, en una ubicación deseada con la cámara de plasma.

45 Preferentemente, la cámara de plasma comprende una o más entradas para introducir un monómero en la cámara de plasma.

Preferentemente, la cámara de plasma comprende al menos dos entradas.

50 Preferentemente, cada entrada introduce el monómero en un sistema de distribución de monómero que distribuye el monómero uniformemente a través de la cámara. Por ejemplo, la entrada de monómero puede conectarse a un colector que alimenta la cámara.

55 En un ejemplo, cada entrada es espacialmente distinta. Por ejemplo, puede haber una primera entrada en una primera pared de la cámara de plasma y una segunda entrada en una pared diferente de la primera entrada, por ej. la pared opuesta.

60 El aparato también comprende un sistema de suministro de vapor de monómero. El monómero se vaporiza de forma controlada. Cantidades controladas de este vapor se introducen en la cámara de plasma preferentemente a través de una línea de suministro de temperatura controlada.

- 5 Preferentemente, el monómero se vaporiza a una temperatura de 50 °C a 180 °C, más preferentemente de 100 °C a 150 °C, dependiendo la temperatura óptima de las características físicas del monómero. Al menos una parte de la línea de suministro puede ser controlada por la temperatura de acuerdo con un perfil de temperatura escalonado (o bien ascendente o descendente). El perfil de temperatura será típicamente ligeramente ascendente desde el punto en el que el monómero se vaporiza hacia el final de la línea de suministro. En la cámara de vacío el monómero se expandirá y las temperaturas necesarias para evitar la condensación en la cámara de vacío y aguas abajo de la bomba serán típicamente mucho más bajas que las temperaturas de la línea de suministro.
- 10 Preferentemente, la cámara de muestras puede recibir o comprende además un contenedor o bandeja perforada para recibir un sustrato a revestir, por ejemplo, una PCB.
- Preferentemente, el sustrato a revestir está ubicado sobre o dentro del contenedor o bandeja de modo que, cuando se está en uso, se aplica un revestimiento de polímero a cada superficie del sustrato.
- 15 Es preferible que se mantenga una distancia mínima de unos pocos mm, más preferentemente de 10 a 100 mm, por ejemplo de 15 a 90 mm, digamos menos de 80, 70, 60 o 50 mm, más preferentemente de 25 a 50 mm, entre el electrodo más externo y la superficie del sustrato a revestir.
- 20 Preferentemente, la capa de polímero comprende una capa de polímero superhidrofóbica y/o superoleofóbica.
- Se pueden crear superficies superhidrofóbicas con ángulos de contacto para el agua de más de 100 grados. Los mismos revestimientos pueden ser superoleofóbicos con niveles de repelencia al aceite superiores a 4, por ejemplo hasta 8, según la norma ISO14419.
- 25 También se presenta un sistema que comprende una cámara de plasma como se describe en el presente documento.
- Preferentemente, el sistema comprende una o más salidas de gas conectadas al sistema de bombas.
- 30 Preferentemente, el sistema comprende al menos dos salidas de gas.
- Preferentemente, la salida de gas, o cada una de ellas, está posicionada de manera que distribuye el monómero uniformemente a través de la cámara. Las salidas de gas pueden comunicarse con un colector.
- 35 En este documento se presenta un sistema de electrodos para una cámara, por ej., una cámara de plasma, para revestir un sustrato con una capa de polímero, el sistema de electrodos comprende un primer juego de electrodos y un segundo juego de electrodos, el primer y segundo juego de electrodos comprende cada uno capas de electrodos, en los que cada juego de electrodos comprende capas de electrodos de radiofrecuencia plurales o capas de electrodos de tierra plurales para revestir el polímero en cada superficie de un sustrato.
- 40 En un primer aspecto, la invención proporciona un método según la reivindicación 1.
- Aunque no se desea ni se pretende vincularse a ninguna teoría en particular, se entiende que el plasma creado entre los juegos de electrodos de la invención no puede ser descrito ni como un plasma primario puro ni como un plasma secundario puro. Más bien, se considera que los juegos de electrodos crean una nueva forma híbrida de plasma que es lo suficientemente sólida para iniciar y mantener una reacción de polimerización a muy baja potencia, pero que al mismo tiempo es lo suficientemente benigna como para no descomponer los monómeros reactivos.
- 45 Como se apreciará, un aspecto útil y único de esta invención es que es posible establecer un plasma en ambos lados de un artículo, por ej., una PCB, para ser revestida cuando se coloca entre dos juegos de electrodos. Además, el plasma generado tiene una intensidad similar, preferentemente la misma, en cada lado del artículo, y por lo tanto iniciará el mismo grosor del revestimiento o uno similar.
- 50 Preferentemente, el monómero impacta en el plasma para formar el revestimiento de polímero depositado, en cuyo caso no hay necesidad de utilizar un gas adicional para que impacte en el plasma, como se describe en la técnica anterior.
- 55 El método de deposición puede comprender cualquiera de los siguientes: polimerización por plasma de baja presión, polimerización por plasma de presión atmosférica, deposición de vapor químico mejorada por plasma (PECVD), CVD o deposición de capa atómica (ALD) o cualquier otro método de uso de una cámara de plasma para aplicar un revestimiento uniforme que tenga un grosor inferior a típicamente 100 nm.
- 60 El método preferente de deposición es la polimerización por plasma de baja presión.

5 Preferentemente, el método comprende la aplicación de un revestimiento de polímero que tiene un grosor de 10 a 500 nm, más preferentemente de 10 a 200 nm, incluso más preferentemente de 20 a 100 nm, por ej., más preferentemente de 30 a 70 nm, de 30 a 60 nm, de 40 a 60 nm, o de 40 a 50 nm. La capa puede ser inferior a 500 nm, por ejemplo, inferior a 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40 nm.

Preferentemente, el método comprende la aplicación de un revestimiento de polímero con una variación de uniformidad de menos del 10%.

10 En la invención actual, se pueden crear superficies superhidrofóbicas con ángulos de contacto para el agua de más de 100 grados. Los mismos revestimientos son superoleofóbicos con niveles de repelencia al aceite superiores a 4, por ejemplo hasta 8 según la norma ISO14419.

15 Preferentemente, el método comprende el paso de depositar un revestimiento de polímero con un ángulo de contacto con el agua de 100° o más y/o un nivel de repelencia al aceite de 4 o más según la norma ISO14419 en un tiempo de proceso de aproximadamente 2 minutos o menos.

20 Preferentemente, el método comprende el paso de depositar una capa de polímero con un grosor de aproximadamente 30 nm en aproximadamente 1 minuto o menos.

20 Preferentemente, el método comprende el paso de depositar una capa de polímero con un grosor de aproximadamente 40 nm en aproximadamente 2 minutos o menos.

25 Con este propósito se revistieron placas de 12 cm por 10,5 cm, que se superpusieron con una trama, y en cada una de las 25 secciones transversales de esta trama se realizó una medición del grosor del revestimiento mediante elipsometría. Se supuso que estos datos tenían una distribución Gaussiana de la cual se calculó la desviación estándar como una medida de la uniformidad del revestimiento. En este contexto, una variación de la uniformidad inferior al 10% significa que la desviación estándar ha sido inferior al 10%.

30 El método puede comprender la extracción de un flujo fijo del monómero a la cámara de plasma utilizando un sistema de suministro de vapor de monómero. Una válvula reguladora entre la bomba y la cámara de plasma puede adaptar el volumen de bombeo para lograr la presión de proceso requerida dentro de la cámara de plasma.

35 Preferentemente, la válvula reguladora se cierra en más del 90% (es decir, para reducir la sección transversal efectiva en el conducto de suministro al 10% de su valor máximo) con el fin de reducir el flujo a través de la cámara y permitir que el monómero se distribuya uniformemente por toda la cámara.

