

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 473**

51 Int. Cl.:

H05K 3/28 (2006.01) **B05D 3/04** (2006.01)
C08J 7/04 (2010.01)
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/505 (2006.01)
C09D 127/20 (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2017 PCT/GB2017/053720**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18109459**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2017 E 17818219 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3491903**

54 Título: **Método para depositar un revestimiento protector y sustrato con un revestimiento protector**

30 Prioridad:

13.12.2016 GB 201621177

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

05.08.2020

73 Titular/es:

**SEMBLANT LIMITED (100.0%)
 Riverbank House 2 Swan Lane, c/o Fieldfisher LLP
 London EC4R 3TT, GB**

72 Inventor/es:

**SINGH, SHAIENDRA VIKRAM;
 ARESTA, GIANFRANCO;
 BROOKS, ANDREW SIMON HALL;
 WOOLLARD, SIOBHAN MARIE y
 HENNIGHAN, GARETH**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 777 473 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 depositar un revestimiento protector y sustrato con un revestimiento protector

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un revestimiento protector para sustratos, como los casos externos de dispositivos eléctricos o placas de circuito impreso, y a métodos para preparar el revestimiento protector.

10 Antecedentes de la invención

Muchos dispositivos, particularmente dispositivos eléctricos como teléfonos móviles, son altamente susceptibles tanto al daño por humedad como al daño mecánico. La carcasa de dichos dispositivos proporciona cierta protección contra estos problemas, pero esa protección es solo parcial y las carcasas tienden a dañarse y a ser poco atractivas con el tiempo.

Recientemente, se han aplicado revestimientos conformes mediante deposición de plasma a las placas de circuito impreso (PCB) de dichos dispositivos eléctricos, para proteger sus componentes electrónicos activos de, por ejemplo, cualquier entrada de agua o sudor (ver, por ejemplo, WO 2011/104500 o WO 2013/132250). Aunque estos revestimientos conformados depositados por plasma son buenas barreras contra la humedad y evitan la entrada de agua/sudor, generalmente son suaves y, por tanto, sufren desgaste y tienen baja resistencia mecánica. Por tanto, estos revestimientos conformados depositados por plasma no son adecuados para uso en situaciones en que estarán expuestos a daños mecánicos, ya que generalmente los revestimientos se dañarán rápidamente (lo que evitará que actúen como barreras contra la humedad) y tampoco protegerá el sustrato subyacente del daño mecánico.

US 2004/229051 A1 describe un embalaje de revestimiento multicapa sobre sustratos flexibles para dispositivos electro-ópticos. GB 2462824 A describe encapsulación de placa de circuito impreso.

Por tanto, sería deseable proporcionar revestimientos protectores para sustratos, como carcasas de dispositivos eléctricos, que actúan como barreras mecánicas y contra la humedad sin afectar al atractivo estético del dispositivo.

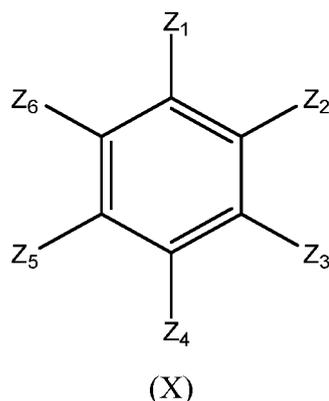
Sumario de la invención

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que la deposición de plasma puede usarse para preparar revestimientos que protegen el sustrato subyacente tanto del daño mecánico como del daño por humedad. Los revestimientos protectores son transparentes y, por tanto, no restan atractivo estético al sustrato subyacente. Los revestimientos protectores son resistentes al desgaste y, por tanto, pueden permanecer intactos durante largos periodos de tiempo en el sustrato. Los revestimientos protectores tienen una capa de barrera contra la humedad y una capa protectora mecánica separada por una capa de gradiente. La capa protectora mecánica y de gradiente no impide que la capa de barrera contra la humedad proteja el sustrato del daño por humedad y, en particular, no hace que se deslamine o deje de funcionar. La capa protectora mecánica y de gradiente protegen simultáneamente el sustrato subyacente y la capa de barrera contra la humedad del daño mecánico. Los revestimientos protectores resultantes proporcionan una protección eficaz contra daños mecánicos y daños por humedad.

En consecuencia, la presente invención proporciona un método para depositar un revestimiento protector sobre un sustrato, en donde:

el revestimiento protector comprende (i) una capa de barrera contra la humedad que está en contacto con el sustrato y que comprende una primera subcapa, opcionalmente una o más subcapas intermedias, y una subcapa final, (ii) una capa protectora mecánica que es inorgánica, y (iii) una capa de gradiente intercalada entre la capa de barrera contra la humedad y la capa protectora mecánica; y el método comprende:

(a) depositar la primera subcapa de la capa de barrera contra la humedad sobre el sustrato por deposición de plasma de una mezcla precursora (A) que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X);



en donde:

- 5 Z_1 representa alquilo C₁-C₃ o alquenido C₂-C₃;
 Z_2 representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenido C₂-C₃;
 Z_3 representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenido C₂-C₃;
 Z_4 representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenido C₂-C₃;
 10 Z_5 representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenido C₂-C₃; y
 Z_6 representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenido C₂-C₃;

(b) depositar, cuando está presente, la una o más subcapas intermedias de la barrera contra la humedad, cada una por deposición de plasma de una mezcla precursora (B) que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X); y

- 15 (c) depositar la subcapa final de la capa de barrera contra la humedad por deposición de plasma de una mezcla precursora (C) que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X);

caracterizado porque el método comprende además:

- 20 (d) depositar la capa de gradiente sobre la subcapa final de la capa de barrera contra la humedad por deposición de plasma de una mezcla precursora (D) que comprende los componentes de ambas mezclas precursoras (C) y (E); y

- 25 (e) depositar la capa protectora mecánica sobre la capa de gradiente por deposición de plasma de una mezcla precursora (E) que comprende un compuesto de organosilicio.

La invención proporciona además un sustrato con un revestimiento protector que se puede obtener con el método de la invención.

30 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una sección transversal a través de un revestimiento protector según la invención, y se describe con más detalle a continuación.

- 35 La Figura 2 muestra el FTIR para la capa de SiO_xH_yC_z preparada inicialmente en el Ejemplo 1, y demuestra su carácter orgánico.

La Figura 3 muestra el FTIR para la capa protectora mecánica de SiO_x preparada en el Ejemplo 1, y demuestra su carácter inorgánico.

- 40 La Figura 4 muestra la curva de carga/descarga de nanodureza para la capa protectora mecánica de SiO_x preparada en el Ejemplo 1, y su nanodureza de 6,3 GPa.

Descripción detallada de la invención

- Los revestimientos protectores de la invención tienen (i) una capa de barrera contra la humedad que está en contacto con el sustrato y que comprende una primera subcapa, opcionalmente una o más subcapas intermedias, y una subcapa final, (ii) una capa protectora mecánica que es inorgánica, y (iii) una capa de gradiente intercalada entre la capa barrera de humedad y la capa protectora mecánica. Todas las capas de los revestimientos protectores de la invención se preparan por deposición de plasma.

Proceso de deposición de plasma

- 50 Las capas presentes en los revestimientos protectores de la invención se preparan por deposición de plasma, generalmente deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD) o deposición física de vapor mejorada

con plasma (PEPVD), preferentemente PECVD, de mezclas precursoras. El proceso de deposición de plasma se realiza generalmente a presión reducida, generalmente 0,001 a 10 mbares, preferentemente de 0,01 a 1 mbar, por ejemplo aproximadamente 0,7 mbares. Las reacciones de deposición ocurren *in situ* en la superficie de la carcasa externa del dispositivo eléctrico, o en la superficie de capas que ya se han depositado.

5 La deposición de plasma se realiza generalmente en un reactor que genera plasma que comprende gases/precursores de alimentación ionizados y neutros, iones, electrones, átomos, radicales y/u otras especies neutras generadas por plasma. Un reactor generalmente comprende una cámara, un sistema de vacío, y una o más fuentes de energía, aunque puede usarse cualquier tipo adecuado de reactor configurado para generar plasma. La fuente de energía puede incluir cualquier dispositivo adecuado configurado para convertir uno o más gases en plasma. Preferentemente, la fuente de energía comprende un calentador, generador de radiofrecuencia (RF) y/o generador de microondas.

15 La deposición de plasma da como resultado una clase única de materiales que no se pueden preparar utilizando otras técnicas. Los materiales depositados por plasma tienen una estructura altamente desordenada y generalmente están muy reticulados, contienen ramificaciones aleatorias y retienen algunos sitios reactivos. Estas distinciones químicas y físicas se conocen bien y se describen, por ejemplo en Plasma Polymer Films, Hynek Biederman, Imperial College Press 2004 y Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2ª Edición, Michael A. Lieberman, Alan J. Lichtenberg, Wiley 2005.

20 Generalmente, el sustrato se coloca en la cámara de un reactor y se usa un sistema de vacío para bombear la cámara a presiones en el intervalo de 10^{-3} a 10 mbares. Generalmente se inyecta uno o más gases (a un caudal controlado) en la cámara y una fuente de energía genera un plasma de gas estable. Generalmente se introducen uno o más compuestos precursoras, como gases y/o vapores, en la fase plasmática en la cámara. Alternativamente, el compuesto precursor se puede introducir primero, con el plasma gaseoso estable generado en segundo lugar. Cuando se introduce en la fase plasmática, los compuestos precursoras generalmente se descomponen (y/o ionizan) para generar una gama de especies activas (es decir, radicales) en el plasma que se deposita y forma una capa en la superficie expuesta del sustrato.

30 La naturaleza y composición exactas del material depositado generalmente depende de una o más de las siguientes condiciones (i) el gas plasmático seleccionado; (ii) el compuesto(s) precursor particular utilizado; (iii) la cantidad de compuesto(s) precursor [que puede determinarse mediante la combinación de la presión del compuesto(s) precursor, el caudal y la forma de inyección de gas]; (iv) la relación de compuesto(s) precursor; (v) la secuencia de compuesto(s) precursor; (vi) la presión plasmática; (vii) la frecuencia de variación plasmática; (viii) el pulso de potencia y el tiempo de ancho de pulso; (ix) el tiempo de revestimiento; (x) la potencia plasmática (incluyendo la potencia plasmática máxima y/o media); (xi) la disposición del electrodo de la cámara; y/o (xii) la preparación del sustrato entrante.

40 Generalmente, la frecuencia de variación plasmática es de 1 kHz a 4 GHz. Generalmente, la densidad de potencia plasmática es de 0,001 a 50 W/cm², preferentemente 0,01 W/cm² a 0,02 W/cm², por ejemplo aproximadamente 0,0175 W/cm². Generalmente, el caudal másico es de 5 a 1000 sccm, preferentemente de 5 a 20 sccm, por ejemplo aproximadamente 10 sccm. Generalmente, la presión de funcionamiento es de 0,001 a 10 mbares, preferentemente de 0,01 a 1 mbar, por ejemplo aproximadamente 0,7 mbares. Generalmente, el tiempo de revestimiento es de 10 segundos a > 60 minutos, por ejemplo 10 segundos a 60 minutos.

