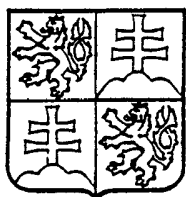


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00677-92

(13) A3

5(51) H 05 H 1/00

(22) 06.03.92

(32) 07.03.91

(31) 91/665694

(33) US

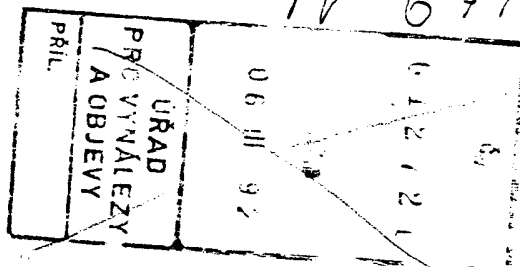
(40) 16.09.92

(71) Minnesota Mining and Manufacturing Company, Saint Paul, Minnesota, US

(72) Yu Edward C., St. Paul, Minnesota, US
Bohlke Susan N., St. Paul, Minnesota, US
Ouderkirk Andrew J., St. Paul, Minnesota, US

(54) Způsob výroby vzorovaných kovových povrchů

(57) Způsob přípravy vzorů prvního materiálu nad povrchem, který zahrnuje tvorbu vrstvy prvního materiálu na povrchu materiálu druhého, který se od prvního liší, dále nanášení vzoru z materiálu absorbujícího energii mezi vrstvou prvního materiálu a zdroj pulsních iontů nebo plazmy, projekci pulsu iontů nebo plazmy proti vrstvě prvního materiálu, přičemž dojde k ablací prvního materiálu na plochách bez vzoru a druhý materiál není při tomto zpracování ablatován. Prvním materiálem je obvykle kov, druhým může být organický polymer. Uvedeným postupem lze na materiálu vytvořit vzory jak ozdobné, tak funkční (např. spoje).



Způsob výroby vzorovaných kovových povrchů

Oblast vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby vzorovaných kovových povrchů pomocí urychlovaných paprsků.

Dosavadní stav techniky

Myšlenka urychlovače velkých kovových předmětů, který se často označuje jako elektromagnetický vrhač /EML/ byla předvedena koncem 18.století, kde využívala repulze mezi dvěma proudovými smyčkami. Tento typ vrhače se dodnes využívá k demonstraci repulzního jevu v základní fyzice. Použití těchto EML vrhačů jako zbraní bylo předvedeno na přelomu století, kde tyto obsahovaly vícecívkové solenoidní urychlovače a lamelové železné projektily. Mnoho pokusů použít velké pevné projektily, využívající této metody, selhalo vzhledem k potížím při generaci a převodu velkých množství vyžadované energie.

Další známou kategorií použití EML k urychlování projektilů je kolejnicový transport /"railgun"/. Toto zařízení se skládá ze dvou paralelních vodících kolejnic s pohyblivým vodičem. Projektil se umístí kolmo ke kolejnicím a do kontaktu s nimi. Proud, procházející z jedné kolejnice přes pohyblivý vodič do druhé kolejnice generuje magnetické pole, které působí na pohyblivý vodič tlakem a urychluje ho podél kolejnic.

Toto zařízení vyžaduje vysoké proudové hodnoty a trpí problémy, spojenými s pohyblivým vodičem, jelikož kontakt kov na kov není bezpečný a vede ke značnému opalování. Další vývoj dráhového transportu vedl k použití

plasmy. Ta nahradila pohyblivý kovový kontakt a hnaný projektil. Moderní výzkum probíhá hlavně v této oblasti.

Relativně současným zdokonalením v této oblasti je koaxiální plasmový náboj. Koaxiální elektrody, využívající vysokých energií kapacitních vybití, existují již od šedesátých let dvacátého století. Tato zařízení pracují v redukované atmosféře za použití předem plněného statického plynu nebo "přifukovaného" plynu jako zdroje materiálu pro generaci plásmatu. Energie ve formě například kapacitního pole, přivedená na elektrody způsobí štěpení plynu a vytváří vysoce ionizovanou plasmu, která je urychlována směrem dolů následkem Lorentzových sil. Tyto elektromagnetické urychlovače plasmy byly intenzívně vyvíjeny v šedesátých letech tohoto století hlavně pro dvě aplikace: propulsi a jadernou syntézu. Cílem této práce bylo účinně vyrobit pulsní plasmu o vysoké rychlosti. Plněné plynové systémy vedou k ohnisku plasmy o vysoké hustotě, která je vhodná pro jaderné aplikace. Přifukované plynové systémy poskytují směrovaná dávky plasmy a jsou vhodné pro aplikaci v oblasti raketových motorů. Vývoj v těchto oblastech pokračoval pro další aplikace převodů vysokých energií a jako zdroj X-paprsků, iontů a elektronů.