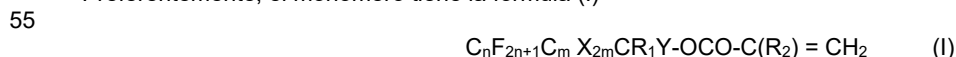
40 Una vez que la presión de vapor del monómero se ha estabilizado en la cámara, el plasma se activa al encender los electrodos de radiofrecuencia.

45 Alternativamente, el método puede comprender la introducción del monómero en la cámara de plasma en una primera dirección de flujo; y cambiar el flujo después de un tiempo predeterminado, por ejemplo de 10 a 200 segundos, por ejemplo, de 30 a 180, de 40 a 150 segundos, por ejemplo menos de 150, 140, 130, 120, 110, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 o 20 segundos en una segunda dirección de flujo.

Preferentemente, se puede ejecutar un cambio posterior de la dirección del flujo del monómero, por ejemplo, el flujo se puede cambiar de nuevo en la primera dirección de flujo o en una o más direcciones de flujo adicionales.

50 Preferentemente, el monómero puede entrar en la cámara de plasma en la primera dirección del flujo entre el 20 y el 80 % del tiempo de un proceso simple o el 30 y el 70 % del tiempo o el 40 y el 60 % del tiempo o el 50 % del tiempo.

Preferentemente, el monómero puede entrar en la cámara de plasma en la segunda dirección del flujo entre el 20 y el 80 % del tiempo de un proceso simple o el 30 y el 70 % del tiempo o el 40 y el 60 % del tiempo o el 50 % del tiempo. Preferentemente, el monómero tiene la fórmula (I)



60 donde n es de 2 a 9, preferentemente de 2 a 6, m es de 0 a 9, X e Y es H, F, Cl, Br o I y R₁ es -H o un alquilo, por ej. -CH₃, o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente, R₂ es H o un alquilo, por ej. -CH₃, o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente.

Preferentemente, R₁ es H, R₂ es CH₃, e Y es H o F.

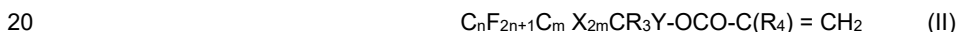
Preferentemente, m es de 1 a 9.

- 5 Preferentemente, la primera y la segunda dirección de flujo fluyen en direcciones sustancialmente opuestas. Por ejemplo, durante un proceso, el monómero puede introducirse en la cámara de plasma a través de paredes sustancialmente opuestas entre sí.

10 Preferentemente, el revestimiento se aplica a una o más superficies del sustrato.

También se revela en el presente documento una cámara de plasma para revestir un sustrato con una capa de polímero, la cámara de plasma comprende juegos de electrodos plurales dispuestos sucesivamente en la misma desde un extremo de la cámara de plasma a un extremo opuesto de la cámara de plasma, en el que los juegos de electrodos más cercanos a cada extremo de la cámara de plasma comprenden al menos tres capas de electrodos.

15 También se revela en el presente documento un método para revestir un sustrato, por ej. una PCB con una capa de polímero, este método comprende someter a un monómero a una técnica de polimerización de plasma de onda continua o pulsada de baja potencia, en el que el monómero comprende la fórmula general (II)



donde n es de 2 a 9, preferentemente de 2 a 6, m es de 0 a 9, X e Y son H, F, Cl, Br o I, R₃ es H o alquilo, por ej. -CH₃, o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente, y R₄ es un alquilo, por ej. -CH₃ o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente.

25 También se describe en el presente documento el uso de un monómero para formar un revestimiento de polímero soldado cuando el monómero está sujeto a una técnica de polimerización de plasma de baja presión, teniendo el monómero la fórmula general (I).

30 También se describe en el presente documento un sustrato que comprende una capa de polímero soldada formada por la deposición de un monómero utilizando una técnica de polimerización de plasma de onda continua o pulsada de baja potencia, en el que el monómero comprende la fórmula general: C_nF_{2n+1}C_m X_{2m}CR₃Y-OCO-C(R₄) = CH₂, donde n es de 2 a 9, preferentemente de 2 a 6, m es de 0 a 9, X e Y son H, F, Cl, Br o I, R₃ es H o alquilo, por ej. -CH₃, o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente, y R₄ es -H o un alquilo, por ej. -CH₃ o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente.

Preferentemente, la capa de polímero soldada tiene un grosor de 10 a 500 nm.

40 Preferentemente, la capa de polímero soldada tiene un grosor de 10 a 200 nm.

Preferentemente, la capa de polímero soldada tiene un grosor de 20 a 100 nm.

Preferentemente, la capa de polímero soldada tiene un grosor de 40 a 70 nm.

45 Preferentemente, la capa de polímero soldada comprende una capa de polímero superhidrofóbica y/o superoleofóbica.

Preferentemente, la capa de polímero superhidrofóbica tiene un ángulo de contacto con el agua de 100° o más.

50 Preferentemente, la capa de polímero superoleofóbica comprende un nivel de repelencia al aceite de 4 o más según la norma ISO14419.

Se pueden crear superficies superhidrofóbicas con ángulos de contacto para el agua de más de 100 grados. Los mismos revestimientos pueden ser superoleofóbicos con niveles de repelencia al aceite superiores a 4, por ejemplo hasta 8, según la norma ISO14419.

55 Preferentemente, una o más superficies del sustrato comprenden la capa de polímero soldada.

Preferentemente, la capa de polímero soldada tiene una variación de uniformidad de menos del 10%.

60 También se describe en el presente documento el uso de un monómero para formar una soldadura a través del revestimiento de polímero soldado cuando el monómero está sujeto a una técnica de polimerización de plasma de onda

continua o pulsada de baja potencia, en la que el monómero comprende la fórmula general: $C_nF_{2n+1}C_mX_2mCR_3Y-OCO-C(R_4) = CH_2$, donde n es de 2 a 9, preferentemente de 2 a 6, m es de 0 a 9, X e Y son H, F, Cl, Br o I, R_3 es H o alquilo, por ej. $-CH_3$, o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente, y R_4 es $-H$ o un alquilo, por ej. $-CH_3$ o un alquilo sustituido, por ej. un alquilo halo sustituido al menos parcialmente.

5

Las ventajas del método inventivo incluyen, entre otras, una o más que permiten que clases altamente reactivas de monómero se polimericen en condiciones de baja potencia; maximizar la difusión del monómero dentro de la cámara para proporcionar revestimientos uniformes rápidamente; minimizar los efectos perjudiciales del flujo de gas del proceso a través de la cámara; generar un plasma benigno que, preferentemente, tenga la misma intensidad en ambos lados de un sustrato, como una PCB; se pueda utilizar tanto en modo de baja potencia continua como en modo de potencia pulsada; incluir un mecanismo para alternar el flujo de monómeros durante la deposición de modo que se obtenga una mayor uniformidad; proporcionar un medio para controlar de forma precisa la temperatura con el fin de evitar gradientes de temperatura no deseados.

10

15 Con el fin de que la invención pueda ser comprendida más fácilmente, se describirá ahora solo a modo de ejemplo y con referencia a las ilustraciones acompañantes, en las que:

Las Figuras 1a y 1b muestran representaciones esquemáticas de un sistema;

20 La Figura 2 muestra una vista lateral que muestra las vistas de plano (a), lateral (b) y posterior (c) de un electrodo de radiofrecuencia;

La Figura 3 muestra las vistas frontal (a), lateral (b) y de plano (c) de una cámara de vacío;

25 La Figura 4 muestra las vistas frontal (a), lateral (b) y de plano (c) de otra cámara de vacío;

La Figura 5 muestra representaciones esquemáticas de las disposiciones de los juegos de electrodos; y las Figuras 6A y 6B son fotografías de una prueba comparativa.

