



(19) österreichisches  
patentamt

(10) **AT 413 108 B 2005-11-15**

(12)

## Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 376/2004  
(22) Anmeldetag: 2004-03-05  
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-04-15  
(45) Ausgabetag: 2005-11-15

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C23C 14/08**  
C23C 14/14, 14/02

(30) Priorität:  
21.03.2003 DE 10312658 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
DE 19825424C EP 0816875A  
JP 10-226011A JP 10-226012A

(73) Patentinhaber:  
FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.  
D-80686 MÜNCHEN (DE).

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG FLEXIBLER SUBSTRATE MIT ALUMINIUM**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung flexibler Substrate mit Aluminium, bei dem vor der Beschichtung mit Aluminium auf dem Substrat eine Beschichtung mit einer dünnen Aluminiumoxidschicht vorgenommen wird.

**AT 413 108 B 2005-11-15**

DVR 0078018

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung flexibler Substrate mit Aluminium durch physikalische Dampfabscheidung, sogenannte PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition). Derartige Verfahren können überall dort zum Einsatz kommen, wo es erforderlich ist, die Oberflächeneigenschaften flexibler Substrate durch Aufbringen einer dünnen Aluminiumschicht zu modifizieren. Ein breites Anwendungsfeld bildet die Beschichtung von Polymerfolien unterschiedlichster Zusammensetzung in Bandbeschichtungsanlagen.

Bei vielen technologischen Anwendungen kommt es darauf an, für eine gute Schichthftung auf dem zu beschichtenden Substrat zu sorgen. Das wird einerseits durch die Beanspruchung des Substrats in der Bandbeschichtungsanlage selbst bedingt, ist andererseits auch durch technologische Anforderungen nachfolgender Verarbeitungsschritte bzw. durch eine geplante Verwendung durch Endanwender vorbestimmt. Häufig sind generelle Haftprobleme durch die Materialkombination Substrat / Beschichtungsmaterial gegeben. In anderen Fällen lässt sich eine Haftung nur realisieren, wenn eine vorherige entsprechende Konditionierung des Substrats erfolgt. Es sind technologische Fälle bekannt, in denen fest vorgegebene Auswahlkriterien für sowohl das Substrat als auch die aufzubringende Beschichtung zu beachten sind. Das heißt, für jede Materialkombination sind Beschichtungsverfahren gesondert zu optimieren.

Ein besonderes Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt die Beschichtung von Polymerfolien dar, die zuvor mit einer Lackschicht versehen wurden. Derartige vorbeschichtete Folien kommen in verschiedensten Anwendungen zum Einsatz. Die Lackschicht erfüllt unterschiedliche Aufgaben. So kann sie einer Versiegelung der Oberfläche des Polymersubstrates oder ihrer Glättung dienen. Häufig sollen durch die Aufbringung einer Lackschicht die optischen Eigenschaften des Substrates verändert werden. Das kann durch die optischen Eigenschaften des Lackmaterials selbst oder durch eine durch die Lackschicht realisierte Oberflächenstruktur des Schichtlackverbundes erfolgen. So kommen verschiedene Prägeverfahren auf der Lackoberfläche oder die Einlagerung bestimmter optisch wirksamer Partikel in die Lackschicht in Frage. Dadurch lassen sich Reflexions-, Absorptions- und Transmissionseigenschaften derartiger Substrate beeinflussen. Häufig steht dabei die Nutzung bestimmter Interferenzeffekte im Vordergrund. In vielen Fällen lassen sich die gewünschten Effekte nur durch eine nachfolgende weitere Beschichtung realisieren. So ist für die Nutzung der Reflexion strukturierter Oberflächen für Interferenzeffekte meist die Aufbringung einer Reflexionsschicht auf die strukturierte Oberfläche unumgänglich. Als reflektierendes Material in derartigen Reflexionsschichten wird häufig Aluminium eingesetzt.