45 El procesamiento plasmático se puede ampliar fácilmente, mediante el uso de una cámara de plasma más grande. Sin embargo, como observará una persona experta, las condiciones preferentes dependerán del tamaño y la geometría de la cámara de plasma. Por tanto, dependiendo de la cámara de plasma específica que se esté utilizando, puede ser beneficioso para el experto modificar las condiciones de funcionamiento.

50 **Mezclas precursoras que contienen un compuesto de organosilicio**

Algunas capas de los revestimientos protectores descritos en el presente documento se forman a partir de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio. Dichas mezclas precursoras además comprenden opcionalmente gas(es) reactivo (como O₂) y/o gas no reactivo (como Ar). Generalmente, la mezcla precursora consiste, o consiste esencialmente, en el compuesto de organosilicio, el gas(es) reactivo opcional y el gas(es) no reactivo opcional.

60 Las capas resultantes depositadas tienen la fórmula general SiO_xH_yC_zF_aN_b, en donde los valores de x, y, z a y b dependen de (i) el compuesto de organosilicio específico utilizado, y (ii) si un gas reactivo está presente o no y la identificación de ese gas reactivo.

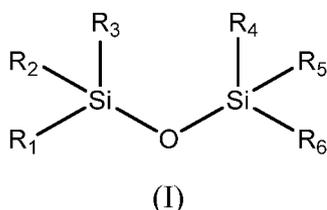
65 Cuando los compuestos de organosilicio se depositan por plasma en ausencia de un exceso de oxígeno y gas reactivo que contiene nitrógeno (como NH₃, O₂, N₂O o NO₂), la capa resultante será de naturaleza orgánica y será de fórmula general SiO_xH_yC_zN_b. Los valores de y y z serán mayores que 0. Los valores de x y b serán mayores que 0 si O o N está presente en la mezcla precursora, ya sea como parte del compuesto(s) de organosilicio o como un

gas reactivo.

5 Cuando los compuestos de organosilicio se depositan en plasma en presencia de gas reactivo que contiene oxígeno (como O₂ o N₂O o NO₂), los restos de hidrocarburo en el precursor de organosilicio reaccionan con el gas reactivo que contiene oxígeno para formar CO₂ y H₂O. Esto aumentará la naturaleza inorgánica de la capa resultante. Si hay suficiente gas reactivo que contiene oxígeno, todos los restos de hidrocarburo pueden eliminarse, tal que la capa resultante sea de naturaleza sustancialmente inorgánica/cerámica (en donde, en la fórmula general SiO_xH_yC_zN_b, y, z y b tendrán valores insignificantes que tienden a cero). El contenido de hidrógeno se puede reducir aún más aumentando la densidad de potencia RF y disminuyendo la presión plasmática, mejorando así el proceso de oxidación y dando lugar a una capa inorgánica densa (en donde, en la fórmula general SiO_xH_yC_zN_b, x es tan alto como 2 con y, z y b tendrán valores insignificantes que tienden a cero).

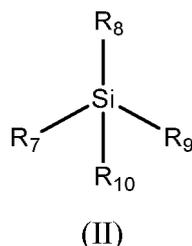
10 Generalmente, la mezcla precursora comprende un compuesto de organosilicio, pero en algunas circunstancias puede ser deseable usar dos o más compuestos de organosilicio diferentes, por ejemplo dos, tres o cuatro compuestos de organosilicio diferentes.

15 El compuesto de organosilicio puede ser un compuesto de fórmula (I):



20 en donde cada uno de R₁ a R₆ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆ o hidrógeno, siempre que al menos uno de R₁ a R₆ no represente hidrógeno. Preferentemente, cada uno de R₁ a R₆ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo alqueno C₂-C₄ o hidrógeno, por ejemplo metilo, etilo, vinilo, alilo o hidrógeno, siempre que al menos uno de R₁ a R₆ no represente hidrógeno. Preferentemente al menos dos o tres, por ejemplo cuatro, cinco o seis, de R₁ a R₆ no representan hidrógeno. Los ejemplos preferentes incluyen hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametildisiloxano (TMDSO), 1,3-divinitetrametildisiloxano (DVTMDSO) y hexavinildisiloxano (HVDSO). Particularmente son preferentes hexametildisiloxano (HMDSO) y tetrametildisiloxano (TMDSO), siendo hexametildisiloxano (HMDSO) más preferente.

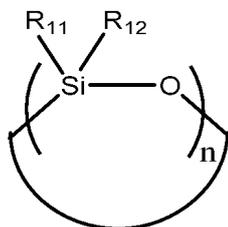
30 Alternativamente, el compuesto de organosilicio puede ser un compuesto de fórmula (II):



35 en donde cada uno de R₇ a R₁₀ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, hidrógeno, o un grupo -(CH₂)₁₋₄NR'R'' en donde R' y R'' representan independientemente un grupo alquilo C₁-C₆. Preferentemente cada uno de R₇ a R₁₀ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₃, grupo alcoxi C₁-C₃, un grupo alqueno C₂-C₄, hidrógeno o un grupo -(CH₂)₂₋₃NR'R'' en donde R' y R'' representan independientemente un grupo metilo o etilo, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, metoxi, etoxi, vinilo, alilo, hidrógeno o -CH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂. Preferentemente al menos uno de R₇ a R₁₀ no representa hidrógeno. Los ejemplos preferentes incluyen aliltrimetilsilano, aliltrimetoxisilano (ATMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), 3-(dietilamino)propiltrimetoxisilano, trimetilsilano (TMS), triisopropilsilano (TiPS) y silano.

45 Una subclase preferente de compuestos de fórmula (II) son los que no contienen oxígeno, nitrógeno o flúor, y por tanto se pueden utilizar en forma de compuestos sin oxígeno, nitrógeno y flúor de fórmula general SiH_yC_z. En esta subclase preferente, R₇ a R₁₀ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆ o hidrógeno. Preferentemente cada uno de R₇ a R₁₀ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo alqueno C₂-C₄ o hidrógeno. Preferentemente al menos uno de R₇ a R₁₀ no representa hidrógeno. Los ejemplos preferentes incluyen silano, aliltrimetilsilano, trimetilsilano (TMS) y triisopropilsilano (TiPS).

50 Alternativamente, El compuesto de organosilicio puede ser un compuesto cíclico de fórmula (III):

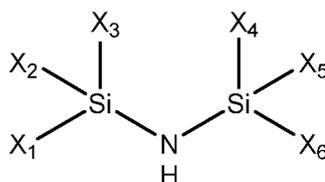


(III)

5 en donde n representa 3 o 4, y cada uno de R₁₁ y R₁₂ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alquenoilo C₂-C₆ o hidrógeno, siempre que al menos uno de R₁₁ y R₁₂ no represente hidrógeno. Preferentemente, cada uno de R₁₁ y R₁₂ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo alquenoilo C₂-C₄ o hidrógeno, por ejemplo metilo, etilo, vinilo, alilo o hidrógeno, siempre que al menos uno de R₁₁ y R₁₂ no represente hidrógeno. Los ejemplos preferentes incluyen trivinil-trimetil-ciclotrisiloxano (V₃D₃), tetravinil-tetrametilciclotetrasiloxano (V₄D₄), tetrametilciclotetrasiloxano (TMCS) y octametilciclotetrasiloxano (OMCTS).

10

Alternativamente, el compuesto de organosilicio puede ser un compuesto de fórmula (IV):

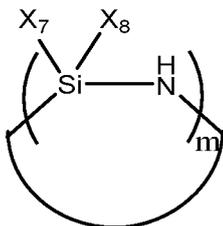


(IV)

15 en donde cada uno de X₁ a X₆ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alquenoilo C₂-C₆ o hidrógeno, siempre que al menos uno de X₁ a X₆ no represente hidrógeno. Preferentemente cada uno de X₁ a X₆ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo alquenoilo C₂-C₄ o hidrógeno, por ejemplo metilo, etilo, vinilo, alilo o hidrógeno, siempre que al menos uno de X₁ a X₆ no represente hidrógeno. Preferentemente al menos dos o tres, por ejemplo cuatro, cinco o seis, de X₁ a X₆ no representan hidrógeno. Un ejemplo preferente es hexametildisilazano (HMDSN).

20

Alternativamente, El compuesto de organosilicio puede ser un compuesto cíclico de fórmula (V):



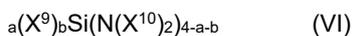
(V)

25

en donde m representa 3 o 4, y cada uno de X₇ y X₈ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alquenoilo C₂-C₆ o hidrógeno, siempre que al menos uno de X₇ y X₈ no represente hidrógeno. Preferentemente, cada uno de X₇ y X₈ representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₃, un grupo alquenoilo C₂-C₄ o hidrógeno, por ejemplo metilo, etilo, vinilo, alilo o hidrógeno, siempre que al menos uno de X₇ y X₈ no represente hidrógeno. Un ejemplo preferente es 2,4,6-trimetil-2,4,6-trivinilciclotrisilazano.

30

Alternativamente, el compuesto de organosilicio puede ser un compuesto de fórmula (VI):

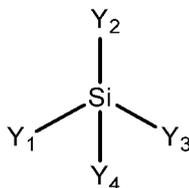


35

en donde X⁹ y X¹⁰ representan independientemente grupos alquilo C₁-C₆, a representa 0, 1 o 2, b representa 1, 2 o

3, y la suma de a y b es 1, 2 o 3. Generalmente, X^9 y X^{10} representan un grupo alquilo C_1-C_3 , por ejemplo metilo o etilo. Son ejemplos preferentes dimetilamino-trimetilsilano (DMATMS), bis(dimetilamino)dimetilsilano (BDMADMS) y tris(dimetilamino)metilsilano (TDMAMS).

5 Alternativamente, el compuesto de organosilicio puede ser un compuesto de fórmula (VII):



(VII)

10 en donde cada uno de Y_1 a Y_4 representa independientemente un grupo haloalquilo C_1-C_8 , un grupo alquilo C_1-C_6 , grupo alcoxi C_1-C_6 , o un grupo alqueno C_2-C_6 o hidrógeno, siempre que al menos uno de Y_1 a Y_4 represente un grupo haloalquilo C_1-C_8 . Preferentemente, cada uno de Y_1 a Y_4 representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_3 , grupo alcoxi C_1-C_3 , un grupo alqueno C_2-C_4 o un grupo haloalquilo C_1-C_8 , por ejemplo metilo, etilo, metoxi, etoxi, vinilo, alilo, trifluorometilo o 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo, siempre que al menos uno de Y_1 a Y_4 represente un grupo haloalquilo. Son ejemplos preferentes trimetil(trifluorometil)silano y 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano.

15 Preferentemente, el compuesto de organosilicio es hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametildisiloxano (TMDSO), 1,3-diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSO), hexavinildisiloxano (HVDSO) aliltrimetilsilano, aliltrimetoxisilano (ATMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), 3-(dietilamino)propil-trimetoxisilano, trimetilsilano (TMS), triisopropilsilano (TiPS), trivinil-trimetil-ciclotrisiloxano (V_3D_3), tetravinil-tetrametildiclotetrasiloxano (V_4D_4), tetrametildiclotetrasiloxano (TMCS), octametildiclotetrasiloxano (OMCTS), hexametildisilazano (HMDSN), 2,4,6-trimetil-2,4,6-trivinilciclotrisilazano, dimetilamino-trimetilsilano (DMATMS), bis(dimetilamino)dimetilsilano (BDMADMS) o tris(dimetilamino)metilsilano (TDMAMS). Particularmente son preferentes hexametildisiloxano (HMDSO) y tetrametildisiloxano (TMDSO), siendo hexametildisiloxano (HMDSO) más preferente.