30 Con referencia a la Figura 1a, se describirá ahora un sistema de deposición de plasma. El sistema, indicado generalmente en 1, comprende una cámara de vacío 11 en comunicación con el aparato de entrada 12 a través de una línea de entrada 120 y un aparato de salida 13 a través de una línea de salida 130. El aparato de entrada 12 comprende, en orden de flujo, un cartucho 121, un primer 123 y un segundo 125 recipiente, un baratron 126, un controlador de flujo másico 127 y una primera 128 y una segunda 129 válvula de entrada de la cámara. El aparato de escape 13 comprende en orden de flujo la primera 131 y la segunda 132 válvula de la bomba, una válvula reguladora 133, una bomba de raíz y rotativa 134 y una válvula de escape 135.

35

Dentro de la cámara de vacío 11 hay cuatro juegos de electrodos de plasma 14 dispuestos en formación apilada. Interpuesta entre cada juego de electrodos de plasma 14 se encuentra una bandeja de muestras 15. Para mayor claridad, en la Figura 1 solo se muestra una única bandeja de muestras 15, la bandeja de muestras 15 se interpone entre el par inferior de juegos de electrodos 14. El espacio entre los juegos de electrodos adyacentes 14 es una cámara de muestras. En uso, una o más PCB se encuentran en o dentro de la bandeja de muestras 15. La bandeja de muestras 15 se coloca posteriormente entre un par de juegos de electrodos 14 dentro de la cámara de vacío 11.

40

45 Una vez que la bandeja de muestras 15 está dentro de la cámara de vacío 11, se evacua la cámara 11 y se introduce un monómero gaseoso (o una mezcla de monómeros personalizada). A continuación, el plasma se activa dentro de la cámara 11 energizando los juegos de electrodos 14. En la presente invención el monómero se utiliza para impactar en el plasma con el fin de iniciar la polimerización del monómero en una superficie de la PCB. Esto contrasta con los métodos del estado de la técnica anterior que utilizan un gas adicional para impactar en el plasma.

50

La Figura 2 muestra un electrodo de radiofrecuencia 20 en las vistas de plano (a), lateral (b) y trasera (c). El electrodo de radiofrecuencia 20 comprende un cuerpo generalmente plano formado por un tubo plegado 21. El tubo 21 puede comprender una pluralidad de secciones que están unidas entre sí por los conectores 27. El tubo 21 está típicamente formado por un material metálico conductor como el aluminio, el acero inoxidable o el cobre. El tubo 21 es hueco para permitir que un fluido de regulación de temperatura pase a través del electrodo 20 para regular el plasma a una temperatura predeterminada. El tubo 21 comprende una serie de curvas 22 formadas a intervalos regulares a lo largo de la longitud del tubo. El tubo 21 se curva sobre sí mismo en cada curva 22 aproximadamente 180°. El tubo 21 tiene un diámetro de aproximadamente 10 mm y un grosor de pared de aproximadamente 2 mm. La distancia entre el tubo 21 antes y después de cada curva 22 es aproximadamente 5 veces el diámetro del tubo 21.

55

60

El tubo 21 está curvado en cada extremo para proporcionar las porciones distales 25, 26 que son sustancialmente ortogonales al cuerpo plano. Las porciones distales 25, 26 pueden estar conectadas a una línea de suministro o salida de fluido (no se muestra).

5 Alternativamente, las porciones distales 25, 26 se pueden conectar a las porciones distales de los electrodos adyacentes o cercanos.

10 El electrodo 20 comprende además un par de placas de conexión 23, 24 unidas delante y detrás del electrodo 20 y adyacente a las curvas 22. Las placas de conexión 23, 24 proporcionan un medio para fijar el electrodo 20 al interior de la cámara de vacío 11 y contactos eléctricos para aplicar una carga a la misma.

15 Con referencia de nuevo a la Figura 1, se describirán ahora algunos ejemplos de los procesos inventivos. Inicialmente, la cámara 11 se reduce a un vacío a nivel de base, típicamente 20 mTorr, por medio de la bomba 134 con la primera 131 y segunda 132 válvula de la bomba abiertas y la primera 128 y segunda 129 válvula de entrada de la cámara cerradas. Una cantidad del monómero se transfiere del cartucho 121 al primer recipiente 123 mediante una bomba de alimentación 122. Típicamente, se transfiere de una sola vez suficiente monómero para un solo día de procesamiento. Los monómeros utilizados son preferentemente en forma líquida. A continuación, se transfiere el suficiente monómero para una sola ejecución del proceso desde el primer recipiente 123 al segundo recipiente 125 a través de una bomba de dosificación 124. La temperatura del segundo recipiente 125 y, por lo tanto, el monómero se eleva, típicamente entre 130 y 150 °C con el fin de vaporizar el monómero. La temperatura elegida del segundo recipiente 125 depende de la presión de vapor del monómero, que se mide con el manómetro de vacío 126 calentado.

20 En realizaciones alternativas, se puede utilizar monómero sólido o gaseoso. En las realizaciones en las que el monómero es un sólido, también puede ser vaporizado, por ej., calentándolo en un recipiente. En las realizaciones en las que el monómero es un gas, típicamente no hay necesidad de vaporización.

25 Una vez que se alcanza la presión objetivo dentro de la cámara de vacío 11, típicamente entre 40 y 50 °C, se cierra la válvula 131 de la primera bomba y se abre la válvula de entrada 128 de la primera cámara. Por consiguiente, cuando la válvula 138 está abierta, el vapor de monómero producido en el segundo recipiente 125 pasa a través del controlador de flujo másico 127 y a la cámara 11. La presión dentro de la cámara 11 se regula a un nivel de trabajo de típicamente 10 a 1000 mTorr o bien por la introducción de más monómero o la regulación de la válvula reguladora 133, que es típicamente una válvula de mariposa.

30 Una vez que la presión dentro de la cámara 11 es estable, los juegos de electrodos 14 se activan para generar plasma dentro de la cámara 11. Por lo tanto, el monómero se activa y se produce la polimerización sobre una superficie de la PCB. Los monómeros preferentes comprenden una alta concentración de cadenas de perfluorocarbono y, por tanto, son muy reactivos en el plasma. Así, la polimerización se produce rápidamente incluso a bajas potencias y bajas tasas de flujo de monómero, típicamente de 60 a 80 W y de 30 a 50 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), respectivamente. Normalmente se polimeriza suficiente monómero después de aproximadamente 60 a 120 segundos, para dar un grosor del revestimiento deseado de aproximadamente 70 nm, dependiendo del modo de potencia elegido.

35 Durante el proceso, la dirección del flujo de monómero a través de la cámara 11 es conmutada mediante el control de la primera 128 y segunda 129 válvula de entrada de la cámara y la primera 131 y segunda 132 válvula de la bomba. Por ejemplo, durante la mitad del tiempo la válvula de entrada de la primera cámara 128 está abierta y la válvula de la primera bomba 131 está cerrada (con la válvula de entrada de la segunda cámara 129 cerrada y la válvula de la segunda bomba 132 abierta). Durante el resto del tiempo, la válvula de entrada de la segunda cámara 129 está abierta y la válvula de la segunda bomba 132 cerrada (con la válvula de entrada de la primera cámara 128 cerrada y la válvula de la primera bomba 131 abierta). Esto significa que durante la mitad del tiempo el monómero fluye desde un lado de la cámara 11 a otro y durante el resto del tiempo en sentido contrario. Por ejemplo, durante la mitad del tiempo el monómero fluye de derecha a izquierda y durante el resto del tiempo el monómero fluye de izquierda a derecha. La dirección del flujo de monómero se puede alternar una o más veces durante una sola ejecución del proceso.