Der Aufbau von Reflektoren ist beispielsweise aus der EP 0 816 875 A1 bekannt, wobei der Reflektor ein auf Aluminium abgeschiedenes Schichtsystem umfaßt, das aus einer Schicht mit niedrigem Brechungsindex und einer Schicht mit hohem Brechungsindex besteht. Eine auf eine Glasscheibe aufgebrachte hochreflektierende Metallschicht mit einer nitridischen Deckschicht ist aus der DE 198 25 424 C1 bekannt. Besagte Druckschriften können aber keinen Hinweis darauf geben, wie die Haftfähigkeit einer Aluminiumschicht auf einem flexiblen Substrat verbessert werden kann.

Durch die lackierte Oberfläche werden die Substrateigenschaften derart verändert, daß sich unter Umständen die Schichthftung einer aufgebrachten Aluminiumschicht wesentlich verschlechtert. Oftmals ist das in einem Maße der Fall, daß auf Polymersubstraten, auf denen die Aufbringung einer gut haftenden Aluminiumschicht problemlos möglich wäre, keine ausreichende Haftung der Aluminiumschicht erzielt werden kann, wenn die Substratoberfläche zuvor mit einer Lackschicht versehen wird.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, auf Substraten, auf denen sich eine Aluminiumschicht nach dem Stand der Technik nicht mit ausreichender Haftfestigkeit abscheiden läßt, dies durch Einführung entsprechender Verfahrensschritte zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. In den Ansprüchen 2 bis 17

werden weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens angegeben.

Die Erfindung geht davon aus, daß durch Aufbringen einer Zwischenschicht zwischen dem Polymersubstrat und der aufzubringenden Aluminiumschicht die Haftung der Aluminiumschicht wesentlich verbessert werden kann. Für diese Zwischenschicht wird erfindungsgemäß Aluminiumoxid verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich für die unmittelbare Beschichtung von Polymersubstraten einsetzen. Es kann genauso für die Beschichtung lackierter Polymeroberflächen eingesetzt werden, ohne auf diese Anwendungen beschränkt zu sein. Offenbar läßt sich im erfindungsgemäßen Verfahren die Tatsache nutzen, daß sich in Aluminiumschichten andere Bindungsverhältnisse ausbilden als in Aluminiumoxidschichten. Haftet auf einem bestimmten Substrat eine Aluminiumschicht nicht ausreichen, so wurde beobachtet, daß oftmals eine Aluminiumoxidschicht mit wesentlich höherer Haftfestigkeit abgeschieden werden kann. Das ist insbesondere bei lackierten Polymeroberflächen häufig der Fall. Eine anschließend aufgebraachte Aluminiumschicht haftet auf der Aluminiumoxidschicht wesentlich besser als auf der lackierten Polymeroberfläche.