25 La mezcla precursora que contiene un compuesto de organosilicio además comprende opcionalmente gas(es) reactivo. El gas reactivo se selecciona entre O_2 , N_2O , NO_2 , H_2 , NH_3 , N_2 SiF_4 y/o hexafluoropropileno (HFP). Estos gases reactivos generalmente están involucrados químicamente en el mecanismo de deposición de plasma, por lo que pueden considerarse coprecursores.

30 O_2 , N_2O y NO_2 son coprecursores que contienen oxígeno, y generalmente se añaden para aumentar el carácter inorgánico de la capa resultante depositada. Este proceso se discutió anteriormente. N_2O y NO_2 también son coprecursores que contienen nitrógeno, y generalmente se añaden para aumentar adicionalmente el contenido de nitrógeno de la capa resultante depositada (y en consecuencia el valor de b en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$ aumenta).

35 H_2 es un coprecursor reductor, y generalmente se añade para reducir el contenido de oxígeno (y en consecuencia el valor de x en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$) de la capa resultante depositada. Bajo tales condiciones reductoras, el carbono y el hidrógeno también se eliminan generalmente de la capa resultante depositada (y, en consecuencia, los valores de y y z en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$ también disminuyen). La adición de H_2 como coprecursor aumenta el nivel de reticulación en la capa resultante depositada.

N_2 es un coprecursor que contiene nitrógeno, y generalmente se añade para aumentar el contenido de nitrógeno de la capa resultante depositada (y, en consecuencia, el valor de b en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$ aumenta).

45 NH_3 también es un coprecursor que contiene nitrógeno, por lo que generalmente se añade para aumentar el contenido de nitrógeno de la capa resultante depositada (y, en consecuencia, el valor de b en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$ aumenta). Sin embargo, NH_3 además tiene propiedades reductoras. Como con la adición de H_2 , esto significa que cuando NH_3 se usa como coprecursor, oxígeno, el carbono y el hidrógeno se eliminan generalmente de la capa resultante depositada (y, en consecuencia, los valores de x, y y z en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$ disminuyen). La adición de NH_3 como coprecursor aumenta el nivel de reticulación en la capa resultante depositada. La capa resultante tiende hacia una estructura de nitruro de silicio.

55 SiF_4 y hexafluoropropileno (HFP) son coprecursores que contienen flúor, y generalmente se añaden para aumentar el contenido de flúor de la capa resultante depositada (y, en consecuencia, el valor de a en la fórmula general $SiO_xH_yC_zF_aN_b$ aumenta).

Una persona experta puede ajustar fácilmente la relación de gas reactivo a compuesto(s) de organosilicio a cualquier

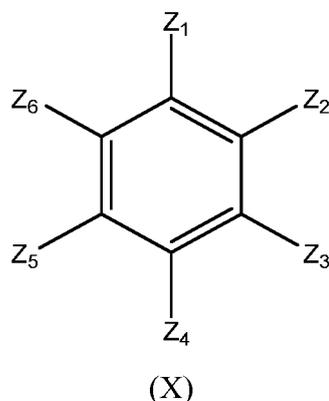
densidad de potencia aplicada, para lograr la modificación deseada de la capa resultante depositada.

La mezcla precursora además también comprende opcionalmente gas(es) no reactivo. El gas no reactivo es He, Ar o Kr. El gas no reactivo no participa químicamente en el mecanismo de deposición de plasma, pero generalmente influye en las propiedades físicas del material resultante. Por ejemplo, la adición de He, Ar o Kr generalmente aumentará la densidad de la capa resultante y, por tanto, su dureza. la adición de He, Ar o Kr también aumenta la reticulación del material depositado resultante.

Mezclas precursoras que contienen compuestos hidrocarburo de fórmula (X)

Algunas capas de los revestimientos protectores descritos en este documento son polímeros de hidrocarburo de fórmula C_mH_n formados a partir de una mezcla precursora que comprende un compuesto hidrocarburo de fórmula (X). La mezcla precursora además comprende opcionalmente gas(es) reactivo (como NH_3) y/o gas(es) no reactivos (como Ar). Generalmente, la mezcla precursora consiste, o consiste esencialmente, del compuesto hidrocarburo de fórmula (X), el gas(es) reactivo opcional y el gas(es) no reactivo opcional.

Los compuestos hidrocarburo de fórmula (X) tienen la siguiente estructura:



en donde Z_1 representa alquilo C_1-C_3 o alquenilo C_2-C_3 ; Z_2 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alquenilo C_2-C_3 ; Z_3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alquenilo C_2-C_3 ; Z_4 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alquenilo C_2-C_3 ; Z_5 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alquenilo C_2-C_3 ; y Z_6 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o alquenilo C_2-C_3 .

Generalmente, Z_1 representa metilo, etilo o vinilo. Generalmente, Z_2 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo. Generalmente, Z_3 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo. Generalmente, Z_4 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo. Generalmente, Z_5 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo, preferentemente hidrógeno. Generalmente, Z_6 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo, preferentemente hidrógeno.

Preferentemente, Z_5 y Z_6 representan hidrógeno.

Más preferentemente, Z_1 representa metilo, etilo o vinilo, Z_2 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo, Z_3 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo, Z_4 representa hidrógeno, metilo, etilo o vinilo, Z_5 representa hidrógeno y Z_6 representa hidrógeno.

Generalmente es preferente que dos de Z_2 a Z_4 representen hidrógeno.

Los compuestos de hidrocarbonado preferentes de fórmula (X) son 1,4-dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, 1,2-dimetilbenceno, tolueno, 4-metilestireno, 3-metilestireno, 2-metilestireno, 1,4-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,2-divinilbenceno, 1,4-etilvinilbenceno, 1,3-etilvinilbenceno y 1,2-etilvinilbenceno.

1,4-dimetilbenceno es particularmente preferente.

Los divinilbencenos también son particularmente preferentes, y se usan generalmente en forma de una mezcla de 1,4-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,2-divinilbenceno.

Generalmente, la mezcla precursora comprende un compuesto de fórmula (X), pero en algunas circunstancias puede ser deseable usar dos o más compuestos diferentes de fórmula (X), por ejemplo dos, tres o cuatro compuestos diferentes de fórmula (X).

La mezcla precursora que contiene un compuesto hidrocarburo de fórmula (X) además comprende opcionalmente gas(es) reactivo. El gas reactivo se selecciona entre N_2O , NO_2 , NH_3 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 y/o C_3H_8 . Estos gases

reactivos generalmente están involucrados químicamente en el mecanismo de deposición de plasma y, por tanto, pueden considerarse coprecursores.

5 Una persona experta puede ajustar fácilmente la proporción de gas reactivo a compuesto de fórmula (X) a cualquier densidad de potencia aplicada, para lograr la modificación deseada de la capa resultante depositada.

10 La mezcla precursora que contiene compuestos hidrocarburo de fórmula (X) además también comprende opcionalmente gas(es) no reactivo. El gas no reactivo es He, Ar o Kr, con He y Ar preferentes. El gas no reactivo no participa químicamente en el mecanismo de deposición de plasma, pero generalmente influye en las propiedades físicas del material resultante. Por ejemplo, la adición de He, Ar o Kr generalmente aumentará la densidad de la capa resultante y, por tanto, su dureza. la adición de He, Ar o Kr también aumenta la reticulación del material depositado resultante.

15 **Mezclas precursoras que contienen un fluorohidrocarburo**

Algunas capas de los revestimientos protectores descritos en el presente documento se forman a partir de una mezcla precursora que comprende un fluorohidrocarburo. La mezcla precursora además comprende opcionalmente gas(es) reactivo (como NH₃) y/o gases no reactivos (como Ar). Generalmente, la mezcla precursora consiste, o consiste esencialmente, en el fluorohidrocarburo, el gas(es) reactivo opcional y el gas(es) no reactivo opcional.

20 Un fluorohidrocarburo es un material hidrocarburo que comprende átomos de flúor. Los fluorohidrocarburos preferentes son perfluoroalcanos, perfluoroalquenos, perfluoroalquinos, fluoroalcanos, fluoroalquenos y fluoroalquinos, en donde dichos compuestos contienen preferentemente hasta 10 átomos de carbono, más preferentemente hasta cinco átomos de carbono. Los ejemplos preferentes incluyen CF₄, C₂F₄, C₂F₆, C₃F₆, C₃F₈ y C₄F₈. Un fluorohidrocarburo más preferente es hexafluoropropileno (C₃F₆).

25 Generalmente, la mezcla precursora comprende un fluorohidrocarburo, pero en algunas circunstancias puede ser deseable usar dos o más fluorohidrocarburos diferentes, por ejemplo dos, tres o cuatro fluorohidrocarburos diferentes.

30 La mezcla precursora que contiene un fluorohidrocarburo además comprende opcionalmente gases reactivos como H₂, N₂, CH₄ y/o NH₃. Estos gases reactivos generalmente están involucrados químicamente en el mecanismo de deposición de plasma y, por tanto, pueden considerarse coprecursores.

35 Una persona experta puede ajustar fácilmente la relación de gas reactivo a fluorohidrocarburo a cualquier densidad de potencia aplicada, para lograr la modificación deseada de la capa resultante depositada.

40 La mezcla precursora que contiene un fluorohidrocarburo también además comprende opcionalmente gases no reactivos. El gas no reactivo es He, Ar o Kr, con He y Ar preferentes. El gas no reactivo no participa químicamente en el mecanismo de deposición de plasma, pero generalmente influye en las propiedades físicas del material resultante. Por ejemplo, la adición de He, Ar o Kr generalmente aumentará la densidad de la capa resultante y, por tanto, su dureza. la adición de He, Ar o Kr también aumenta la reticulación del material depositado resultante.

45 **Estructura y propiedades del revestimiento protector**

El revestimiento protector de la invención comprende (i) una capa de barrera contra la humedad que está en contacto con el sustrato y que comprende una primera subcapa, opcionalmente una o más subcapas intermedias, y una subcapa final, (ii) una capa protectora mecánica que es inorgánica, y (iii) una capa de gradiente intercalada entre la capa barrera de humedad y la capa protectora mecánica. El revestimiento protector en su conjunto es transparente, por lo que cada capa constituyente también es transparente. Las capas (i) a (iii) se analizan a continuación.

(i) Capa de barrera contra la humedad

55 La capa de barrera contra la humedad evita la humedad, generalmente en forma de vapor de agua, rompiendo la capa protectora y dañando el sustrato subyacente. Las propiedades de la capa de barrera contra la humedad se pueden evaluar midiendo la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) utilizando técnicas convencionales, como un ensayo MOCN. Generalmente, la WVTR de la capa de barrera contra la humedad es de 10 g/m²/día a 0,001 g/m²/día.

60 La capa de barrera contra la humedad comprende una primera subcapa, opcionalmente una o más subcapas intermedias y una subcapa final. La capa de barrera contra la humedad es, por tanto, un revestimiento multicapa que comprende al menos dos subcapas. Generalmente, la capa de barrera contra la humedad tiene de dos a trece subcapas, preferentemente de tres a once subcapas o de cinco a nueve subcapas. Por tanto, la capa de barrera contra la humedad puede tener tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, once, doce o trece subcapas.