40 La Figura 1b muestra una vista desde el lado de la cámara 11 de la Figura 1a. Como se apreciará, las líneas de entrada 120 y salida 130 están separadas entre sí. La línea de entrada 120 puede acoplarse a un sistema de distribución 140 dispuesto para distribuir el gas a través de la cámara 11. El sistema de distribución 140 puede estar integrado en la pared de la cámara 11 o dentro de ella, de manera que pueda mantenerse a la misma temperatura que la cámara 11. Además, en los ejemplos preferentes, la línea de salida 130 está dispuesta típicamente de manera que está más cerca de la puerta de la cámara 11 (en lugar de la parte posterior de la cámara) para compensar el hecho de que la intensidad del plasma tiende a ser más alta en las regiones más cercanas a las placas de conexión de los electrodos 23.

60

A continuación se describirá un proceso alternativo. Una carga fija de monómero se transfiere a la cámara 11 a través de los puertos separados espacialmente 16, 17 mientras que las válvulas de entrada 128, 129 y las válvulas de la bomba 131, 132 están abiertas. Una vez que la cámara 11 se llena de monómero, las válvulas de la bomba 131, 132 se cierran para permitir que el monómero se distribuya uniformemente dentro de la cámara 11. La distribución uniforme del monómero produce un monómero fragmentado más uniformemente en el plasma. A continuación, las válvulas de la bomba 131, 132 se abren para permitir que se extraiga el monómero residual de la cámara 11 y que se inicie el plasma. Este "proceso de difusión" se repite varias veces, de 1 a 20, preferentemente de 3 a 7, por ejemplo 5, y da como resultado un revestimiento más uniforme de la superficie y es considerablemente menos sensible a la orientación de la misma que los métodos convencionales, lo que hace que este proceso se adapte especialmente bien a las estructuras y vías en tres dimensiones, incluidas las microvías. Los efectos de la tensión superficial limitan el diámetro más pequeño de las microvías para las que se puede utilizar la química húmeda convencional. La deposición de plasma, que es un proceso gaseoso seco, elimina completamente los efectos de la tensión superficial, lo que permite aplicar revestimientos incluso a las microvías más pequeñas.

En algunas realizaciones de la invención es preferible introducir un gas inerte en la cámara 11 con el monómero para impedir o al menos inhibir la fragmentación del monómero.

Al final de cualquiera de los dos procesos se recomienda, para la seguridad del operador, que las válvulas de entrada de la cámara 128 y 129 estén cerradas y que la presión de la cámara 11 se reduzca al nivel base para eliminar cualquier monómero residual presente. Un gas inerte como el nitrógeno se introduce desde un tercer recipiente 136 abriendo la válvula 137. El nitrógeno se utiliza como fluido de purga y se bombea con el monómero residual. Una vez completada la purga, se elimina el vacío y se introduce aire en la cámara 11 hasta que se alcanza la presión atmosférica.

Después de uno o más ciclos de proceso, se recomienda purgar la línea de suministro de monómeros con gas inerte. Para hacerlo, se puede conectar una línea de gas inerte (no se muestra) al recipiente o a cada uno de ellos. Es preferible purgar la línea de suministro directamente en la bomba (en lugar de a través de la cámara) para que la purga pueda realizarse mientras se carga y/o descarga la cámara.

Hay varias formas posibles de configurar las capas de electrodos de cada juego de electrodos 14. Las Figuras 3 a 5 ejemplifican dos posibles configuraciones.

Las Figuras 3a a 3c muestran una primera disposición preferente en la que cuatro juegos de electrodos 14' están situados dentro de una cámara de plasma 11'. Los juegos de electrodos 14' son idénticos entre sí y por lo tanto solo uno será descrito en detalle. El juego de electrodos 14' comprende una capa de electrodos interna 141' y un par de capas de electrodos externas 142'. Las capas de electrodos externas 142' comprenden un electrodo de radiofrecuencia del tipo que se muestra en la Figura 2 y la capa de electrodos interna 141' comprende un electrodo de tipo de tierra, por ejemplo un electrodo de placa. Las tres capas 141', 142' están acopladas para formar un electrodo distinto. En uso, la carga solo se aplica a las capas externas 142'. La Figura 3b muestra la misma disposición que la Figura 3a solo que en la Figura 3b las bandejas de muestras 15' también se muestran en la cámara 11'.

Las Figuras 4a a 4c muestran una segunda disposición preferente en la que cuatro juegos de electrodos 14" están situados dentro de una cámara de plasma 11". Los juegos de electrodos 14" son idénticos entre sí y por lo tanto solo uno será descrito en detalle. El juego de electrodos 14" comprende una capa de electrodos interna 141" y un par de capas de electrodos externas 142". Las capas de electrodos externas 142" comprenden cada una un electrodo de tierra y la capa de electrodos interna 141" comprende una capa de electrodos de radiofrecuencia del tipo que se muestra en la Figura 2. Las tres capas 141", 142" están acopladas para formar un electrodo distinto. En uso, la carga solo se aplica a la capa interna 141". La Figura 4b muestra la misma disposición que la Figura 4a solo que en la Figura 4b las bandejas de muestras 15" también se muestran en la cámara 11".

El juego de electrodos de 14', 14" se puede llamar "tri-electrodos".

En la Figura 5 se muestran representaciones esquemáticas simplificadas de la primera (a) y la segunda (b) disposición preferente de las Figuras 3 y 4, respectivamente. Como se apreciará, las capas de electrodos de radiofrecuencia están representadas por (+) y las capas de electrodos de tierra están representadas por (-).

El solicitante ha descubierto que el uso de un juego de electrodos del tipo que se muestra en las Figuras 3 a 5 mejora todavía más la uniformidad del revestimiento de polímero depositado.

Se sabe que cuando las capas de halo hidrocarburos se depositan en un metal, los iones de fluoruro libre se combinan con los iones metálicos para formar una fina capa de fluoruro metálico. Este fluoruro metálico funciona como un fundente. Por lo tanto, es deseable maximizar el grosor de esta capa para facilitar las operaciones de soldadura posteriores.

Una limitación del grosor de esta capa de haluro metálico es la cantidad de fluoruro libre presente en el plasma. Sin embargo, puesto que los monómeros descritos en el presente documento comprenden altas concentraciones de cadenas de perfluorocarburo la concentración de fluoruro disponible para combinar con el cobre es mayor que la observada en el estado de la técnica anterior. Por lo tanto, se forma una capa más gruesa de fluoruro de cobre entre las pistas conductoras y el revestimiento de polímero.

Este fundente tiene una serie de ventajas, incluyendo:

- (i) eliminación del revestimiento para permitir que los componentes se suelden a las pistas conductoras;
- (ii) eliminación de cualquier contaminación de las pistas de cobre;
- (iii) evitar la oxidación a medida que eleva la temperatura hasta el punto de reflujo de la soldadura; y
- (iv) actuar como una interfaz entre la soldadura líquida y las pistas de cobre limpias.

No es inusual que la humedad y otros gases estén presentes dentro de la estructura de una PCB. Si se aplica un revestimiento polimérico a una PCB, esta humedad queda atrapada y puede provocar problemas diversos durante la soldadura y también posteriormente cuando las PCB ensambladas se someten a variaciones de temperatura. La humedad atrapada puede producir un aumento de las corrientes de fuga y electromigración.