Es wurde festgestellt, dass bereits das Aufbringen einer Aluminiumoxidschicht ohne Substratvorbehandlung eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeit der nachfolgend aufgebrachten Aluminiumschicht bewirkt. In Fällen, in denen dieses Vorgehen keine wesentliche Verbesserung der Haftfestigkeit der Aluminiumschicht bewirkt, wurde festgestellt, dass es zweckmäßig ist, die zu beschichtende Polymerfolie vor der Beschichtung mit der Aluminiumoxidschicht einer Vorbehandlung, vorzugsweise mit einem Plasma, zu unterziehen. Das erwies sich als besonders wirkungsvoll, wenn die Aluminiumoxidschicht auf eine lackierte Polymeroberfläche aufzubringen war. Eine anschließend auf die Aluminiumoxidschicht aufgebrachte Aluminiumschicht zeigte gegenüber Aluminiumschichten, die direkt auf die lackierte Polymeroberfläche aufgebracht wurden, eine deutlich verbesserte Haftfestigkeit. Es hat sich gezeigt, dass eine Vorbehandlung besonders effektiv erfolgt, wenn die vorzubehandelnde Substratoberfläche einem Plasma oder einem direkten Ionenbeschuss ausgesetzt wird. In beiden Fällen wird vorteilhafterweise an der Substratoberfläche eine mittlere Ionenenergie von maximal 2 keV bei einer Ionenstromdichte von maximal 50 mA/cm<sup>2</sup> erzeugt. Die Einwirkzeit sollte 0,01 Sekunden nicht unterschreiten und unter anderem aus ökonomischen Gründen 20 Sekunden nicht übersteigen. Als besonders geeignet hat sich eine Vorbehandlung mit einem inversen Sputterätz bei einer Ionenstromdichte von höchstens 1 mA/cm<sup>2</sup> und einer mittleren Ionenenergie von höchstens 1,5 keV erwiesen. Ebenfalls geeignet für eine Vorbehandlung im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind der Einsatz einer Sputterquelle, die in Substratnähe eine Ionenstromdichte von maximal 2 mA/cm<sup>2</sup> bei einer mittleren Ionenenergie von höchstens 30 eV erzeugt, sowie der Einsatz einer oder mehrerer Hohlkathoden-Plasmaquellen, deren Plasma mit einer Ionenstromdichte von 5 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> und einer mittleren Ionenenergie von höchstens 30 eV auf das Substrat einwirkt. Für eine Vorbehandlung durch reinen Ionenbeschuss kommen verschiedene Quellen, die ausschließlich Ionen bereitstellen, in Frage. Vorteilhafterweise werden lineare Ionenquellen zur Vorbehandlung eingesetzt.

Besonders vorteilhaft erwies es sich, wenn die Aluminiumoxidschicht durch reaktive Abscheidung aufgebracht wurde. Hierzu erwiesen sich verschiedene Materialquellen als geeignet. So kommen für die Beschichtung mit der Aluminiumoxidschicht herkömmliche Schiffchenverdampfer, Elektronenstrahlverdampfer oder Sputterquellen mit Aluminiumtarget in Betracht. In die mit derartigen Dampfquellen erzeugte Aluminiumdampf Wolke wird Reaktivgas, also Sauerstoff, eingelassen, was zur Umsetzung des Aluminiums auf dem Substrat und zur Abscheidung einer Aluminiumoxidschicht führt. Es hat sich gezeigt, dass sich die Haftfestigkeit einer nachfolgend aufgebrachten Aluminiumschicht besonders effektiv steigern lässt, wenn die Aluminiumoxidschicht leicht unterstöchiometrisch abgeschieden wird. D. h., der Reaktivgaseinlass erfolgt in einer Weise, dass sich das zur Bildung der Aluminiumoxidschicht abgeschiedene Aluminium nicht vollständig zu Aluminiumoxid umsetzt. Die auf diese Weise erzeugten inhomogenen Schichten, die offensichtlich Cluster aus Restaluminium enthalten, und die damit verbundenen, etwas von einer stöchiometrischen Aluminiumoxidschicht abweichenden Bindungsverhältnisse

führen möglicherweise zu einem besonders festen Verbund zwischen Substrat und Aluminiumoxidschicht einerseits und zwischen Aluminiumoxidschicht und nachfolgend aufgebrachtener Aluminiumschicht andererseits. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls mit Vorteil bei der Beschichtung lackierter Polymeroberflächen nutzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich mit Vorteil für die Aufbringung von Aluminiumschichten verwenden, die durch verschiedene PVD-Verfahren aufgebracht werden. So wird eine vorteilhafte Erhöhung der Haftfestigkeit beobachtet, wenn die Aluminiumschicht mit konventionellen Schiffchenverdampfern, Elektronenstrahlverdampfern oder Sputterquellen erzeugt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich unterschiedliche Varianten einer Plasmaaktivierung verbinden. Das betrifft den Verfahrensschritt des Auftragens der Aluminiumoxidschicht in gleicher Weise wie die Beschichtung mit der Aluminiumschicht selbst. Besonders vorteilhaft ist, wenn beide Verfahrensschritte plasmaaktiviert durchgeführt werden.

