

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 242483 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435709**

(22) Data zgłoszenia: **2020.10.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.04.19 BUP 16/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.27 WUP 09/2023**

(51) MKP:

C23C 14/35 (2006.01)

B01J 19/08 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**D.A. SEPT SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Głogów Małopolski, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**WIESŁAW DOROS, Rzeszów, PL
PRZEMYSŁAW ZĄBEK, Trzebownisko, PL**

(74) Pełnomocnik:

Maciej Priebe, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Sposób nanoszenia metodą magnetronową powłok tlenkowych na podłoża oraz powłoki
otrzymane tym sposobem**

PL 242483 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia metodą magnetronową powłok tlenkowych na podłoża oraz powłoki otrzymane tym sposobem.

Znany jest powszechnie sposób otrzymywania warstw powłok na podłożach za pomocą procesu magnetronowego. W standardowym procesie rozpylania magnetronowego stosuje się katody wieloimienne (wielostopowe). Przy czym, w znanych rozwiązaniach niemożliwe jest uzyskanie oczekiwanego składu pierwiastkowego powłoki, w związku ze zjawiskiem sublimacji pierwiastków i nieprzewidywalnym ich napyłaniu na podłoża. W obecnym stanie techniki, w celu uzyskania powłok zbliżonych do oczekiwanego składu chemicznego, konieczne jest wykonywanie wielu, często kilkuset prób z wieloimiennymi stopami (katodami) o różnym procentowo składzie.

Znany z polskiego opisu patentowego PL187951 sposób powlekania szkła charakteryzuje się tym, że nakładanie warstw tlenku tytanu metodą magnetronową prowadzi się w atmosferze zawierającej argon, tlen i azot do czasu osiągnięcia przez nią grubości 15–50 nm, a na tę warstwę bezpośrednio nakłada się warstwę tlenku cynku przez katodowe napyłanie magnetronowe, przy czym nakładanie tej warstwy prowadzi się aż osiągnie ona grubość 2–18 nm, a warstwę srebra nakłada się bezpośrednio na warstwę tlenku cynku.

Z polskiego opisu patentowego PL223800 znany jest sposób próżniowego napyłania powłok metodą magnetronową z rurowym magnetronem polegający na tym, że katodę z materiału napyłanego otacza się próżnią od 0,1 do 10 Pa, wprowadza się w pole magnetyczne o natężeniu od 2000 do 0,02 kA, między katodę i napyłone podłoże przykładają się napięcie wynoszące od 250 do 2500 V, przy czym źródło pola magnetycznego dzieli się na człony oddalone między sobą na odległości od 1,0 mm do 100 mm i chłodzi, a następnie źródło pola magnetycznego wprowadza się w ruch posuwisto zwrotny o szybkości od 0,01 do 10 cm/sek i skoku nie mniejszym od odległości między sąsiadującymi ze sobą członami magnetycznymi źródła pola magnetycznego oraz korzystnie w ruch obrotowy względem jego osi wzdłużnej o szybkości od 0,1 do 10 obr./sek.

Znany z polskiego opisu patentowego PL211397 sposób otrzymywania warstw za pomocą impulsowego procesu rozpylania magnetronowego, przystosowany do próżniowego nanoszenia cienkich warstw, w którym anomalne wyładowanie jarzeniowe w stanowisku próżniowym inicjuje się po wprowadzeniu gazu roboczego i po spolaryzowaniu targetu wykonanego z rozpylonego metalu, polega na tym, że po osiągnięciu krytycznej wartości mocy wydzielonej w targecie, przy której ilość jonów materiału rozpylanego jest zdolna do podtrzymywania wyładowania włącza się odpływ gazu roboczego, a wyładowanie jonowe podtrzymuje się wyłącznie jonami materiału rozpylanego, przy czym magnetron zasila się impulsami o częstotliwości 60 kHz, pomiędzy którymi występuje przerwa w czasie mniejszym niż czas zaniku plazmy.