Es esencial eliminar cualquier gas o humedad atrapados en la PCB desnuda; esto también garantiza una buena adhesión entre el revestimiento de polímero y la PCB. Se puede llevar a cabo la eliminación de los gases o la humedad atrapados horneando la estructura antes de colocarla en una cámara de plasma como en las técnicas convencionales de revestimiento conformado. La invención que aquí se describe permite este desgasificado, al menos parcialmente para realizar en la misma cámara que el prelavado, grabado y polimerización de plasma.

El vacío ayuda a eliminar la humedad de la estructura, lo que mejora la adhesión y evita los problemas que se producen en los ciclos de calor durante la vida útil de los productos. El rango de presión para la desgasificación puede ser de 10 mTorr a 760 Torr con un rango de temperatura de 5 a 200 °C, y puede realizarse entre 1 y 120 min, pero típicamente durante unos pocos minutos.

Todos los procesos de desgasificación, activación y revestimiento pueden llevarse a cabo en la misma cámara en secuencia. También se puede utilizar un proceso de grabado para eliminar la contaminación de la superficie del cobre antes de los pasos de activación y revestimiento.

Las pistas conductoras del sustrato pueden comprender cualquier material conductor, incluyendo metales, polímeros conductores o tintas conductoras. Los polímeros conductores son hidrofílicos, lo que da lugar a hinchazón, que puede eliminarse aplicando el revestimiento que aquí se describe.

Las resistencias a la soldadura se aplican normalmente a las PCB durante el proceso de fabricación, y sirven para proteger los conductores metálicos de la oxidación y para evitar que la soldadura fluya por la pista metálica, lo que reduciría la cantidad de soldadura en la unión. Las resistencias de la soldadura también reducen la posibilidad de que se produzcan cortocircuitos en la soldadura entre conductores adyacentes. Debido a que el revestimiento de polímero de halocarburo solo se elimina cuando se aplica el fundente, se deja una barrera muy efectiva ante la corrosión en el resto de la placa, incluyendo los conductores metálicos. Esta acción también evita que la soldadura fluya hacia arriba de la pista durante el proceso de soldadura y minimiza el potencial de tener que usar puentes de soldadura entre los conductores. Por consiguiente, en ciertas aplicaciones, se puede eliminar la resistencia de la soldadura.

Se hace referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo un experimento para revestir un sustrato utilizando los parámetros de la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de proceso según un primer ejemplo

Parámetro	Valor
Suministro de monómero líquido (LMS)	
Temperatura_recipiente	130-150 °C
Temperatura_LMS	140-150 °C
Cámara de plasma	
Dimensiones	700 x 730 x 960 mm
Pared de temperatura	40-50 °C
Electrodos y generador	
Plasma	RF/tierra
Potencia	60-80 W
Frecuencia	13,56 MHz
Modo de frecuencia	cw (onda continua)
Monómero	Metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo
flujo	10-50 sccm
Presión	
Presión de base	10 - 20 mTorr
Presión de trabajo	45-55 mTorr
Nivel de oleofobicidad (ISO 14419-2010)	5

Ejemplo 2

5

Se llevó a cabo otro experimento más para revestir un sustrato utilizando los parámetros de la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de proceso según un segundo ejemplo

10

Parámetro	Valor
Suministro de monómero líquido (LMS)	
Temperatura_recipiente	130-150 °C
Temperatura_LMS	130-150 °C
Cámara	
Sistema	700 x 730 x 960 mm
Pared de temperatura	40-50 °C
Electrodos y generador	
Plasma	RF/tierra
Potencia	60-80 W
Frecuencia	13,56 MHz
Modo de frecuencia	pulsado (10 ² -10 ⁴ Hz; ciclo de trabajo 0,1-20%)
Precursor	Metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo
flujo	10-50 sccm

Presión	
Presión de base	10 - 20 mTorr
Presión de trabajo	45-55 mTorr
Válvula reguladora	20 - 30 %
Nivel de oleofobicidad	5
(ISO 14419-2010)	

Resultados

1. Repelencia al aceite y al agua

El ángulo de contacto con el agua se utiliza para medir la hidrofobicidad o la humectabilidad de una superficie. El nivel de oleofobicidad se mide según la norma ISO 14419-2010.

Tabla 3: Datos de la prueba de repelencia al aceite y al agua

Precursor	C ₃ F ₆	Ej 1	Ej 2
ángulo de contacto°	90° - 100°	100° - 110°	110° - 120°
Nivel oleofóbico	3	5	8
Parámetros de proceso			
Tiempo (minutos)	10	2	2
Presión de trabajo	50	50	40
Potencia (W)	500	75	75
Flujo (sccm)	100	25	25

En la Tabla 3 se muestra claramente que la hidrofobicidad, medida por el ángulo de contacto, es mayor en los casos de los Ejemplos 1 y 2 que en el precursor del estado de la técnica anterior. Se ha establecido además que los revestimientos de los Ejemplos 1 y 2 tienen una oleofobicidad más alta que el revestimiento del estado de la técnica anterior. También es importante destacar que el tiempo de proceso, la potencia y la tasa de flujo fueron menores en el desarrollo de los revestimientos de los Ejemplos 1 y 2 que en el caso del estado de la técnica anterior.

En la tabla 3 también se demuestra que los revestimientos formados por precursores que tienen cadenas principales de perfluorocarbono compuestas por ocho carbonos, como el acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo, tienen mayor oleofobicidad e hidrofobicidad que los revestimientos formados por precursores que tienen cadenas principales de perfluorocarbono compuestas por seis átomos de carbono, como el metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorocarbono.

Sorprendentemente, sin embargo, el Solicitante ha descubierto que los revestimientos óptimos se depositan cuando se selecciona el modo (es decir, onda continua o pulsada) de acuerdo con la siguiente clave (Tabla 4).

		longitud de la cadena de	perfluorocarbono
		C2-C6	C7+, e.q. C7-C8
tipo de monómero	acrilato	cw (onda continua)	
	metacrilato	cw (onda continua)	pulsada

Tabla 4: Optimización del modo

2. Tasa de deposición

Para demostrar la tasa de deposición de los diferentes revestimientos, se midió el grosor del revestimiento con elipsometría tras un determinado tiempo de tratamiento en las placas de vidrio revestidas. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

5

Tabla 5: Datos de la prueba de tasa de deposición

Precursor	C ₃ F ₆	Ej 1	Ej 2
Grosor (nm)	28,4	29,9	35,8
Tiempo de proceso (minutos)	7	1	1
Parámetros de proceso			
Presión de trabajo (mTorr)	50	50	40
Potencia (W)	500	75	75
Flujo (sccm)	100	25	25

10 El tiempo de proceso es aproximadamente siete veces mayor para C₃F₆ que para los revestimientos de los ejemplos 1 y 2.

3. Uniformidad del revestimiento para electrodos simples y plurales

15 Se estableció un juego de electrodos convencionales con un solo electrodo por juego de electrodos. En configuraciones tan convencionales, la parte superior del sustrato o la cara orientada hacia la RF tiene un revestimiento más grueso formado en el mismo que la cara del anverso o la cara que apunta al electrodo de tierra.