A. Feugeas a spol., "Nitrogen Implantation of AISI 304 Stainless Steel with a Coaxial Plasma Gun", J. Appl. Phys. 64, /5/, září, 1988, str. 2648, popsali takové koaxiální plasmové dělo pro použití k implantaci iontů a ukázali, že vzniklá implantovaná nerezová ocel má lepší odolnost vůči opotřebení než ocel nezpracovaná.

M. Sokolowski, "Deposition of Wurtzite Type Boron Nitride Layers by Reactive Pulse Plasma Crystallization," J. Crystal Growth, 46, 1979, str. 136, popisuje vědeckou studii použití koaxiálního generátoru plasmy, ke krystalizaci

tenkých vrstev nitridu kovu.

Iontová implantace se používá již delší dobu k modifikaci vlastností povrchu různých materiálů jako kovů, polymerů a potahů. Bylo publikováno použití směrovaných energetických iontových svazků ke zlepšení adheze, ke tvorbě textury, zvýšení odolnosti vůči opotřebení nebo poškrábání, zvýšení vodivosti polymerů a zvýšení optické propustnosti. Iontová implantace nebyla dosud použita pro zlepšení adheze tajících podkladových semikrystalických polymerů. Iontová implantace zesiluje nebo degraduje polymer bez tavení.

Další postupy modifikací povrchů jsou dobře známé. Například E-paprsky, zpracování koronou a plasmou, byly použity ke zvýšení adheze potahů na povrchích, leptacích látek a k chemickým změnám povrchu. Tyto postupy stejně jako iontová implantace jsou buď kontinuálními postupy nebo postupy s dlouhou délkou pulsů a z jejich nízkého toku energie vyplývá nízký stupeň převodu tepla a jako takové nejsou vhodné pro modifikace povrchu uvedené v příkladech postupu podle vynálezu. Většina těchto zpracování ovlivňuje ve značném rozsahu povrchy polymerů a jakákoliv termická modifikace, která probíhá, ovlivňuje celý polymer a ne pouze jeho povrch. Postup podle tohoto vynálezu má vůči těmto dřívějším způsobům modifikací povrchů výhodu v krátké délce pulsu, vysokém toku a vysoké intenzitě umožňující zpracování tenkého povrchu materiálu a tak neovlivňuje fyzikální anebo chemické vlastnosti celého materiálu.

US patent č. 4822451 /Ouderkirk a spol./ uvádí způsob povrchové modifikace semikrystalických polymerů, kde

uvedené polymery mohou mít předem stanovenou část povrchu v kvazi amorfní formě, ozařováním pulsy o vysoké energii jako například excimer laserem. Tento postup v podstatě používá přenos energie sám o sobě /nejvíce částic hmoty je v záření e-paprsků/.

"Comparative Status of Pulsed Ion Implantation", J. Gyulai a I. Krafcsik, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B37/38 /1989, str. 275-279 popisuje experimentální výzkum účinků pulsovaných iontů na příměsi a žíhání materiálů. Cílenými materiály pro pulsované ionty byly kovy, keramika a organické materiály. Obecně bylo použito nejméně jednoho tisíce pulsů a ve studii se použilo především iontů boru. Práce se zabývala především povrchy kovovými a polovodivými i když obecně popisuje i povrchy z organických materiálů.

Podstata vynálezu

Vynálezem je způsob směřování pulsů plasmy nebo iontů nebo skanovaných paprsků plasmy nebo iontů, obsahujících plasmu vysoké intenzity, vysoký tok iontů a nabí-
tých a neutrálních částic k včlenění do tenké povrchové vrstvy objektu a tak změnit chemii, krystalickou morfolo-
gii, topografii nebo hustotu uvedené povrchové vrstvy, za použití plasmy generované z plynného kapalného nebo pevné-
ho zdroje. Tento způsob povrchové modifikace poskytuje pro-
středky rychlého zahřátí tenké vrstvy povrchu polymeru nebo
tenkého potahu na substrátu a využívá zdrojů pulsních ion-
tů nebo pulsní plasmy. Jeden z těchto zdrojů, dosud nikdy
nepoužitý při tomto typu zpracování, je označován jako
koaxiální plasmové dělo. Dalším aspektem tohoto vynálezu jsou
různé modifikace povrchu získané tímto postupem a způsob
ablace povrchů působením takových pulsů.