Cada subcapa se prepara por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X). La primera subcapa se prepara por deposición de plasma de una mezcla precursora (A). La subcapa final se prepara por deposición de plasma de una mezcla precursora (C). Cada una de las subcapas intermedias opcionales, cuando están presentes, se prepara por deposición de plasma de una mezcla precursora (B). Cuando hay dos o más de esas subcapas, la mezcla precursora (B) para cada subcapa puede ser igual o diferente.

Cuando se prepara una subcapa por deposición de plasma de un compuesto de organosilicio (en presencia o ausencia de gases reactivos y/o gases no reactivos), la subcapa tiene la fórmula general $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z\text{F}_a\text{N}_b$, en donde los valores de x, y, z, a y b dependen de (a) los compuestos de organosilicio específicos utilizados, (b) si está presente o no un gas reactivo y la identificación de ese gas reactivo, y (c) si está presente o no un gas no reactivo, y la identificación de ese gas no reactivo. Por ejemplo, si no hay flúor o nitrógeno en el compuesto(s) de organosilicio y no se usa un gas reactivo que contenga flúor o nitrógeno, entonces los valores de a y b serán 0. Como se discutirá con más detalle a continuación, los valores de x, y, z, a y b pueden ajustarse seleccionando compuesto(s) de organosilicio y/o gases reactivos apropiados, y controlando las propiedades de cada capa y el revestimiento general en consecuencia. Para disipar cualquier duda, se observará que cada subcapa preparada a partir de un compuesto de organosilicio puede tener un carácter orgánico o inorgánico, dependiendo de la mezcla precursora exacta, a pesar de la naturaleza orgánica de las mezclas precursoras utilizadas para formar esas subcapas. En una subcapa orgánica de fórmula general $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z\text{F}_a\text{N}_b$, los valores de y y z serán mayores que cero, mientras que en una capa inorgánica de fórmula general $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z\text{F}_a\text{N}_b$, los valores de y y z tenderán hacia cero. Una persona experta puede determinar fácilmente la naturaleza orgánica de una capa utilizando técnicas analíticas de rutina, como mediante detección de la presencia de enlaces carbono-hidrógeno y/o carbono-carbono utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Igualmente, una persona experta puede determinar fácilmente la naturaleza inorgánica de una capa utilizando técnicas analíticas de rutina, como mediante la detección de la ausencia de enlaces carbono-hidrógeno y/o carbono-carbono utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

En algunos casos, puede ser deseable preparar una subcapa por deposición de plasma de un compuesto de organosilicio sin oxígeno, nitrógeno y flúor (en presencia o ausencia de gases reactivos y/o gases no reactivos). La subcapa resultante tiene la fórmula general SiH_yC_z . Ejemplos habituales de compuestos de organosilicio sin oxígeno, nitrógeno y flúor son silano, aliltrimetilsilano, trimetilsilano (TMS) y triisopropilsilano (TiPS), como se discutió anteriormente en relación con compuestos de fórmula (II). El contenido de carbono también se puede controlar añadiendo gases reactivos (como H_2 y CH_4), añadiendo gases no reactivos (como Ar, He y/o Kr) y/o modificando la potencia RF. En general, al aumentar la potencia RF, el contenido de hidrógeno del revestimiento disminuye y el revestimiento tiende a ser más denso y duro.

Cuando se prepara una subcapa por deposición de plasma de un compuesto de fórmula (X) (en presencia o ausencia de gases reactivos y/o gases no reactivos), la subcapa es un hidrocarburo polimérico con fórmula general C_mH_n . La capa C_mH_n es generalmente un hidrocarburo polimérico amorfo con una estructura de cadena lineal, ramificada y/o en red. Dependiendo del precursor y coprecursor específico (es decir, gases reactivos y/o gases no reactivos), la capa C_mH_n puede contener anillos aromáticos en la estructura. Los valores de m y n, la densidad de los anillos aromáticos de polímero y/o presencia puede ajustarse variando la potencia aplicada para generar el plasma y variando el flujo del precursor y/o del coprecursor. Por ejemplo, al aumentar la potencia, se puede reducir la concentración de anillos aromáticos y se puede aumentar la densidad del polímero. Al aumentar la relación del caudal de los precursores sobre el coprecursor (es decir, gases reactivos y/o gases no reactivos), se puede aumentar la densidad de los anillos aromáticos.

Cuando se prepara una subcapa por deposición de plasma de un fluorohidrocabono (en presencia o ausencia de gases reactivos y/o gases no reactivos), la subcapa es generalmente un polímero amorfo de carbono-flúor con una estructura de cadena lineal, ramificada y/o en red. Dependiendo del precursor y coprecursor específico (es decir, gases reactivos y/o gases no reactivos) la capa puede contener anillos aromáticos en la estructura. La densidad del polímero y/o la presencia de anillos aromáticos se puede ajustar variando la potencia aplicada para generar el plasma y variando el flujo del precursor y/o del coprecursor. Por ejemplo, al aumentar la potencia, se puede reducir la concentración de anillos aromáticos y se puede aumentar la densidad del polímero. Al aumentar la relación del caudal de los precursores sobre el coprecursor (es decir, gases reactivos y/o gases no reactivos), se puede aumentar la densidad de los anillos aromáticos.

El límite entre cada subcapa puede ser discreto o gradual. Por tanto, todos los límites pueden ser discretos, o todos los límites pueden ser graduales, o puede haber límites discretos y graduales con la capa de barrera contra la humedad.

Entre dos subcapas se puede lograr un límite gradual cambiando gradualmente a lo largo del tiempo durante el proceso de deposición de plasma de la mezcla precursora requerida para formar la primera de las dos subcapas a la mezcla precursora requerida para formar la segunda de las dos subcapas. El grosor de la región gradual entre las dos subcapas se puede ajustar alterando el periodo de tiempo durante el cual se produce el cambio de la primera mezcla precursora a la segunda mezcla precursora. Entre dos subcapas se puede lograr un límite discreto cambiando inmediatamente durante el proceso de deposición de plasma de la mezcla precursora requerida para

formar la primera de las dos subcapas a la mezcla precursora requerida para formar la segunda de las dos subcapas.

5 Se depositan diferentes subcapas variando la mezcla precursora y/o las condiciones de deposición de plasma para obtener subcapas que tengan las propiedades deseadas. Las propiedades de cada subcapa individual se seleccionan de manera que la capa de barrera contra la humedad resultante tenga las propiedades deseadas.

10 El grosor de la capa de barrera contra la humedad dependerá del número de subcapas que se depositen y el grosor de cada subcapa depositada. Generalmente, el grosor de cada subcapa es de 20 nm a 500 nm. El grosor total de la capa de barrera contra la humedad depende, por supuesto, del número de subcapas, pero es generalmente inferior a 5000 nm, y preferentemente de 1000 nm a 3000 nm.

15 El grosor de cada subcapa puede ser controlado fácilmente por una persona experta. Los procesos de plasma depositan un material a una velocidad uniforme para un conjunto dado de condiciones y, por tanto, el grosor de una subcapa es proporcional al tiempo de deposición. En consecuencia, una vez que se ha determinado la tasa de deposición, se puede depositar una subcapa con un grosor específico controlando la duración de la deposición.

20 El grosor de la capa de barrera contra la humedad y cada subcapa constituyente puede ser sustancialmente uniforme o puede variar de un punto a otro, pero preferentemente es sustancialmente uniforme.

El grosor puede medirse utilizando técnicas conocidas por los expertos en la materia, como profilometría, reflectometría o elipsometría espectroscópica.

25 La capa de barrera contra la humedad es generalmente relativamente blanda, con una nanodureza de 0,1 a 2 GPa, por ejemplo 0,2 a 0,9 GPa. La nanodureza se puede medir como se discute a continuación con respecto a la capa protectora mecánica.

30 A continuación se discuten tres clases preferentes de capa de barrera contra la humedad (capas de barrera contra la humedad 1 a 3) usadas en la presente invención.

Capa 1 de barrera contra la humedad

La capa 1 de barrera contra la humedad comprende subcapas que:

35 [i] se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende (a) un fluorohidrocarburo, (b) opcionalmente H₂, N₂, CH₄ y/o NH₃ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr; o

[ii] se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende (a) un compuesto de fórmula (X), (b) opcionalmente NH₃, N₂O, N₂, NO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆ y/o C₃H₈ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr.

40 Generalmente, la primera subcapa de la capa 1 de barrera contra la humedad es de tipo [i], con subcapas posteriores alternando entre tipo [ii] y tipo [i]. Los revestimientos preferentes tienen las estructuras [i][ii], [i][ii][i], [i][ii][ii], [i][ii][ii][i], [ip][i][ii][ip], [i][ii][ii][ii][ii][i] etc. Cada capa de subtipo [i] puede ser igual o diferente y cada subcapa de tipo [ii] puede ser igual o diferente.

45 Es preferente que la primera subcapa se adhiera bien a la superficie del sustrato. La mezcla precursora exacta que se requiera dependerá del sustrato específico, y una persona experta podrá ajustar la mezcla precursora en consecuencia. Sin embargo, las subcapas preparadas por deposición de plasma de fluorohidrocarburos generalmente se adhieren bien a la mayoría de los sustratos. En consecuencia, la primera subcapa de la capa 1 de barrera contra la humedad se prepara generalmente por deposición de plasma sobre el sustrato de una mezcla precursora (A1) que comprende (a) un fluorohidrocarburo, (b) opcionalmente H₂, N₂, CH₄ y/o NH₃ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr. La mezcla precursora (A1) consta generalmente, consta esencialmente, de estos componentes.

55 Al menos una de las subcapas finales o, cuando están presentes, las subcapas intermedias de la capa 1 de barrera contra la humedad es un polímero hidrocarburo de fórmula C_mH_n preparado por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto hidrocarburo de fórmula (X), (b) opcionalmente NH₃, N₂O, N₂, NO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆ y/o C₃H₈ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr. La mezcla precursora generalmente consiste, consta esencialmente, de estos componentes.

60 Un ejemplo habitual de la capa 1 de barrera contra la humedad es una en donde (i) la mezcla precursora (A1) comprende un fluorohidrocarburo y (ii) mezclas precursoras (C1) y, cuando está presente, (B1) comprende un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X), siempre que al menos una de las mezclas precursoras (B1) o (C1) comprenda un compuesto de fórmula (X).

65 *Capa 2 de barrera contra la humedad*

La capa 2 de barrera contra la humedad comprende subcapas que se preparan cada una por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende (a) un compuesto de organosilicio, (b) opcionalmente O₂, N₂O, NO₂, H₂, NH₃ y/o N₂, y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr. La mezcla precursora generalmente consiste, consta esencialmente, de estos componentes.