W standardowym procesie nanoszenia powłok funkcyjnych metodą magnetronową dochodzi do niekontrolowanej zmiany proporcji poszczególnych pierwiastków tworzących powłokę funkcyjną, o kilka, a nawet o kilkadziesiąt procent w stosunku do żądanych wartości. Wynika to z faktu iż część metali stosowanych przy nanoszeniu na podłoża metodą magnetronową wykazuje niską prężność par, część zaś wysoką prężność par. Metale o niskiej prężności par – takie jak chrom, nikiel, wolfram, kobalt, krzem, miedź, tytan, gal – określane są jako metale stabilne, w przeciwieństwie do metali o wysokiej prężności par – takich jak mangan, cyna, cynk, węgiel i inne. Metale stabilne mogą być łączone w pojedynczej katodzie gdyż nie zachodzi tu ryzyko ich niekontrolowanego mieszania w procesie magnetronowego nanoszenia powłok. W przypadku zaś zastosowania w pojedynczej katodzie metali o wysokiej prężności par, lub mieszaniny metali stabilnych i metali o wysokiej prężności par, dochodzi do zmiany składu uzyskanej powłoki. Sposób według wynalazku umożliwia wyeliminowanie powyższego niekorzystnego zjawiska.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu nanoszenia metodą magnetronową na podłoża powłok funkcyjnych o właściwym, przewidywalnym i oczekiwanym składzie chemicznym bez konieczności wykonywania wielu prób z katodami o różnym procentowo składzie.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że w procesie nanoszenia powłok na podłoża plazma magnetronową, poprzez odpowiednią regulację zasilaczy poszczególnych katod, dozjuje odpowiednio i miesza pierwiastki metali z katod, uzyskując skład powłoki zgodny z oczekiwaniem. W procesie tym zastępuje się stosowanie jednej katody wieloimiennej (np. dwustopowa katoda 50% miedzi + 50% cynku) wykonaniem i stosowaniem dwóch katod jednoimiennych (w tym przykładzie katody 100% miedzi i drugiej katody 100% cynku) lub katod mieszanych (jednoimiennych i wieloi-

miennych, ale każda składająca się z metali o podobnej prężności par). Istotne jest, iż proces mieszania dwóch pierwiastków nie odbywa się na etapie przygotowywania katody, lecz przebiega bezpośrednio w plazmie magnetronu.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanieżądanego składu nanoszonej powłoki poprzez kontrolę nastawienia parametrów prądowych, atmosfery procesowej w próżni magnetronu.

Powłoki otrzymane sposobem według wynalazku wytwarzane są bez konieczności czasochłonnego i kosztownego wykonywania wielu prób z użyciem wielu katod, których celem jest określenie odpowiedniego składu chemicznego katod wieloimiennych, co jest zjawiskiem powszechnym w znanych obecnie rozwiązaniach. Powłoki z określonym wagowo składem pierwiastkowym, według wynalazku, są uzyskiwane w sposób precyzyjny, powtarzalny przy zdecydowanie niższych kosztach.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania, nieograniczających zakresu wynalazku, a także na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia schematycznie zespół magnetronowy według wynalazku.

Oznaczenia na rysunku dotyczą: 1 – katoda A, 2 – katoda B, 3 – zasilacz magnetronu, 4 – podłoże, 5 – system planetarny obrotowy.

Poniżej podano definicje niektórych pojęć użytych w niniejszym opisie patentowym, a mianowicie:

- podłoże – oznacza gładką płytę lub obiekt 3D z twardego sztywnego materiału, zwłaszcza ze szkła, materiału ceramicznego, metalicznego lub z tworzywa;
- powłoka funkcyjna – oznacza powłokę biobójczą;
- katoda – oznacza źródło pierwiastków metalicznych typu Ti, Cu, Ni, Zn, Fe, Nb, Mn, Al i Sn, które są z niej wybijane przez gaz nośny będący argonem a przechodząc przez atmosferę tlenu dają na powierzchni podłoża powłoki pierwiastków jedno lub wieloimiennych stopów;
- target – inaczej katoda, w postaci mono lub wielostopowej;

Przykład 1

W magnetronie umieszczono „katodę A”, która zawiera 100% Cu (miedź) o niskiej prężności par, oraz „katodę B” która zawiera 100% Zn (cynk) o wysokiej prężności par. Regulując niezależnie mocą tych dwóch katod od 100 W do 10 KW oraz wartością dozowania gazów roboczych od 150 cm³/min do 900 cm³/min przy próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej do wartości roboczej na poziomie od 10⁻³ Pa do 10⁻¹ Pa przy posuwie podłoża 1–3 m/min, uzyskano w plazmie praktycznie homogeniczny stop dwóch metali w założonej wcześniej proporcji. Przy czym, w trakcie kolejnych prób zapamiętywane są dane prądowe, których charakterystykę płynnie zmienia się w czasie jednego przesuwu podłoża (przykładowo w cyklach co 5 sec). Po zakończeniu prób dokonuje się pomiaru powłok wykonanych w każdym cyklu. Jeżeli dany cykl wykazuje właściwą, oczekiwaną proporcję pierwiastków, do pamięci wprowadzane są dane procesowe tego cyklu, które zawsze w kolejnych próbach będą dawały te same rezultaty i powtarzalność procesową. Charakterystyka prądowa procesu jest od tej pory gwarantem bardzo stabilnej i powtarzalnej powłoki. W tym przykładzie osiągnięto powłokę o grubości 20 nm i oczekiwanym składzie 80% Cu, 20% Zn. Po przeprowadzeniu 20 prób powtarzanych przez 14 dni powłoka była stabilna. Tym sposobem można wykonać wiele prób dla powłok o różnym składzie procentowym pierwiastków, zastępując w ten sposób kosztowny i czasochłonny proces wytwarzania katod o różnych składach procentowych, oraz ich montażu i demontażu do każdej kolejnej próby nakładania powłok.

