



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 285425

(22) Data zgłoszenia: 30.05.1990

(51) IntCl⁵:
C08J 7/04
C23C 14/34

(54) Sposób wytwarzania powłok wielowarstwowych, tlenkowych i metalicznych,
na foliach z tworzyw sztucznych

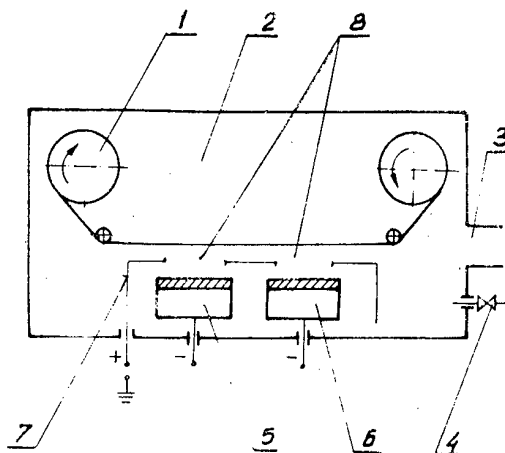
(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.10.1990 BUP 22/90

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.1994 WUP 01/94

(73) Uprawniony z patentu:
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Adam Czapla, Kraków, PL
Mieczysław Jachimowski, Kraków, PL
Ryszard Zych, Kraków, PL

- (57) 1. Sposób wytwarzania powłok wielowarstwowych, tlenkowych i metalicznych, na foliach z tworzyw sztucznych, przez stałoprądowe napyłanie katodowe poszczególnych warstw, prowadzone podczas przewijania wstęgi folii z rolki na rolkę w komorze o regulowanym ciśnieniu i regulowanej atmosferze gazowej, **znamienny tym**, że rozpylanie prowadzi się kolejno z co najmniej dwóch magnetro-nowych katod, wyposażonych w targety z różnych materiałów, w warunkach odprowadzania składowej elektronowej prądu anodowego do elektrostatycznego ekranu, polaryzowanego dodatnio do 150 V oraz z ograniczeniem strumienia emitowanych cząsteczek do wymiarów poprzecznych nie większych niż wymiary powierzchni czynnej targetu a ograniczenie to uzyskuje się przez odpowiednie zwymiarowanie otworów wyjściowych w ścianie czołowej ekranu, przesłaniającej przestrzeń między katodą i folią, przy czym jako pierwszą napyła się warstwę tlenkową.



Sposób wytwarzania powłok wielowarstwowych, tlenkowych i metalicznych, na foliach z tworzyw sztucznych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłok wielowarstwowych, tlenkowych i metalicznych, na foliach z tworzyw sztucznych, przez stałoprądowe napyłanie katodowe poszczególnych warstw, prowadzone podczas przewijania wstęgi folii z rolki na rolkę w komorze o regulowanym ciśnieniu i regulowanej atmosferze gazowej, **znamienny tym**, że rozpylanie prowadzi się kolejno z co najmniej dwóch magnetronowych katod, wyposażonych w targety z różnych materiałów, w warunkach odprowadzania składowej elektronowej prądu anodowego do elektrostatycznego ekranu, polaryzowanego dodatnio do 150 V oraz z ograniczeniem strumienia emitowanych cząsteczek do wymiarów poprzecznych nie większych niż wymiary powierzchni czynnej targetu a ograniczenie to uzyskuje się przez odpowiednie zwymiarowanie otworów wyjściowych w ścianie czołowej ekranu, przesłaniającej przestrzeń między katodą i folią, przy czym jako pierwszą napyła się warstwę tlenkową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że napyłanie warstwy tlenkowej poprzedza odpompowanie komory do ciśnienia nie niższego niż 0,665 Pa oraz wprowadzenie reaktywnej atmosfery tlenowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że napyłanie warstwy metalu poprzedza odpompowanie komory do ciśnienia niższego od $1,33 \times 10^{-2}$ Pa oraz wprowadzenia argonu.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok wielowarstwowych na powierzchni folii z tworzywa sztucznego, w postaci zwiniętej rolki. Powłoki takie złożone z cienkich warstw tlenkowych i metalicznych są aktywne optycznie i wchodzi w skład układów przeciwo-blaskowych, zwierciadlanych, filtrujących. Znajdują zastosowanie jako elementy dekoracyjne, elementy osłon ochronnych przed promieniowaniem cieplnym.