5 Es preferente que la primera subcapa se adhiera bien a la superficie del sustrato. La mezcla precursora exacta que se requiera dependerá del sustrato específico, y una persona experta podrá ajustar la mezcla precursora en consecuencia. Sin embargo, las capas a base de Si de carácter orgánico se adhieren mejor a la mayoría de los sustratos. Una capa a base de Si con carácter orgánico, y que tendrá una buena adhesión particular al sustrato y a la siguiente subcapa en la capa de barrera contra la humedad, se puede lograr mediante el uso de una mezcla precursora que no contiene, o sustancialmente no, gas reactivo que contiene oxígeno (es decir, no, o sustancialmente no, u O₂, N₂O o NO₂), y también contiene preferentemente H₂, NH₃, N₂, Ar, He y/o Kr. Por tanto, es preferente que la primera subcapa 2 de barrera contra la humedad se prepare a partir de la mezcla precursora (A2) que comprende un compuesto de organosilicio y no, o sustancialmente no, O₂, N₂O o NO₂, y más preferentemente contiene además H₂, NH₃, N₂, Ar, He y/o Kr. El revestimiento resultante será de carácter orgánico y, por tanto, se adherirá bien a la superficie del sustrato.

20 Las subcapas que no contienen, o sustancialmente no, flúor también se adhieren mejor a la superficie del sustrato. Una subcapa que no contiene, o sustancialmente no, flúor se puede lograr mediante el uso de una mezcla precursora que no contiene, o sustancialmente no, compuesto de organosilicio que contiene flúor y no, o sustancialmente, gas reactivo que contiene flúor (es decir, no, o sustancialmente no, SiF₄ o HFP). Por tanto, es preferente que la primera subcapa 2 de la barrera contra la humedad se prepare a partir de la mezcla precursora (A2) que no contiene, o sustancialmente no, compuesto de organosilicio que contiene flúor, SiF₄ o HFP.

25 Se prefiere particularmente que la primera subcapa 2 de barrera contra la humedad se prepare a partir de la mezcla precursora (A2) que no contiene, o sustancialmente no, O₂, N₂O, NO₂, compuesto de organosilicio que contiene flúor, SiF₄ o HFP. La subcapa resultante tendrá n carácter orgánico y no contendrá flúor, por lo que se adherirá bien al sustrato.

30 Se prefiere que al menos una subcapa de la capa 2 de barrera contra la humedad tenga un carácter sustancialmente inorgánico y contenga muy poco carbono, debido a las propiedades mejoradas de barrera contra la humedad. Dichas capas pueden prepararse mediante, por ejemplo, deposición en plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio y un gas reactivo que contiene oxígeno (es decir, O₂, N₂O o NO₂). Adición de gases no reactivos como He, Ar o Kr, uso de una alta densidad de potencia RF y/o reducción de la presión de plasma también ayudará a formar una capa con buenas propiedades de barrera contra la humedad. Por tanto, es preferente que al menos una de la subcapa final o, cuando están presentes, las subcapas intermedias de la capa 2 de barrera contra la humedad se preparen por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio y O₂, N₂O y/o NO₂, y preferentemente también He, Ar y/o Kr. Preferentemente, la mezcla precursora consta, o consta esencialmente, de estos componentes.

40 También es preferente que al menos una subcapa de la capa 2 de barrera contra la humedad contenga átomos de nitrógeno, debido a las propiedades mejoradas de barrera contra la humedad. Dicha capa se puede preparar usando un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno, generalmente un precursor de silazano o aminosilano, como los compuestos de fórmula (IV) a (VI) definidos anteriormente. Los átomos de nitrógeno también se pueden introducir al incluir N₂, NO₂, N₂O o NH₃ como gas reactivo en la mezcla precursora. Por tanto, es preferente que al menos una de la subcapa final o, cuando están presentes, las subcapas intermedias de la capa 2 de barrera contra la humedad se preparen para la deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno, o una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio (que puede o no ser un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno) y N₂, NO₂, N₂O y/o NH₃. En ambos casos, la mezcla precursora consta preferentemente, o consta esencialmente, de estos componentes.

Un ejemplo habitual de la capa 2 de barrera contra la humedad es uno en donde cada una de las mezclas precursoras (A2), (C2) y, cuando está presente, (B2) comprende un compuesto de organosilicio.

55 *Capa 3 de barrera contra la humedad*

La capa 3 de barrera contra la humedad comprende subcapas que:

60 [i] se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende (a) un compuesto de organosilicio, (b) opcionalmente O₂, N₂O, NO₂, H₂, NH₃ y/o N₂, y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr; o
[ii] se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende (a) un compuesto de fórmula (X), (b) opcionalmente NH₃, N₂O, N₂, NO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆ y/o C₃H₈ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr.

65 Generalmente, la primera subcapa de la capa 3 de barrera contra la humedad es de tipo [i], con subcapas posteriores alternando entre tipo [ii] y tipo [i]. Los revestimientos preferentes tienen las estructuras [i][ii], [i][ii][i], [i][ii][ii], [ii][ii][ii][ii], [ip][ii][ii][ip], [ii][ii][ii][ii][ii][ii] etc. Cada capa de subtipo [i] puede ser igual o diferente y cada

subcapa de tipo [ii] puede ser igual o diferente.

Generalmente, la primera subcapa de la capa 3 de barrera contra la humedad se prepara por deposición de plasma sobre el sustrato de una mezcla precursora (A3) que comprende (a) un compuesto de organosilicio, (b) opcionalmente O₂, N₂O, NO₂, H₂, NH₃ y/o N₂, y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr. La mezcla precursora (A3) consta generalmente, consta esencialmente, de estos componentes.

Es preferente que la primera subcapa se adhiera bien a la superficie del sustrato. La mezcla precursora exacta que se requiera dependerá del sustrato específico, y una persona experta podrá ajustar la mezcla precursora en consecuencia. Sin embargo, las capas a base de Si de carácter orgánico se adhieren mejor a la mayoría de los sustratos. Una capa a base de Si con carácter orgánico, y que tendrá una buena adhesión particular al sustrato y a la siguiente subcapa en la capa de barrera contra la humedad, se puede lograr mediante el uso de una mezcla precursora que no contiene, o sustancialmente no, gas reactivo que contiene oxígeno (es decir, no, o sustancialmente no, u O₂, N₂O o NO₂), y también contiene preferentemente H₂, NH₃, N₂, Ar, He y/o Kr. Por tanto, es preferente que la mezcla precursora (A3) comprenda un compuesto de organosilicio y no, o sustancialmente no, O₂, N₂O o NO₂, y más preferentemente contiene además H₂, NH₃, N₂, Ar, He y/o Kr. El revestimiento resultante será de carácter orgánico y, por tanto, se adherirá bien a la superficie del sustrato.

La subcapa final de la capa 3 de barrera contra la humedad se prepara a partir de la mezcla precursora (C3), mientras que las subcapas intermedias opcionales se preparan a partir de la mezcla(s) precursora (B3). Las mezclas precursoras (C3) y (B3) comprenden:

- un compuesto hidrocarburo de fórmula (X), (b) opcionalmente NH₃, N₂O, N₂, NO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆ y/o C₃H₈ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr; o
- un compuesto de organosilicio, (b) opcionalmente O₂, N₂O, NO₂, H₂, NH₃ y/o N₂, y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr

Al menos una de las subcapas finales o, cuando están presentes, las subcapas intermedias de la capa 3 de barrera contra la humedad es un polímero hidrocarburo de fórmula C_mH_n preparado por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto hidrocarburo de fórmula (X), (b) opcionalmente NH₃, N₂O, N₂, NO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆ y/o C₃H₈ y (c) opcionalmente He, Ar y/o Kr. La mezcla precursora generalmente consiste, consta esencialmente, de estos componentes.

Se prefiere que al menos una subcapa de la capa 3 de barrera contra la humedad tenga un carácter sustancialmente inorgánico y contenga muy poco carbono, debido a las propiedades mejoradas de barrera contra la humedad. Dichas capas pueden prepararse mediante, por ejemplo, deposición en plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio y un gas reactivo que contiene oxígeno (es decir, O₂, N₂O o NO₂). Adición de gases no reactivos como He, Ar o Kr, uso de una alta densidad de potencia RF y/o reducción de la presión de plasma también ayudará a formar una capa con buenas propiedades de barrera contra la humedad. Por tanto, es preferente que al menos una de la subcapa final o, cuando están presentes, Las subcapas intermedias de la capa 3 de barrera contra la humedad se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio y₂, N₂O y/o NO₂, y preferentemente también He, Ar y/o Kr. Preferentemente, la mezcla precursora consta, o consta esencialmente, de estos componentes.

También es preferente que al menos una subcapa de la capa 3 de barrera contra la humedad contenga átomos de nitrógeno, debido a las propiedades mejoradas de barrera contra la humedad. Dicha capa se puede preparar usando un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno, generalmente un precursor de silazano o aminosilano, como los compuestos de fórmula (IV) a (VI) definidos anteriormente. Los átomos de nitrógeno también se pueden introducir al incluir N₂, NO₂, N₂O o NH₃ como gas reactivo en la mezcla precursora. Por tanto, es preferente que al menos una de la subcapa final o, cuando están presentes, las subcapas intermedias de la capa 3 de barrera contra la humedad se preparan para la deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno, o una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio (que puede o no ser un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno) y N₂, NO₂, N₂O y/o NH₃. En ambos casos, la mezcla precursora consta preferentemente, o consta esencialmente, de estos componentes.

Un ejemplo habitual de la capa 3 de barrera contra la humedad es uno en donde (i) la mezcla precursora (A3) comprende un compuesto de organosilicio y (ii) mezclas precursoras (C3) y, cuando está presente, (B3) comprende un compuesto de organosilicio o un compuesto de fórmula (X), siempre que al menos una de las mezclas precursoras (B3) o (C3) comprenda un compuesto de fórmula (X).

(ii) Capa de gradiente

La capa de gradiente se intercala entre la capa de barrera contra la humedad y la capa protectora mecánica. La capa de gradiente es importante ya que evita la deslaminación de la capa de barrera contra la humedad de la capa protectora mecánica, que de lo contrario podría ocurrir debido a las diferencias de dureza entre las dos capas. En particular, la capa protectora mecánica generalmente tiene una dureza de al menos 6 GPa, preferentemente al

menos 10 GPa, considerando que la capa de barrera contra la humedad generalmente tiene una dureza de 0,1 a 2 GPa, por ejemplo 0,2 a 0,9 GPa. A menudo dicha diferencia de dureza dará como resultado deslaminación, que evita la capa de gradiente.

- 5 La composición de la capa de gradiente cambia gradualmente desde el plano que está en contacto con la subcapa final de la capa de barrera contra la humedad (donde su composición es idéntica o esencialmente idéntica, a la subcapa final de la capa de barrera contra la humedad) al plano que está en contacto con la capa protectora mecánica (donde su composición es idéntica, o esencialmente idéntica, a la capa de barrera contra la humedad). Tal capa de gradiente se puede preparar fácilmente cambiando gradualmente con el tiempo durante el proceso de deposición de plasma de la mezcla precursora (C) a la mezcla precursora (E).

10 Generalmente, otras características del proceso de deposición de plasma, como densidad de potencia RF y/o presión de plasma, también se modifican gradualmente a lo largo del tiempo durante el proceso de deposición de plasma de aquellas características utilizadas con la mezcla precursora (C) a aquellas características que se utilizarán con la mezcla precursora (E).

15 El grosor de la capa de gradiente es generalmente de 40 nm a 1000 nm, y puede ajustarse alterando el periodo de tiempo durante el cual ocurre el cambio de la mezcla precursora (C) a la mezcla precursora (E).

20 **(iii) Capa protectora mecánica**

La capa protectora mecánica proporciona protección física al sustrato subyacente, y también a la capa de barrera contra la humedad que está situada entre el sustrato y la capa protectora mecánica. Es importante proteger la capa de barrera contra la humedad, ya que generalmente es relativamente suave como se discutió anteriormente.