Tabla 6: Datos de la prueba de uniformidad

Precursor	Metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorocarbono	
electrodos/conjunto	Simple ¹	Múltiple ²
Grosor:		
Superior (nm)	58,9	64,2
Inferior (nm)	25,3	66,1
Parámetros de proceso:		
Tiempo de proceso (minutos)	2	2
Presión de trabajo (mTorr)	50	50
Potencia (W)	75	160
Parámetros de proceso:		
Flujo (sccm)	25	25
¹ Un sistema de electrodo único es aquel utilizado convencionalmente en el estado de la técnica anterior		
² Un sistema de electrodos múltiples es el que se muestra en las figuras acompañantes		

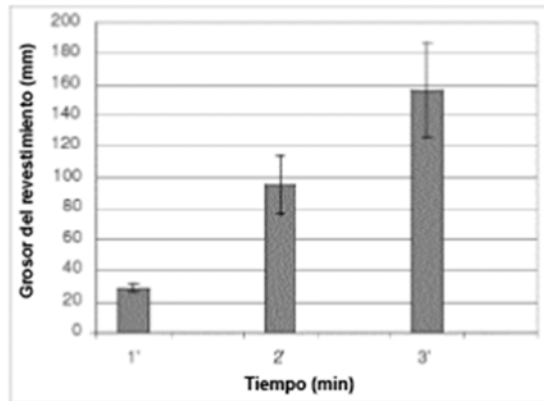
20 Como se puede ver en la Tabla 6 anterior, los datos demuestran que la configuración del electrodo de la invención consigue una cobertura marcadamente más consistente en ambas superficies del sustrato.

4. Uniformidad del revestimiento según el precursor

25 Para determinar la uniformidad del revestimiento, se optimizaron los parámetros del proceso para una sustancia del estado de la técnica anterior (C₃F₆) y un revestimiento de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo.

30 La desviación estándar mínima para la sustancia del estado de la técnica anterior fue del 25%. La desviación estándar para el revestimiento de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo fue del 6,75%.

5 El revestimiento de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo se aplicó a una potencia menor que la del estado de la técnica anterior (aprox. cinco veces menos). También se revistió con un tiempo de tratamiento más bajo. El siguiente gráfico (Gráfico 1) demuestra que la uniformidad de los revestimientos de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo es mayor cuando los tiempos de proceso son más cortos (las barras de error en los tiempos de proceso largos son mayores que en los tiempos de proceso cortos).



10 Gráfico 1: Comparación de la uniformidad

5. Soldabilidad de la PCB revestida de plasma

15 Se evaluaron diferentes grosores de revestimiento con respecto a la soldabilidad. Para los revestimientos de acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo (en modo de potencia pulsada o continua) las uniones de la PCB se soldaron bien. Se encontró que un amplio rango de grosores de revestimiento, en este experimento de 10 a 170 nm, mostraba una buena soldabilidad.

20 6. Resistencia a la corrosión

Para probar la resistencia a la corrosión, se utilizó una prueba de verificación de un solo gas que se desarrolló como un método rápido y eficaz de evaluar los revestimientos de oro y níquel en el cobre.

- 25 • Las muestras se colocaron en una cámara que se había llenado con H₂SO₃ y, a continuación, la cámara se colocó en un horno a 40 °C.
- Después de 24 horas se sacaron las muestras de la cámara y se fotografiaron.
- 30 • Las muestras se sustituyeron en la cámara que se volvió a llenar con una nueva carga de H₂SO₃. La cámara se volvió a poner en el horno y la temperatura se subió a 45°C. La cámara se mantuvo a esta temperatura durante cuatro días más, cuando empezó a aparecer una corrosión limitada en las muestras revestidas de polímero.
- Al final de la prueba se realizaron más fotografías de las muestras.

35 El resultado muestra que después de 24 horas la PCB de referencia ENIG mostraba suficiente corrosión para hacerla inutilizable, mientras que los revestimientos de los Ejemplos 1 y 2 anteriores no mostraban signos de corrosión. Después de otros cuatro días, la muestra de la referencia ENIG estaba muy corroída y se podían ver grandes áreas de óxido de cobre y níquel. Por el contrario, los revestimientos de los Ejemplos 1 y 2 anteriores no mostraron ninguna corrosión o solo algunos puntos minúsculos. En este experimento, diferentes tipos de precursores, diferentes grosores de revestimiento, así como diferentes modos de potencia (continua o pulsada) mostraron los mismos excelentes resultados.

Se hace referencia a la Figura 6 que muestra la referencia ENIG (Figura 6A) y el revestimiento de plasma de los Ejemplos 1 y 2 (Figura 6B) después de la prueba.

45 7. Humectabilidad

ES 2 776 999 T3

La humectabilidad de la PCB revestida de plasma del Ejemplo 1 se mostró según el siguiente método IPC JSTD-003B.

5 Los cupones de prueba se sumergieron en pasta de soldar: SnPb a 235 °C o SAC305 a 255 °C. Los fundentes de prueba 1 y 2 se utilizaron para SnPb y SAC305 respectivamente. Las muestras se utilizaron como una línea de base probada a 90 grados incidente al crisol de soldadura. La profundidad de inmersión fue de 0,5 mm y el tiempo de permanencia en el crisol de soldadura fue de 10 segundos. Además se expusieron una serie de muestras a 8 h de 25 72 °C/85% de R.H. (Humedad relativa) en una cámara de humedad.

10 Todos los cupones de prueba mostraron una buena humectación y robustez del revestimiento. Se ha demostrado que el uso de monómeros reactivos es eficaz para proporcionar mejores revestimientos. Además, el uso de potencias bajas y tiempos de proceso rápidos proporciona revestimientos homogéneos con características de rendimiento excelentes. La invención está definida por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para revestir un sustrato con una capa de polímero, donde dicho método comprende la localización de un primer juego de electrodos (14, 14', 14'') y un segundo juego de electrodos (14, 14', 14'') dentro de una cámara de plasma (11, 11', 11''); y además incluye los pasos de colocar un sustrato entre el primer y segundo juego de electrodos, y en el que cada juego de electrodos comprende una capa interna de electrodos (141', 141'') y un par de capas de electrodos externas (142', 142'') en el que la capa interna de electrodos es una capa de electrodos de radiofrecuencia o una capa de electrodos de tierra y las capas de electrodos externas son capas de electrodos de tierra o de radiofrecuencia respectivamente; introducir un monómero en la cámara de plasma; conmutar la capa o capas de electrodos de radiofrecuencia para activar un plasma; y exponer las superficies de un sustrato al plasma de modo que se deposite una capa de polímero en cada superficie.
- 15 2. El método de la reivindicación 1 que comprende además el paso de activar el plasma con el monómero para formar la capa de polímero.
3. El método de la reivindicación 1 o 2 que comprende además el paso de aplicar la capa de polímero a un grosor de 10 a 500 nm.
- 20 4. El método de la reivindicación 1 o 2 que comprende además el paso de aplicar la capa de polímero a un grosor de 10 a 200 nm.
5. El método de la reivindicación 1 o 2 que comprende además el paso de aplicar la capa de polímero a un grosor de 20 a 100 nm.
- 25 6. El método de la reivindicación 1 o 2 que comprende además el paso de aplicar la capa de polímero a un grosor de 40 a 70 nm.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además la extracción de un flujo fijo del monómero a la cámara de plasma utilizando un sistema de suministro de vapor de monómero.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además el paso de permitir que la presión de vapor del monómero se establezca en la cámara antes de activar el plasma mediante conmutación de una o varias capas de electrodos de radiofrecuencia.
- 35 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además el paso de introducir el monómero en la cámara de plasma en una primera dirección de flujo; y cambiar el flujo después de un tiempo predeterminado a una segunda dirección de flujo.
- 40 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además el paso de depositar la capa de polímero de manera que tenga un ángulo de contacto con el agua de 100° o más y/o un nivel de repelencia al aceite de 4 o más según la norma ISO14419 en un tiempo de proceso de aproximadamente 2 minutos o menos.