Znane są dwa podstawowe próżniowe sposoby wykonywania powłok na foliach z tworzyw sztucznych. Pierwszy sposób, najprostszy, polega na otrzymywaniu warstwy materiału na powierzchni folii przez naparowanie, przy czym w trakcie osadzania podłoże przewijane jest z rolki na rolkę nad wyparownikiem. Sposób wymaga by podłoże umieszczone było w komorze próżniowej odpompowanej do wysokiej próżni, ok. 10^{-3} Pa. Niedogodnością metody są trudności w otrzymywaniu jednorodnych powłok na podłożach o dużych wymiarach, związane z koniecznością utrzymania stałej szybkości odparowania z liniowych wyparowników. Inną niedogodnością jest słaba zwykle przyczepność warstw do podłoża.

Drugi sposób polega na rozpyleniu jonowym przy zastosowaniu liniowych katod, przy czym jak w poprzedniej metodzie w trakcie nanoszenia folia przewijana jest z rolki na rolkę w komorze o regulowanym ciśnieniu i regulowanej atmosferze gazowej. Zaletą tej metody jest łatwość uzyskiwania warstwy o jednorodnej grubości, warstwy są dobrze przyczepne do podłoża, natomiast niedogodnością jest silne grzanie się podłoża, bombardowanego przez wysokoenergetyczne jony i elektrony. W niektórych rozwiązaniach stosuje się chłodzenie podłoża z folii poprzez prowadzenie go w trakcie przewijania po chłodnicy o formie bębna. Ta metoda chłodzenia jest kłopotliwa przy dużych wymiarach folii gdyż trudno jest zapewnić ścisły jej kontakt z chłodnicą, a już mały brak kontaktu deformując folię szybko narasta - narasta zatem także deformacja.

Oba opisane sposoby wymagają wysokiej próżni, co przy ciasno zwiniętej wielozwojowej rolce folii, stanowiącej materiał szerokowstęgowy o dużej powierzchni, narzuca długi czas wstępnego pompowania.

Z polskiego opisu patentowego nr 105 131 znany jest sposób nanoszenia powłoki wielowarstwowej na płyty szklane metodą rozpylania, przy którym płyta przesuwana jest pod katodą. Sposób wykorzystuje rozpylenie typu stałoprądowego z zastosowaniem napięć z zakresu 1000 - 2500 V, co powoduje silne nagrzewanie powierzchni podłoża. W dotychczasowych sposobach rozpylania katodowego część strumienia emitowanych cząsteczek z fragmentów brzegowych targetu, przepływa do podłoża pod kątem - co niekorzystnie wpływa na właściwości optyczne warstw.

W technice nanoszenia cienkich warstw metali, dielektryków i półprzewodników znany jest również sposób rozpylania magnetronowego, w którym pole magnetyczne wprowadzone nad powierzchnią katody umożliwia zwiększenie jonizacji gazu, a zatem obniżenie napięcia rozpylania do wartości poniżej 500 V.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu nanoszenia powłok na folię z tworzywa sztucznego, eliminujący wskazane powyżej niedogodności a zwłaszcza rozwiązujący problem niekorzystnego nagrzewania i deformacji folii przy rozpylaniu katodowym.

Sposób według wynalazku polega na kolejnym, stałoprądowym napyłaniu warstw, z co najmniej dwóch magnetronowych katod wyposażonych w targety z różnych materiałów. Rozpylanie katodowe wykonywane jest z odprowadzaniem składowej elektronowej prądu anodowego do elektrostatycznego ekranu, polaryzowanego dodatnio do 150 V oraz z ograniczeniem strumienia emitowanych cząsteczek do wymiarów poprzecznych nie większych niż wymiary powierzchni czynnej targetu. Ograniczenie to uzyskuje się przez odpowiednie zwymiarowanie otworów wyjściowych w ścianie ekranu przesłaniającej przestrzeń między katodą i folią. Jako pierwszą napyła się warstwę tlenkową.