25 La capa protectora mecánica es inorgánica y se deposita sobre la capa de gradiente por deposición de plasma de una mezcla precursora (E) que comprende un compuesto de organosilicio. La capa protectora mecánica es, por tanto, generalmente un material de tipo óxido de silicio de fórmula SiO_x , o un material de tipo nitruro de silicio de fórmula SiN_b .

30 Una capa protectora mecánica hecha de un material de fórmula SiO_x puede prepararse por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio y un gas reactivo que contiene oxígeno (es decir, O_2 , N_2O o NO_2). En consecuencia, es preferente que la mezcla precursora (E) comprenda un compuesto de organosilicio y un gas reactivo que contiene oxígeno como O_2 , N_2O o NO_2 . Es particularmente preferente que la mezcla precursora (E) comprenda un compuesto de organosilicio, un gas reactivo que contiene oxígeno, como O_2 , N_2O o NO_2 , y un gas no reactivo como He, Ar y/o Kr. Lo más preferentemente, la mezcla precursora (E) consta, o consta esencialmente, de los componentes anteriores.

40 Una capa protectora mecánica hecha de un material de fórmula SiN_b puede prepararse por deposición de plasma de un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno, generalmente un precursor de silazano o aminosilano, como los compuestos de fórmula (IV) a (VI) definidos anteriormente. Los átomos de nitrógeno también se pueden introducir al incluir N_2 o NH_3 como gas reactivo en la mezcla precursora. El contenido de nitrógeno del material SiN_b se puede ajustar añadiendo gases no reactivos (como Ar y/o He) y/o mezclándolos con gases reactivos (como N_2 , NH_3 y/or H_2). Para preparar un material de fórmula SiN_b en donde el contenido de H y O es mínimo, generalmente es preferente usar una alta densidad de potencia RF y/o una presión de plasma reducida.

45 La capa protectora mecánica generalmente tiene una nanodureza de al menos 6 GPa, preferentemente al menos 10 GPa. La nanodureza se puede medir mediante técnicas de ensayo de nanodureza bien conocidas por los expertos en la materia. En el presente documento se describe un método específico en los ejemplos posteriores. Véase también W. C. Oliver y G. M. Pharr, J. Mater. Res. Vol. 7, Cuestión 6, pp. 1564-1583, 1992.

50 Las capas inorgánicas de protección mecánica preparadas como se describió anteriormente tienen generalmente una dureza más que adecuada, y la dureza se puede aumentar aún más mediante la adición de gases no reactivos como He, Ar o Kr, uso de una alta densidad de potencia RF y/o reducción de la presión de plasma.

55 El grosor de la protección mecánica es generalmente de 40 nm a 1000 nm, preferentemente 70 nm a 500 nm, más preferentemente de 70 a 300 nm, y puede ajustarse alterando el periodo de tiempo sobre el que se deposita la mezcla precursora (E).

60 **Sustrato**

El sustrato sobre el cual se depositan los revestimientos protectores de la invención podría ser cualquier objeto adecuado que pueda requerir protección mecánica y contra la humedad.

65 Generalmente, el sustrato es la carcasa externa de un dispositivo eléctrico, como teléfonos móviles, auriculares, accesorios y similares. El revestimiento protector se deposita en al menos parte de la carcasa externa del dispositivo

eléctrico. En algunos casos puede ser deseable encapsular todo el dispositivo eléctrico.

Alternativamente, el sustrato puede ser una placa de circuito impreso. El revestimiento protector se deposita en al menos parte de la placa de circuito impreso, y preferentemente recubre de forma conforme la placa de circuito impreso.

Alternativamente, la capa protectora se puede utilizar para proteger la pintura en el trabajo de carrocería. Por tanto, en esos casos, el sustrato sería una pieza de automóvil pintada que posteriormente se aplicaría el revestimiento protector de la invención.

Definiciones

Como se usa en este documento, el término alquilo C₁-C₆ incluye un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, n-propilo e i-propilo, butilo, pentilo y hexilo. Como se usa en este documento, el término alquilo C₁-C₃ incluye un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene 1 a 3, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, n-propilo e i-propilo.

Como se usa en este documento, el término alqueno C₂-C₆ incluye un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene 2 o 6 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, y un doble enlace carbono-carbono. Los ejemplos preferentes incluyen vinilo y alilo. Como se usa en este documento, el término alqueno C₂-C₃ incluye un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene 2 o 3 átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono. Un ejemplo preferente es el vinilo.

Como se usa en este documento, el término grupo alcoxi C₁-C₆ es dicho grupo alquilo que está unido a un átomo de oxígeno. Los ejemplos preferentes incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, *tert*-butoxi, pentoxi y hexoxi.

Como se usa en este documento, un halógeno es generalmente cloro, flúor, bromo o yodo y es preferentemente cloro, bromo o flúor, más preferentemente flúor.

Como se usa en este documento, el término haloalquilo C₁-C₆ incluye dicho alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más de dichos átomos de halógeno. Generalmente, está sustituido con 1, 2 o 3 de dichos átomos de halógeno. Los grupos haloalquilo particularmente preferentes son -CF₃ y -CCl₃.

Como se usa en este documento, la referencia a una mezcla precursora que contiene "sustancialmente ningún" componente(s) especificado se refiere a una mezcla precursora que puede contener trazas del componente(s) especificado, siempre que los componentes especificados no afecten materialmente a las características esenciales de la capa resultante formada a partir de la mezcla precursora. Generalmente, por tanto, una mezcla precursora que no contiene sustancialmente ningún componente(s) especificado contiene menos del 5 % en peso de los componentes especificados, preferentemente menos del 1 % en peso de los componentes especificados, más preferentemente menos del 0,1 % en peso de los componentes especificados.

Descripción detallada de las figuras

Los aspectos de la invención se describirán ahora con referencia a la realización mostrada en la Figura 1, en donde los números de referencia similares se refieren a componentes iguales o similares.

La figura 1 muestra un sustrato **1** con un revestimiento protector según la invención que comprende (i) una capa **2** de barrera contra la humedad que está en contacto con el sustrato **1** y que comprende una primera subcapa **3**, opcionalmente una o más subcapas intermedias **4**, y una subcapa final **5**, (ii) una capa protectora mecánica **7** que es inorgánica, y (iii) una capa de gradiente **6** intercalada entre la capa **2** de barrera contra la humedad y la capa protectora mecánica **7**.

Ejemplos

Los aspectos de la invención se describirán ahora con referencia a los ejemplos a continuación.

Ejemplo 1 - preparación de una capa protectora mecánica

Se depositó una capa de gradiente sobre oblea de Si mediante deposición de plasma a partir de HMDSO/Ar a presiones de 70 mtorr a 0,06 Wcm⁻². La presión y la potencia se incrementaron lentamente hasta 120 mTorr y 0,9 Wcm⁻², respectivamente. Simultáneamente, durante el procesamiento se introdujo oxígeno y se incrementó lentamente, mientras que, la concentración de gas Ar se redujo lentamente a cero. El grosor de la capa de gradiente fue el factor decisivo en lo que respecta a la velocidad de cambio de estos parámetros físicos.

La capa de gradiente se inició así a partir de una capa orgánica de fórmula SiO_xHyC_z , que se preparó por deposición de plasma de HMDSO en presencia de Ar y con una potencia RF de $0,06 \text{ Wcm}^{-2}$. La capa orgánica inicial de fórmula SiO_xHyC_z tenía una nanodureza de 0,8 GPa y un índice de refracción de 1,486 (medido a 633 nm). El FTIR para esta capa orgánica se puede ver en la Figura 2.

La capa de gradiente se terminó con una capa inorgánica de protección mecánica de fórmula SiO_x , que se preparó por deposición de plasma de HMDSO en presencia de O_2 y con potencia RF de $0,9 \text{ Wcm}^{-2}$. La capa protectora mecánica de la fórmula SiO_x tenía una nanodureza de 6,3 GPa y un índice de refracción de 1,452 (medido a 633 nm). El FTIR para la capa de SiO_x se puede ver en la Figura 3.

Las mediciones de nanodureza se realizaron utilizando un probador nanoindentador donde se realizaron muescas utilizando un indentador Berkovich. Los resultados para el revestimiento general se muestran en la Figura 4. Las curvas/respuesta de desplazamiento de carga se registraron en modo de carga controlada, donde se controlan las velocidades de carga y descarga. Las cargas se eligieron de modo que la profundidad máxima de indentación restringiera solo hasta el 10 % del grosor del revestimiento. Específicamente, entre 0,1 mN y 1,5 mN de carga. Las curvas de carga y descarga fueron generadas por mantenimiento de 5 segundos después de la carga. Luego descargar a la misma velocidad que para la carga y en la descarga mantener al 80 % del máximo durante 60 segundos para corregir el desplazamiento térmico, luego continuar descargando a cero. La respuesta de desplazamiento de carga muestra generalmente una carga elástica-plástica seguida de una descarga elástica que da como resultado histéresis. Basándose en el método descrito en W. C. Oliver y G. M. Pharr, J. Mater. Res. Vol. 7, Cuestión 6, pp.1564-1583, 1992, los datos de descarga se utilizaron para determinar la dureza de las capas.

Ejemplo 2 - preparación de la capa 1 de barrera contra la humedad

La capa 1 de barrera contra la humedad, que comprende subcapas que (i) se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un fluorohidrocarburo, o (ii) se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de fórmula (X), se preparó como se describe a continuación.

Ejemplo 2a - deposición de subcapa por deposición de plasma de un fluorohidrocarburo

Un sustrato se colocó en una cámara de deposición de plasma y se evacuó la atmósfera a 50 mTorr. Luego se introdujo gas hexafluoropropileno en la cámara a un caudal específico que se controló a aproximadamente 5 sccm usando un controlador de flujo másico. El generador de RF se encendió a una potencia de 175 W y se formó un plasma. El hexafluoropropileno se ionizó y luego reaccionó consigo mismo para formar una subcapa en el sustrato. Una vez formado el grosor de revestimiento deseado, se apagó el generador de RF y se detuvo el flujo de hexafluoropropileno.

La cámara se llevó a presión atmosférica y se abrió y se retiró el conjunto eléctrico con un revestimiento conformado.

Ejemplo 2b - deposición de una subcapa única de C_mH_n

Un sustrato se colocó en una cámara de deposición de plasma y se evacuó la atmósfera a 50 mTorr. Luego se introdujo vapor de 1,4-dimetilbenceno en la cámara a un caudal de aproximadamente 10 sccm usando un controlador de flujo másico. El generador de RF se encendió a una potencia de 175 W y se formó un plasma. El 1,4-dimetil-benceno se ionizó y luego reaccionó consigo mismo para formar una subcapa en el sustrato. Una vez formado el grosor de revestimiento deseado, el generador de RF se apagó y se detuvo el flujo de 1,4-dimetilbenceno. Se obtuvieron capas de hidrocarburo polimérico C_mH_n sobre el sustrato.

Ejemplo 2c - deposición de capa 1 de barrera contra la humedad

La subcapa alterna preparada según el Ejemplo 2a y el Ejemplo 2b se deposita sobre un sustrato para formar la capa 1 de barrera contra la humedad.