An einem Ausführungsbeispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

In einer Bandbedampfungsanlage wird ein wickelfähiges Polymersubstrat (PET), auf dem sich bereits eine Lackschicht befindet, einer Vorbehandlung mit einem inversen Sputterätzgerät unterzogen. Anschließend wird auf das so vorbehandelte Substrat auf die Lackschicht eine dünne Aluminiumoxidschicht durch reaktive Verdampfung von Aluminium aus einer Reihe von Schiffchenverdampfern aufgebracht. Auf diese Aluminiumoxidschicht wird anschließend eine reine Aluminiumschicht aufgedampft, was ebenfalls mit einem Schiffchenverdampfer erfolgt.

Es hat sich gezeigt, dass Aluminiumschichten, die direkt auf die vorbehandelte Lackschicht aufgetragen werden, eine schlechtere Schichthaftung aufweisen als Aluminiumschichten, die gemäß dem Ausführungsbeispiel auf eine Aluminiumoxidschicht aufgetragen werden.

Erfolgt keine Vorbehandlung der zu beschichtenden Lackschicht, so bewirkt eine Beschichtung der Lackschicht mit einer dünnen Aluminiumoxidschicht ebenfalls, dass eine nachfolgend abgeschiedene Aluminiumschicht besser haftet, als wenn eine Aluminiumschicht direkt auf dem unbehandelten Lack abgeschieden würde.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beschichtung flexibler Substrate mit Aluminium, *dadurch gekennzeichnet*, dass vor der Beschichtung mit Aluminium auf dem Substrat eine Beschichtung mit einer dünnen Aluminiumoxidschicht vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Beschichtung mit der Aluminiumoxidschicht auf einer lackierten Polymeroberfläche erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass vor der Beschichtung mit Aluminiumoxid eine Vorbehandlung der Substratoberfläche erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine plasmagestützte Vorbehandlung mit einem Plasma durchgeführt wird, das an der Substratoberfläche eine mittlere Ionenenergie von maximal 2 keV bei einer Ionenstromdichte von maximal 50 mA/cm<sup>2</sup> erzeugt, wobei die vorzubehandelnde Oberfläche dem Plasma zwischen 0,01 und 20 s ausgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorbehandlung mit einem inversen Sputterätzgerät erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorbehandlung höchstens 20 s lang mit einer mittleren Ionenenergie von höchstens 1,5 keV und einer Ionenstromdichte von höchstens 1 mA/cm<sup>2</sup> vorgenommen wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorbehandlung höchstens 20 s lang mit einer Sputterquelle erfolgt, die in Substratnähe eine Ionenstromdichte von maximal 2 mA/cm<sup>2</sup> bei einer mittleren Ionenenergie von höchstens 30 eV erzeugt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorbehandlung mit einer oder mehreren Hohlkathoden-Plasmaquellen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorbehandlung höchstens 20 s lang mit einer Ionenstromdichte von 5 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> und einer mittleren Ionenenergie von höchstens 30 eV erfolgt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorbehandlung mit einer oder mehreren linearen Ionenquellen erfolgt.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Aluminiumoxidschicht reaktiv abgeschieden wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass sich keine stöchiometrische Aluminiumoxidschicht ausbildet.
- 25 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass Aluminiumoxidschicht plasmaaktiviert abgeschieden wird.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Aluminiumschicht plasmaaktiviert abgeschieden wird.
- 30 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Abscheidung der Aluminiumoxidschicht und/oder der Aluminiumschicht Schiffchenverdampfer eingesetzt werden.
- 35 16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Abscheidung der Aluminiumoxidschicht und/oder der Aluminiumschicht Elektronenstrahlverdampfer eingesetzt werden.
- 40 17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Abscheidung der Aluminiumoxidschicht und/oder der Aluminiumschicht Sputterquellen mit Aluminiumtargets eingesetzt werden.

45 **Keine Zeichnung**