Rozwiązanie wykorzystuje rozpylanie magnetronowe, które umożliwia obniżenie napięcia rozpylania do wartości poniżej 500 V, co w połączeniu ze skutecznym odprowadzaniem składowej elektronowej prądu anodowego daje w efekcie istotne zmniejszenie nagrzewania się podłoża foliowego, wrażliwego na podwyższoną temperaturę. W trakcie nanoszenia - jako pierwszej - warstwy tlenkowej następuje równoczesne usunięcie resztek gazów zaadsorbowanych na powierzchni folii. Tą fazę otrzymywania powłoki można rozpocząć od stosunkowo wysokiego ciśnienia, niewiele niższego od ciśnienia stabilnej pracy magnetronu. W efekcie znacznemu skróceniu ulaga czas wstępnego pompowania. Zastosowanie elektrostatycznego ekranu w tym sposobie spełnia podwójną funkcję: zmniejszenie efektu grzania folii przez wytapianie elektronów oraz odcinanie cząsteczek lecących pod małym kątem do podłoża, obniżającym właściwości optyczne warstw. Ponad to ekran polepsza stabilność procesu rozpylania.

W sposobie według wynalazku warstwę tlenkową nanosi się po uprzednim odpompowaniu komory do ciśnienia nie niższego niż 0,665 Pa oraz wprowadzeniu reaktywnej atmosfery tlenowej. Rozpylanie warstwy metalu poprzedza odpompowanie komory do ciśnienia niższego od $1,33 \times 10^{-2}$ Pa oraz wprowadzenie argonu.

Przedstawiony sposób pozwala na znaczne skrócenie czasu operacji, powłoki o dowolnie wybranych właściwościach optycznych cechują się wysoką jakością i dobrą przyczepnością do podłoża.

Sposób według wynalazku zostanie w pełni wyjaśniony opisem dwóch, przykładowych procesów nanoszenia powłoki dwu i trójwarstwowej. Opis przedstawiony jest na tle pokazanego schematycznie na rysunku urządzenia, w którym prowadzone jest rozpylanie magnetronowe.

P r z y k ł a d I. Po założeniu w uchwytach urządzenia rolek z folią estrofolową 1, o grubości 80 μm , komora 2 zostaje połączona z układem próżniowym 3 i odpompowana do ciśnienia 0,6 Pa. Następnie przez instalację gazową 4 wprowadza się czysty tlen podnosząc ciśnienie do 1,33 Pa. Proces nakładania powłoki rozpoczyna się od reaktywnego rozpylania warstwy tlenkowej z katody magnetronowej 5, wyposażonej w target cynowy, przy szybkości przewijania folii 15 cm/min, napięciu rozpylania $U = 260$ V, prądzie rozpylania $J = 1$ A oraz napięciu dodatnio polaryzowanego ekranu $7 U_e = 60$ V. Po naniesieniu warstwy tlenku cyny komora 2 zostaje odpompowana do ciśnienia $1,5 \times 10^{-2}$ Pa, po czym wprowadzony zostaje z instalacji gazowej 4 argon podnosząc ciśnienie do 0,665 Pa. Nanoszenie warstwy metalu prowadzi się z katody

magnetronowej 6 o aluminiowym targacie, przy przewijaniu folii w kierunku przeciwnym z szybkością 60 cm/min, napięciu rozpylania $U = 360$ V, prądzie rozpylania $J = 1$ A i napięciu ekranu 7 $U_e = 60$ V.

Uzyskana dwuwarstwowa powłoka ma wysokie metaliczne odbicie $R = 86\%$ dla długości fali $\lambda = 1500$ nm i transmisję $T = 4\%$ dla $\lambda = 560$ nm.

Przykład II Jako podłoże stosowana jest folia estrofolowa o grubości 100 μm . Pierwsze warstwy; tlenku cyny oraz warstwę aluminium wykonuje się według czynności i parametrów procesu opisanego w przykładzie I. Po naniesieniu warstwy aluminium komorę 2 odpompowuje się do ciśnienia $1,33 \times 10^{-1}$ Pa, wprowadza tlen podnosząc ciśnienie do 1,33 Pa, a następnie prowadzi rozpylanie z katody magnetronowej 5, przy szybkości przewijania 15 cm/min, napięciu $U = 320$ V, prądzie $J = 1$ A, i napięciu ekranu $U_e = 60$ V.

Otrzymana powłoka trójwarstwowa cechuje się odbiciem $R = 73\%$ dla długości fali $\lambda = 1500$ nm i transmisją $T = 6\%$ dla fali $\lambda = 560$ nm.