Ejemplo 3 - preparación de la capa 2 de barrera contra la humedad

La capa 2 de barrera contra la humedad, que comprende subcapas que se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio, se preparó como se describe a continuación.

Ejemplo 3a - deposición de una subcapa única de SiO_xCyHz

Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de vapor químico potenciado por plasma (PECVD), y la presión se llevó a $< 10^{-3}$ mbares. Se inyectó a un caudal que dio como resultado una presión de cámara de 0,480 mbares, luego se aumentó (mediante una válvula de mariposa) a 0,50 mbares. El plasma se encendió a una potencia RF de 45 W durante 3-5 segundos. A continuación, se inyectó HMDSO en la cámara a un caudal de 6 sccm y la densidad de potencia RF fue de 0,225, 0,382, 0,573 o $0,637 \text{ Wcm}^{-2}$ durante 20 minutos. La presión se mantuvo (mediante una válvula de mariposa) a 0,5 mbares durante el proceso de deposición. Se obtuvieron capas de organosilicio

polimérico $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ sobre el sustrato.

Ejemplo 3b - deposición de una subcapa única de SiO_xH_z

- 5 Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de PECVD, y la presión se llevó a $< 10^{-3}$ mbares. Contra esta presión base, se inyectó O_2 hasta 0,250 mbares de presión de la cámara. Después de esto, se inyectó He para alcanzar una presión de cámara de 0,280 mbares. Finalmente, se inyectó HMDSO a un caudal de 2,5 sccm y se aumentó la presión (mediante la válvula de mariposa) a 0,300 mbares. Luego se encendió el plasma con una densidad de potencia de $0,892 \text{ Wcm}^{-2}$ y el proceso continuó hasta que se alcanzó el grosor deseado de aproximadamente 750 nm.
- 10 Se obtuvo una capa inorgánica de SiO_xH_z .

Ejemplo 3c - deposición de capa 2 de barrera contra la humedad de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{H}_z$

- 15 Las condiciones experimentales que conducen a la deposición de PECVD de las multicapas $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{H}_z$ en sustratos son las mismas que se describen en los ejemplos 3a y 3b. Brevemente, $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ se depositó con el mismo procedimiento explicado en el Ejemplo 3a (la densidad de potencia RF utilizada para este experimento fue $0,637 \text{ Wcm}^{-2}$), luego la cámara se llevó al vacío ($< 10^{-3}$ mbares) y la deposición de SiO_xH_z , encima de la capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, se realizó según el procedimiento explicado en el Ejemplo 3b. Luego, una segunda capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ se depositó encima de la capa de SiO_xH_z . El grosor de la segunda capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ era la mitad de la primera capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. Esto se logró reduciendo el tiempo de deposición a la mitad. Estas etapas dieron como resultado un revestimiento multicapa con la estructura: $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$.
- 20

- 25 El proceso se repitió en algunos sustratos para añadir un segundo par de capas de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{H}_z$, dando así la estructura: $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{H}_z / \text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$.

Ejemplo 4 - preparación de la capa 3 de barrera contra la humedad

- 30 La capa 3 de barrera contra la humedad, que comprende subcapas que (i) se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de organosilicio, o (ii) se preparan por deposición de plasma de una mezcla precursora que comprende un compuesto de fórmula (X), se preparó como se describe a continuación.

Ejemplo 4a - deposición de una subcapa única de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que usa Ar como gas no reactivo

- 35 Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de vapor químico potenciado por plasma (PECVD), y la presión se llevó a $\sim 10^{-2}$ mbares. Se inyectó hexametildisiloxano (HMDSO) y Ar a un caudal de 17,5 sccm y 20 sccm respectivamente. La presión se dejó estabilizar y el plasma se encendió a una densidad de potencia RF de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$, dando como resultado una presión de proceso de 0,140 mbares. El proceso se realizó durante 10 minutos.
- 40 Se obtuvieron capas de organosilicio polimérico $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ sobre el sustrato.

Ejemplo 4b - deposición de una subcapa única de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_b$ usando N_2O como gas reactivo

- 45 Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de PECVD y luego se llevó la presión a $\sim 10^{-2}$ mbares. HMDSO y N_2O se inyectaron a un caudal de 17,5 sccm y 30 sccm respectivamente. La presión se dejó estabilizar y el plasma se encendió a una densidad de potencia RF de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$, dando como resultado una presión de proceso de 0,160 mbares. El proceso se realizó durante 10 minutos.
- 50 Se obtuvieron capas de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_b$ de organosilicio polimérico sobre el sustrato.

Ejemplo 4c - deposición de una subcapa única de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_b$ usando NH_3 como gas reactivo y Ar como gas no reactivo

- 55 Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de PECVD y luego se llevó la presión a $\sim 10^{-2}$ mbares. HMDSO, NH_3 y Ar se inyectaron a un caudal de 4,4 sccm, 80 sccm y 20 sccm respectivamente. La presión se dejó estabilizar y el plasma se encendió a una densidad de potencia RF de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$, dando como resultado una presión de proceso de 0,120 mbares. El proceso se realizó durante 30 minutos. Se obtuvieron capas de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_b$ de organosilicio polimérico sobre el sustrato.
- 60

Ejemplo 4d - deposición de una subcapa única de hidrocarburo C_mH_n

- 65 Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de PECVD y luego se llevó la presión a $\sim 10^{-2}$ mbares. Se inyectó 1,4-dimetilbenceno (p-xileno) a un caudal de 85 sccm. La presión se dejó estabilizar y el plasma se encendió a una densidad de potencia RF de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$, dando como resultado una presión de proceso de 0,048 mbares. El proceso se realizó durante 20 minutos. Se obtuvieron capas de C_mH_n polimérico sobre el sustrato.

Ejemplo 4e - deposición de capa 3 de barrera contra la humedad $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ / $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_b$ / C_mH_n

Se depositó una barrera contra la humedad de organosilicio-hidrocarburo con los siguientes tipos de subcapa:

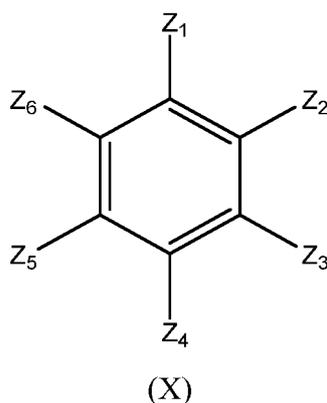
- 5
- 1) Primera subcapa y subcapa final: 150 nm (± 10 %) de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ preparado según el Ejemplo 4a.
 - 2) Subcapa intermedia 1: 250 nm (± 10 %) de C_mH_n preparado según el ejemplo 4d
 - 3) Subcapa intermedia 2: 150 nm (± 10 %) de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_b$ preparado según el ejemplo 4b
- 10 El revestimiento conformado multicapa tenía la siguiente estructura compuesta por las capas anteriores:
- Primera subcapa/(Subcapa intermedia 1/Subcapa intermedia 2) x 3/Subcapa intermedia 1/Subcapa final
- 15 La deposición de la capa de barrera contra la humedad se realizó en una cámara PECVD, condiciones descritas a continuación. Se colocó un sustrato en una cámara de deposición de PECVD y luego se llevó la presión a $\sim 10^{-2}$ mbares.
- 20 HMDSO y Ar se inyectaron a un caudal de 17,5 sccm y 20 sccm respectivamente. La presión se dejó estabilizar y el plasma se encendió a una densidad de potencia RF de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$ dando como resultado una presión de proceso de 0,140 mbares. El proceso se ejecutó durante el tiempo necesario para depositar 150 nm (± 10 %). Después de esta etapa, la cámara PECVD se llevó al vacío (sin gas; vapor inyectado) y, después de haber alcanzado $\sim 10^{-2}$ mbares, se inyectó p-xileno a un caudal de 85 sccm. La presión se dejó estabilizar y el plasma se encendió a RF a una densidad de potencia de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$, dando como resultado una presión de proceso de 0,048 mbares. El proceso se ejecutó durante el tiempo necesario para alcanzar 250 nm (± 10 %).
- 25 Después de esta etapa, la cámara PECVD se llevó al vacío (sin gas; vapor inyectado) y, después de haber alcanzado $\sim 10^{-2}$ mbares, y se inyectaron HMDSO y N_2O a un caudal de 17,5 sccm y 30 sccm respectivamente y se dejó estabilizar la presión. El plasma se encendió a una densidad de potencia RF de $0,057 \text{ Wcm}^{-2}$, dando como resultado una presión de proceso de 0,160 mbares.
- 30 Las últimas dos etapas se repitieron dos veces más y luego, como etapa final, se depositó una capa superior de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, después de evacuar la cámara PECVD a 10^{-2} mbares como en el ejemplo 4a.

REIVINDICACIONES

1. Un método para depositar una capa protectora sobre un sustrato, en donde:

5 el revestimiento protector comprende (i) una capa de barrera contra la humedad que está en contacto con el sustrato y que comprende una primera subcapa, opcionalmente una o más subcapas intermedias, y una subcapa final, (ii) una capa protectora mecánica que es inorgánica, y (iii) una capa de gradiente intercalada entre la capa de barrera contra la humedad y la capa protectora mecánica; y el método comprende:

10 (a) depositar la primera subcapa de la capa de barrera contra la humedad sobre el sustrato mediante deposición de plasma de una mezcla precursora (X) que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X);



15 en donde:

20 Z₁ representa alquilo C₁-C₃ o alquenilo C₂-C₃;
 Z₂ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenilo C₂-C₃;
 Z₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenilo C₂-C₃;
 Z₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenilo C₂-C₃;
 Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenilo C₂-C₃; y
 25 Z₆ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃ o alquenilo C₂-C₃,

(b) depositar, cuando está presente, la una o más subcapas intermedias de la barrera contra la humedad, cada una por deposición de plasma de una mezcla precursora (B) que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X); y

30 (c) depositar la subcapa final de la capa de barrera contra la humedad por deposición de plasma de una mezcla precursora (C) que comprende un compuesto de organosilicio, un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X);

caracterizado porque el método comprende además:

35 (d) depositar la capa de gradiente sobre la subcapa final de la capa de barrera contra la humedad por deposición de plasma de una mezcla precursora (D) que comprende los componentes de ambas mezclas precursoras (C) y (E); y

40 (e) depositar la capa protectora mecánica sobre la capa de gradiente por deposición de plasma de una mezcla precursora (E) que comprende un compuesto de organosilicio.

2. El método según la reivindicación 1, en donde: (a) la deposición de plasma es una deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD), y/o (b) la deposición de plasma ocurre a una presión de 0,001 a 10 mbares, y/o (c) la capa protectora mecánica tiene una nanodureza de al menos 6 GPa, preferentemente al menos 10 GPa.

45 3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde los compuestos de organosilicio que pueden estar presentes en una cualquiera de las mezclas precursoras (A) a (E) se seleccionan independientemente entre hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametildisiloxano (TMDSO), 1,3-diviniltetrametildisiloxano (DVTMDSO), hexavinildisiloxano (HVDSO) aliltrimetilsilano, aliltrimetoxisilano (ATMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), trimetilsilano (TMS), triisopropilsilano (TiPS), triviniltrimetil-ciclotrisiloxano (V₃D₃), tetravinil-tetrametilciclotetrasiloxano (V₄D₄), tetrametilciclotetrasiloxano (TMCS), octametilciclotetrasiloxano (OMCTS), hexametildisilazano (HMDSN), 2,4,6-trimetil-2,4,6-trivinilciclotrisilazano, dimetilamino-trimetilsilano (DMATMS), bis(dimetilamino)dimetilsilano (BDMADMS) y tris(dimetilamino)metilsilano (TDMAMS).