Przykład 2

W magnetronie umieszczono „katodę A”, która zawiera 60% Cu (miedź) i 15% Ti (tytan), oba pierwiastki o niskiej prężności par, oraz „katodę B” która zawiera 100% Sn (cyna), o wysokiej prężności par. Ustawiono stałe prądy zasilacza „katody A” na poziomie 10 KW oraz wartości dozowania gazów 900 cm³/min przy próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w wartość roboczą na poziomie 10⁻² Pa przy przesuwie podłoża 1 m/min, jednocześnie regulowano tylko prądami zasilacza „katody B”. Tym sposobem uzyskano proporcje odpowiadające założonym wartościom 60% Cu, 15% Ti, 25% Sn. Analiza tych powłok przeprowadzona w czasie wykazała ich wysoką powtarzalność.

Przykład 3

W magnetronie umieszczono „katodę A”, która zawiera trzystopową katodę pierwiastków o niskiej prężności par 80% Cu (miedź) 10% Ni (nikiel) oraz 5% Fe (żelazo), oraz „katodę B” która zawiera 100% Mn (mangan) o wysokiej prężności par. Ustawiono stałe prądy zasilacza stopowego „katody A” na poziomie 10 KW oraz wartości dozowania gazów 900 cm³/min przy próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w wartość roboczą na poziomie 10⁻² Pa przy przesuwie podłoża 2 m/min, jednocześnie

regulowano prądami wyłącznie zasilacza „katody B”. Oczekiwany, powtarzalny skład powłoki tj. 80% Cu, 10% Ni, 5% Fe, 5% Mn uzyskano przy danych prądowych 8 KW, wartości dozowania gazów roboczych 700 cm³/min, próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przy posuwie podłoża 2 m/min.

Przykład 4

W magnetronie umieszczono „katodę A”, która zawiera dwustopową katodę pierwiastków o niskiej prężności par 80% Cu (miedź) 15% Ti (tytan) oraz „katodę B” jednostopową, która zawiera 100% Sn o wysokiej prężności par. Ustawiono stałe prądy zasilacza stopowego „katody A” na poziomie 10 KW oraz wartości dozowania gazów 900 cm³/min przy próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w wartość roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przesuwie podłoża 2 m/min, jednocześnie regulowano prądami wyłącznie zasilacza „katody B”. Oczekiwany i powtarzalny skład powłoki tj. 80% Cu, 15% Ti, 5% Sn uzyskano przy danych prądowych 6 KW, wartości dozowania gazów roboczych 350 cm³/min, próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącą w roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przy posuwie podłoża 2 m/min.

Przykład 5

W magnetronie umieszczono „katodę A”, która zawiera trzystopową katodę pierwiastków o niskiej prężności par 60% Cu, 10% Ni, 10% Fe oraz „katodę B” która zawiera 100% Mn o wysokiej prężności par. Ustawiono stałe prądy zasilacza stopowego „katody A” na poziomie 10 KW oraz wartości dozowania gazów 900 cm³/min przy próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w wartość roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przesuwie podłoża 2 m/min, jednocześnie regulowano prądami wyłącznie zasilacza „katody B”. Oczekiwany i powtarzalny skład powłoki tj. 60% Cu, 10% Ni, 10% Fe, 20% Mn, uzyskano przy danych prądowych 10 KW, wartości dozowania gazów roboczych 600 cm³/min, próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przy posuwie podłoża 2 m/min.