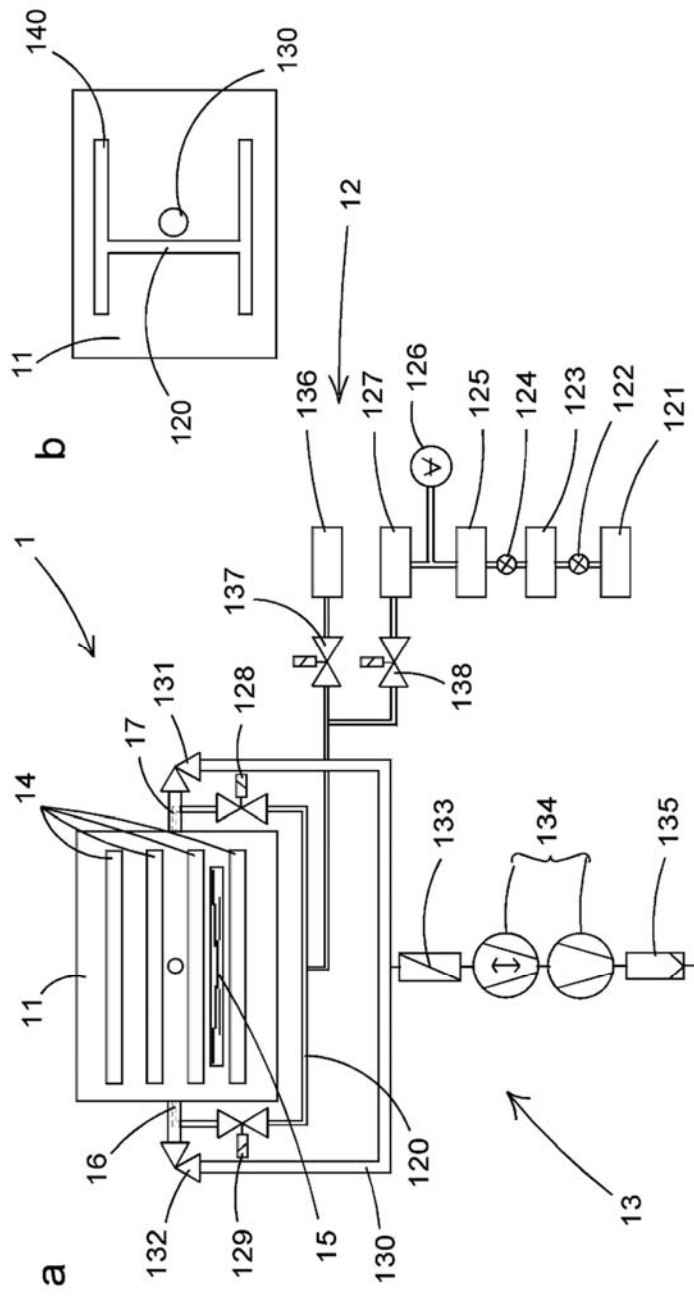


FIGURA 1

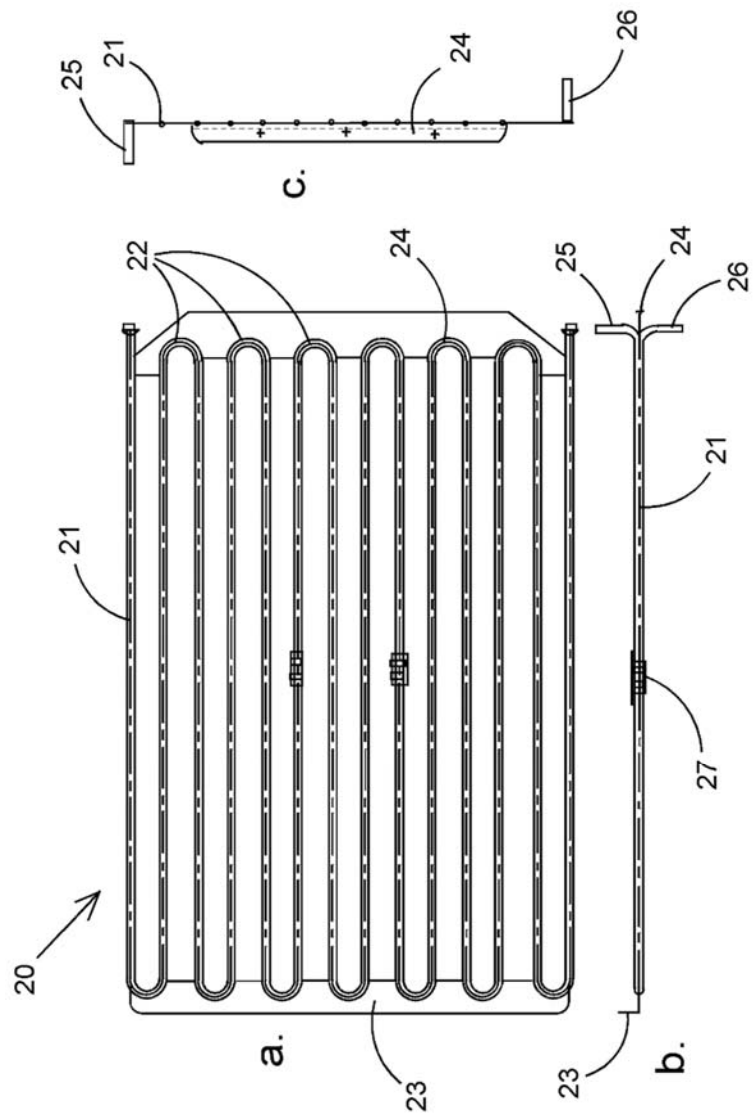


FIGURA 2

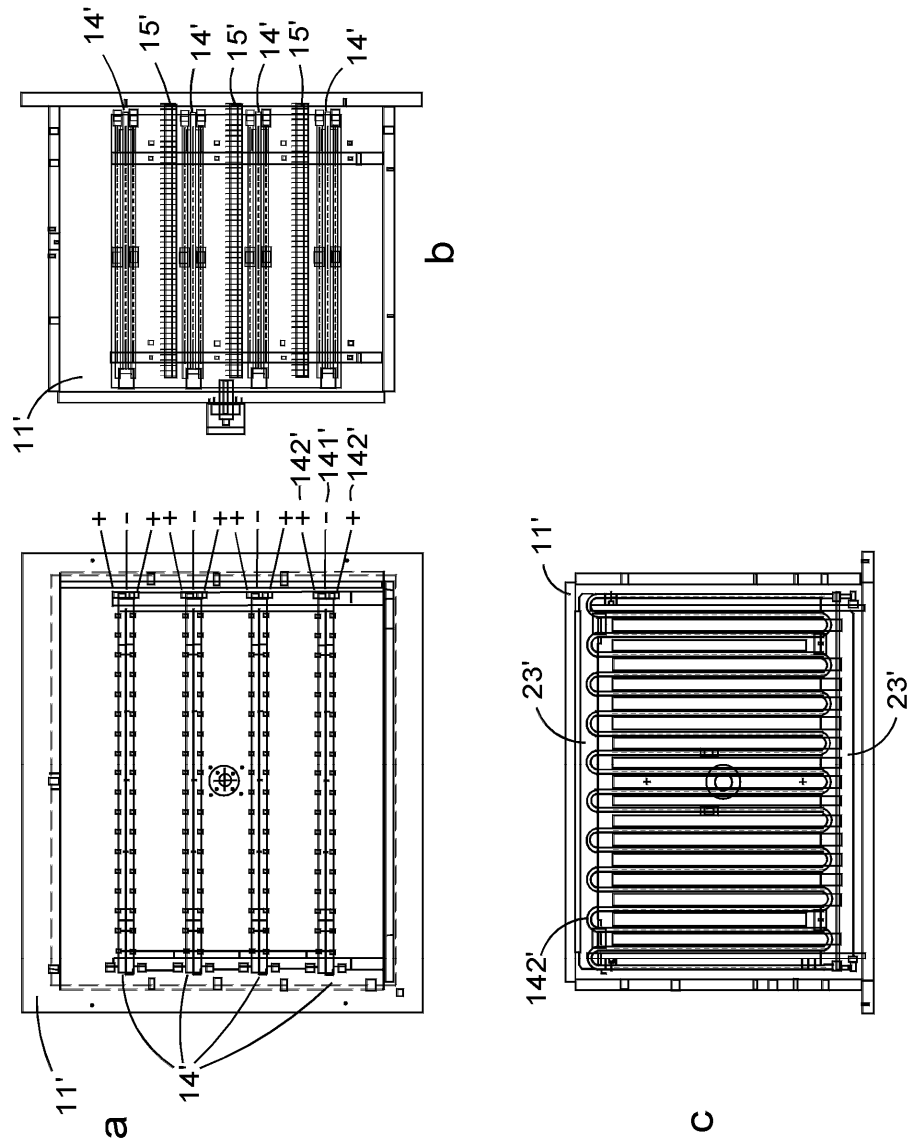


FIGURA 3

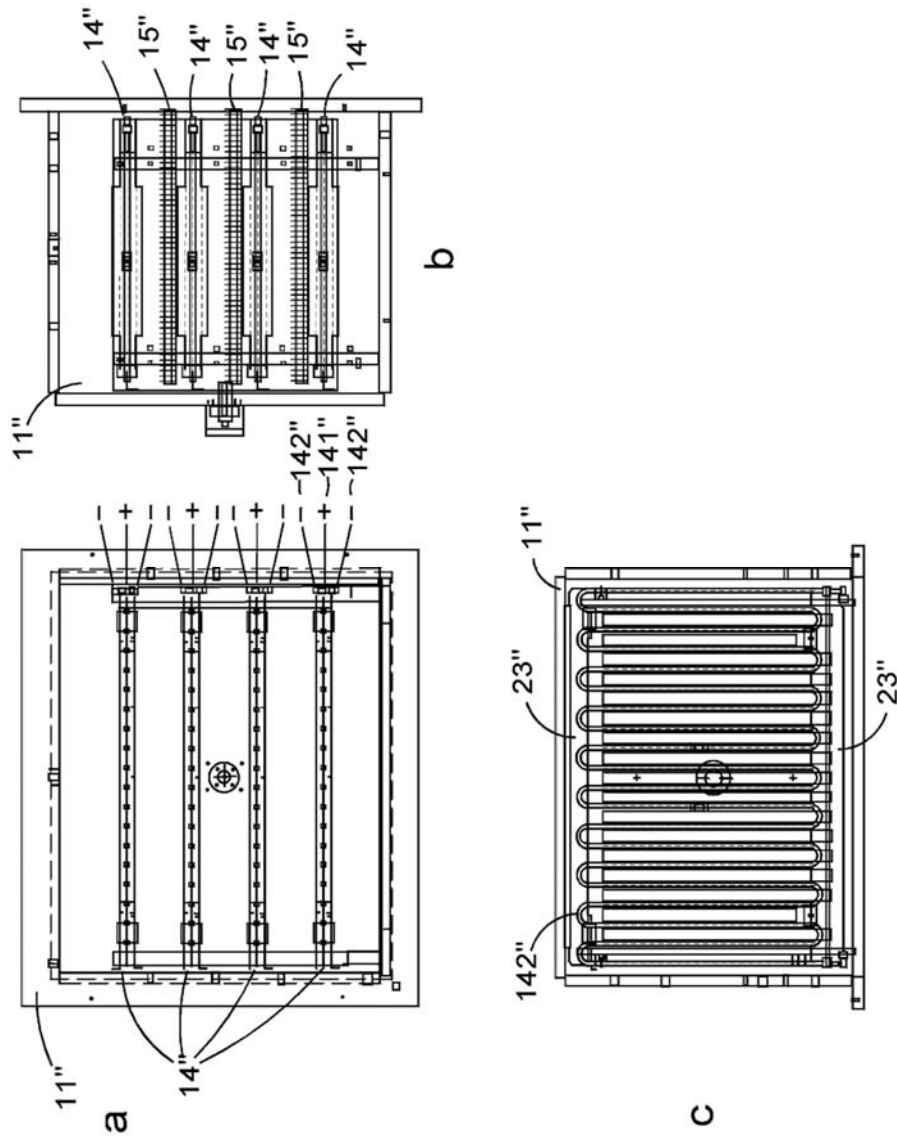