4. El método según la reivindicación 3, en donde los compuestos de organosilicio que pueden estar presentes en cualquiera de las mezclas precursoras (A) a (E) se seleccionan independientemente entre hexametildisiloxano (HMDSO) y tetrametildisiloxano (TMDSO), y son preferentemente hexametildisiloxano (HMDSO).
- 5 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los compuestos hidrocarburo de fórmula (X) que pueden estar presentes en una cualquiera de las mezclas precursoras (A) a (E) se seleccionan independientemente entre 1,4-dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, 1,2-dimetilbenceno, tolueno, 4-metilestireno, 3-metilestireno, 2-metilestireno, 1,4-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,2-divinilbenceno, 1,4-etilvinilbenceno, 1,3-etilvinilbenceno y 1,2-etilvinilbenceno.
- 10 6. El método según la reivindicación 5, en donde el compuesto hidrocarburo de fórmula (X) que puede estar presente en una cualquiera de las mezclas precursoras (A) a (E) es 1,4-dimetilbenceno.
- 15 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los compuestos fluorohidrocarburo que pueden estar presentes en una cualquiera de las mezclas precursoras (A) a (E) se seleccionan independientemente entre CF_4 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 y C_4F_8 .
- 20 8. El método según la reivindicación 7, en donde los compuestos fluorohidrocarburo que pueden estar presentes en una cualquiera de las mezclas precursoras (A) a (E) son C_3F_6 .
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde:
- 25 - la mezcla precursora (E) comprende un compuesto de organosilicio y O_2 , N_2O o NO_2 , o
- la mezcla precursora (E) comprende un compuesto de organosilicio que contiene nitrógeno, o
- la mezcla precursora (E) comprende un compuesto de organosilicio y N_2 o NH_3 .
10. El método según la reivindicación 9, en donde la mezcla precursora (E) comprende además He, Ar y/o Kr.
- 30 11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde (i) la mezcla precursora (A) comprende un fluorohidrocarburo y (ii) mezclas precursoras (C) y, cuando está presente, (B) comprende un fluorohidrocarburo o un compuesto de fórmula (X), con la condición de que al menos una de las mezclas precursoras (B) o (C) comprenda un compuesto de fórmula (X).
- 35 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde:
cada una de la mezcla precursora (A), mezcla precursora (C) y, cuando está presente, mezcla precursora (B) comprende un compuesto de organosilicio, o
- 40 (i) la mezcla precursora (A) comprende un compuesto de organosilicio y (ii) mezclas precursoras (C) y, cuando está presente, (B) comprende un compuesto de organosilicio o un compuesto de fórmula (X), con la condición de que al menos una de las mezclas precursoras (B) o (C) comprenda un compuesto de fórmula (X).
- 45 13. El método según la reivindicación 12, en donde la mezcla precursora (A) comprende un compuesto de organosilicio y no, o sustancialmente no, O_2 , N_2O o NO_2 , de modo que la primera subcapa resultante sea orgánica.
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sustrato es (i) la carcasa externa de un dispositivo eléctrico, o (ii) una placa de circuito impreso.
- 50 15. Un sustrato con un revestimiento protector que se puede obtener mediante un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

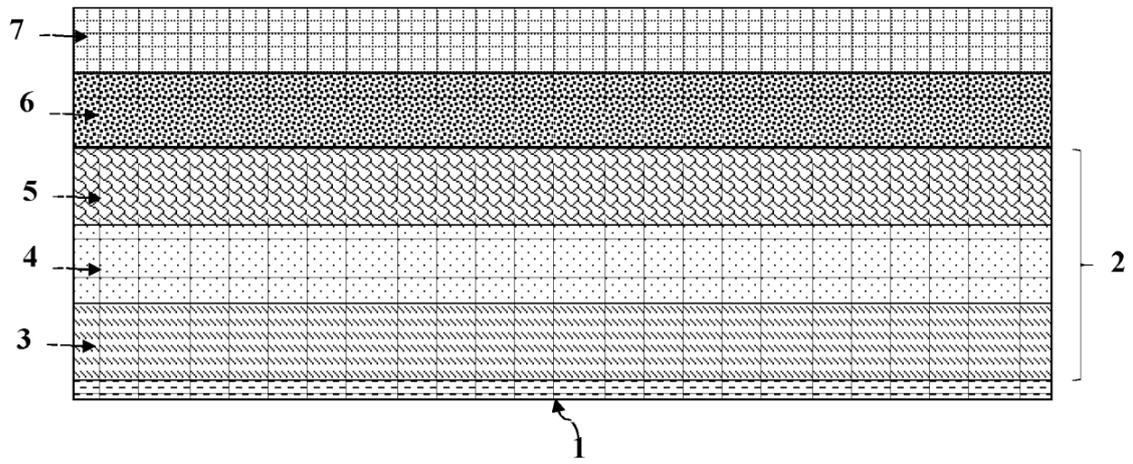


Figura 1

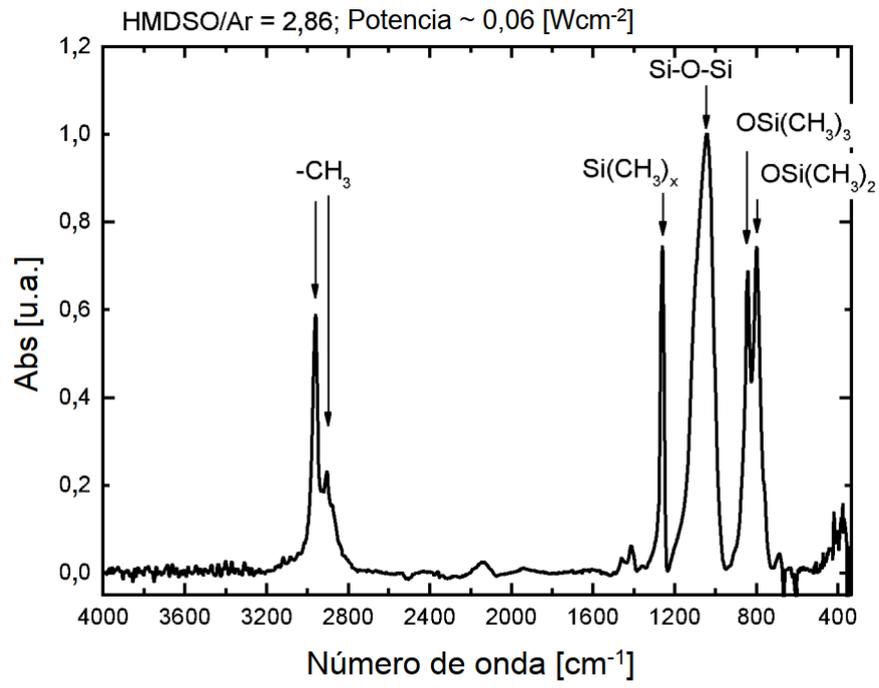


Figura 2

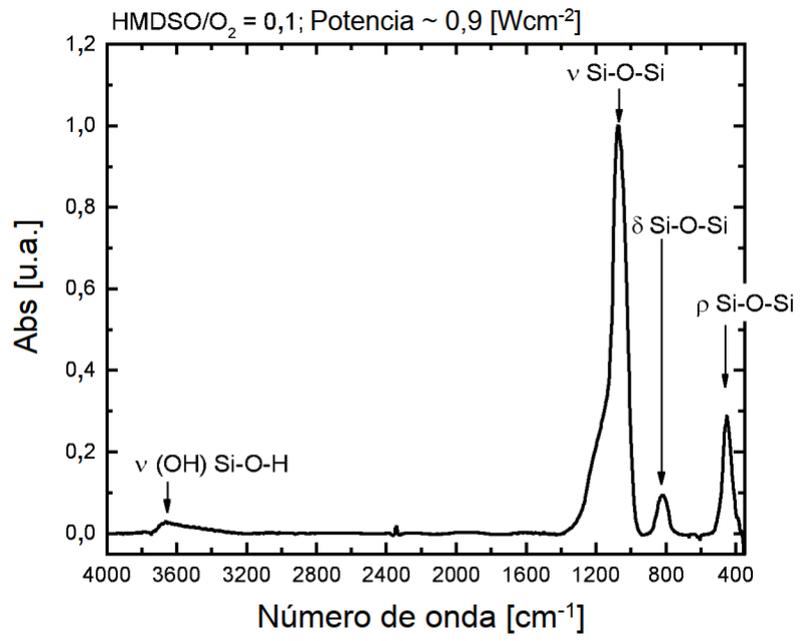


Figura 3

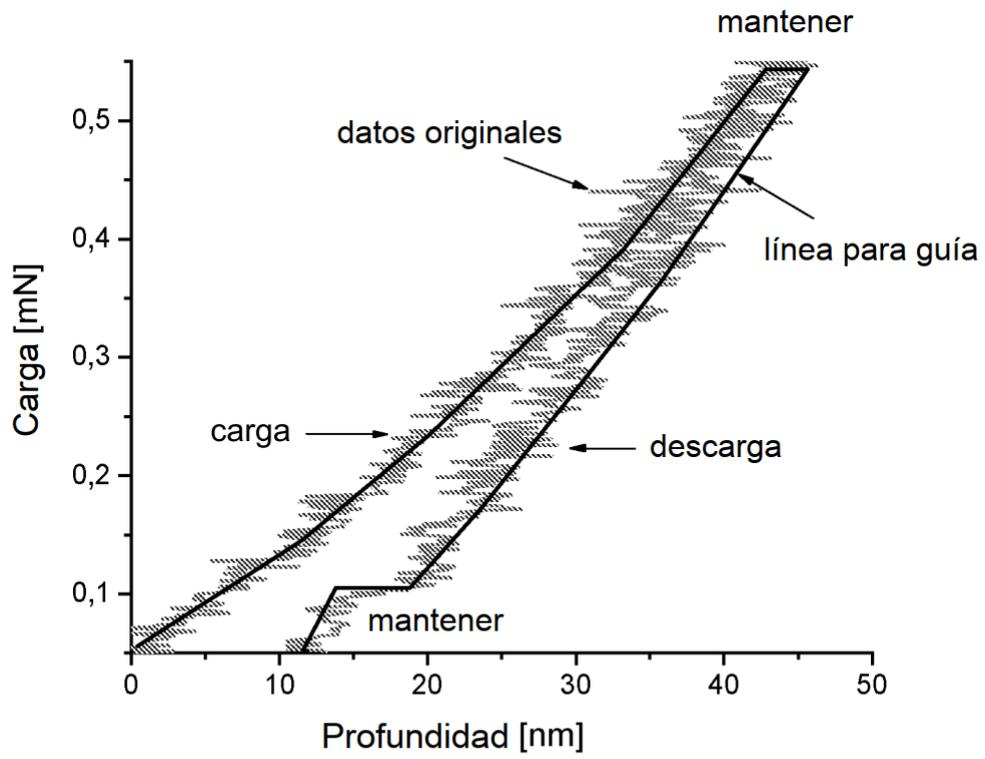


Figura 4