Przykład 6

W magnetronie umieszczono „katodę A”, która zawiera trzystopową katodę pierwiastków o niskiej prężności par 60% Cu, 20% Ni, 10% Fe oraz „katodę B” która zawiera 100% Mn o wysokiej prężności par. Ustawiono stałe prądy zasilacza stopowego „katody A” na poziomie 10 KW oraz wartości dozowania gazów 900 cm³/min przy próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w wartość roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przesuwie podłoża 2 m/min, jednocześnie regulowano prądami wyłącznie zasilacza „katody B”. Oczekiwany i powtarzalny skład powłoki tj. 60% Cu, 20% Ni, 10% Fe 10% Mn, uzyskano przy danych prądowych 9 KW, wartości dozowania gazów roboczych 800 cm³/min, próżni początkowej 10⁻⁵ Pa przechodzącej w roboczą na poziomie 10⁻² Pa oraz przy posuwie podłoża 2 m/min.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nanoszenia metodą magnetronową na podłoża powłok tlenkowych, polegający na tym, że w urządzeniu magnetronowym, na systemie planetarnym obrotowym (5) umieszcza się podłoże (4) przeznaczone do napyłania odpowiednią powłoką, po czym włącza się zasilacz (3) i sterownik tego urządzenia, a za pomocą dysz rurowych do komory próżniowej doprowadza się gaz nośny typu argon oraz gaz reaktywny typu tlen lub acetylen, bądź też gaz nośno-reaktywny typu tlen, jednocześnie w komorze próżniowej tego urządzenia wytwarza się próżnię, **znamienny tym**, że w urządzeniu magnetronowym umieszczone są dwie katody, katoda A (1) oraz katoda B (2), których moc reguluje się niezależnie, od 100 W do 10 KW, dozuje się gazy robocze od 150 cm³/min do 900 cm³/min, próżnia początkowa w komorze próżniowej tego urządzenia wynosi 10⁻⁵ i przechodzi do wartości roboczej wynoszącej od 10⁻³ do 10⁻¹, a dozowanie i mieszanie pierwiastków metali z katody A (1) oraz katody B (2) odbywa się w plazmie magnetronu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katodę A (1) oraz katodę B (2) stosuje katody jednoimienne lub katody mieszane, jednoimienne i wieloimienne, przy czym każda składa się z metali o podobnej prężności par.
3. Powłoki tlenkowe na podłożach (4), **znamiennie tym**, że stanowią powłoki z określonym wagowo składem pierwiastkowym otrzymane poprzez ich nanoszenie sposobem zdefiniowanym w zastrz. 1.

Rysunek

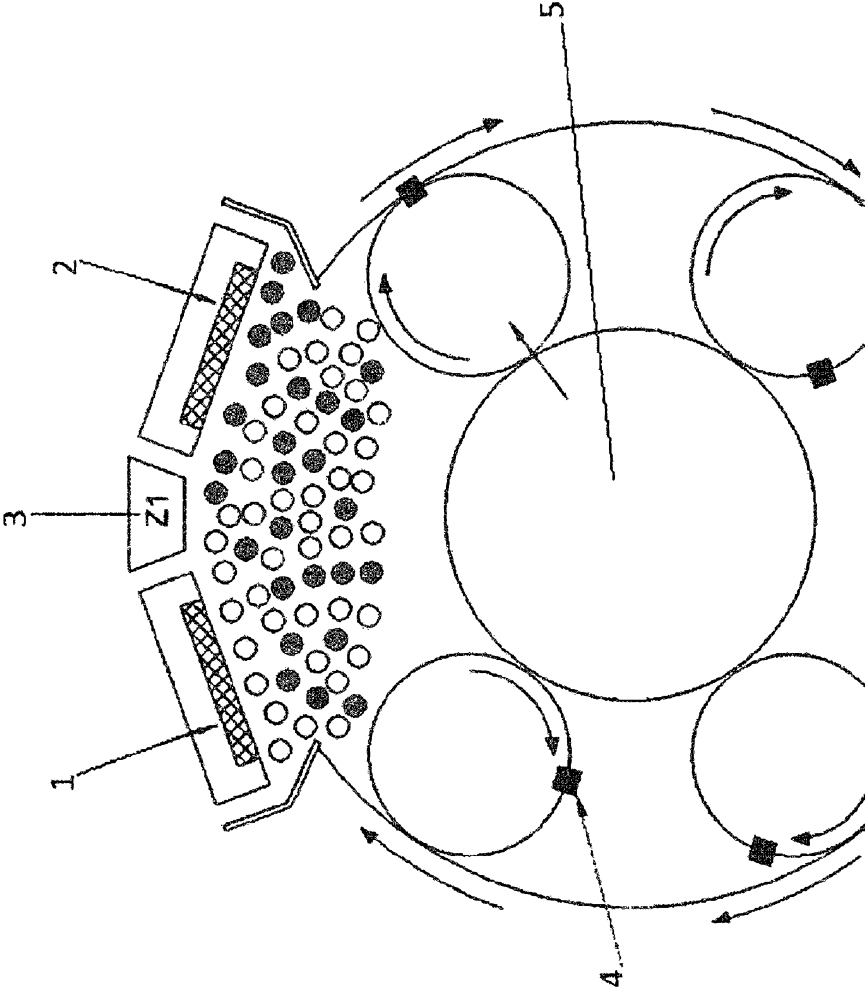


Fig. 1