FIGURA 4

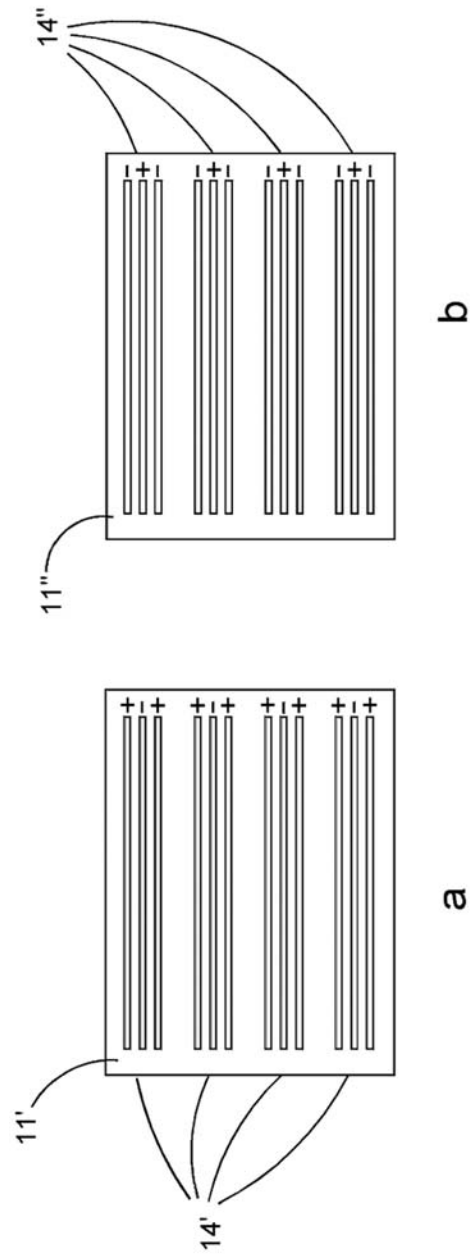


FIGURA 5

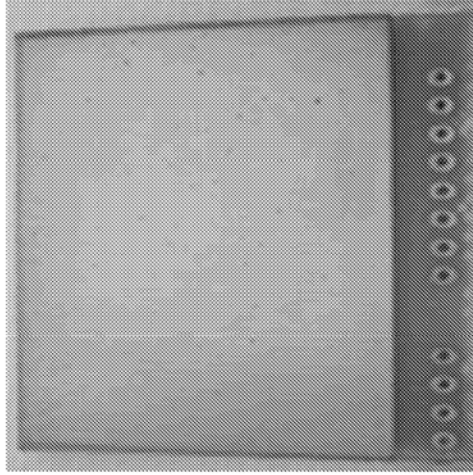


FIGURA 6B

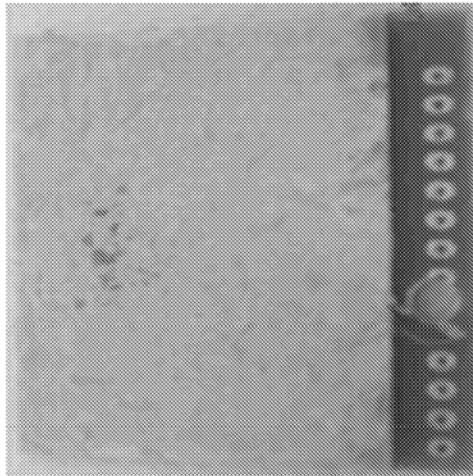


FIGURA 6A