Pulsy nebo směrované /např. skanované/ paprsky plasmy nebo iontů o vysoké energii mohou být směrovány na různé povrchy s různými výhodnými účinky. Pulsy lze použít k ablaci nebo leptání různých povrchů nebo ke psaní na povrchy. Pulsy lze použít ke změnění chemických a fyzikálních vlastností povrchů, zvláště organických povrchů a zejména povrchů tvořených syntetickými organickými polymery. Tyto pulsy mohou měnit krystalický stav semikrystalických polymerů a u některých polymerů mohou uskutečnit zesíťování povrchové oblasti polymeru bez přítomnosti zesíťovacích činidel. Vynález bude dále popsán s ohledem na tyto a další účinky popsaných metod projekce pulsů.

Specifická, ~~tenká~~, quasi-amorfní povrchová vrstva na semikrystalickém polymeru byla popsána v US patentu č. 4879176 /Ouderkirk a sp./ a způsob vytváření takového povrchu byl popsán v US patentu č. 4822451 /Ouderkirk a spol./. Tato quasi-amorfní povrchová vrstva se vytváří ozáření o dostatečné intenzitě a hustotě energie po velmi krátkou dobu, které způsobí rychlé zahřátí pouze povrchové vrstvy polymeru. Postup podle uvedeného vynálezu neuvádí nebo nenavrhuje použití současného převodu hmoty a převodu energie v ovlivnění tvorby quasi-amorfních zon nebo ploch.

Tímto vynálezem je způsob zpracování nebo přeměny povrchů a /na vhodných semikrystalických površích/ výroby podobných quasi-amorfních povrchových vrstev a také výroby dalších modifikací povrchů polymerů, rovněž jako potahových materiálů různých substrátů. Postup, využívá zařízení, směřující plasmu nebo ionty, zvláště výhodné je koaxiální plasmové dělo /např. kolejnicové dělo/, jako zdroj urychlené plasmu generované z plynného, kapalného nebo pevného zdroje.

Postup podle tohoto vynálezu, při správném řízení, lze

použít k leptání polymerů /nebo materiálů na povrchu polymerů/, tavení povrchu polymerů, tvorbě výše uvedených quasi-amorfních povrchů na polymerech, zesítnění povrchu určitých polymerů /např. zejména polyethylentereftalátu a fluorenového polyesteru/, doplnění nebo modifikování chemických vlastností na a při povrchu polymerů, zlepšení adheze polymerů k povrchu a leptání aplikovaných potahů nebo vrstvy od povrchu polymerů. Postup lze také použít k sintrování organických disperzních potahů, krystalizaci anorganických potahů a žíhání anorganických potahů na různých substrátech. Postup vyžaduje projekci plasmy, mající molekulovou hmotnost nejméně 1 /např. 4/ na zamýšlený povrch.

Zdroj energie musí splňovat dvě nutné podmínky, aby umožnil zpracování podle vynálezu. Vyžaduje se jak vysoká intenzita /vysoká energie na jednotku plochy/, tak vysoká hustota energie. Tyto požadavky zajišťují, že podstatné množství tepla, generovaného ve velmi tenkém zpracovávaném povrchu během velmi krátké doby zůstává v povrchu během krátkých přídavek postupu, často označovaných jako pulsy. Účinkem těchto požadavků je koncentrovat energii do povrchové vrstvy. Termická difuze z tenké zpracované vrstvy do celého materiálu snižuje koncentraci energie a činí tak postup méně účinný. Proto se požaduje, aby jen malý podíl tepla byl rozptýlen do ostatního materiálu během zpracování. Čím více tepla se převede do ostatního materiálu během zpracování povrchu, tím je postup méně účinný, až při převodu velkého podílu tepla do okolního materiálu postup již nepůsobí. Z důvodů tohoto požadavku většina nepulsních zdrojů energie nebo zdrojů o dlouhé délce pulsu jako zpracování plamenem, málo ~~moderující~~ intenzitu iontové implantace konvenční UV záření, zařízení pro zpracování koronou, napařovací zařízení a zařízení pro nanášení z páry a podobná zařízení, nebudou pracovat.

Pulsy iontů nebo pulsy o vysoké energii lze získat buď magnetickými nebo elektrostatickými urychlovači. V rozsahu těchto kategorií lze jako zdroje pro povrchovou termickou modifikaci použít následujících zařízení:

Elektrostatické urychlovače:

- urychlovače iontových paprsků
- magneticky izolované iontové diody

Magnetické urychlovače:

- koaxiální plasmová děla /kolejnicová děla/
- magnetické rázové plasmové generátory.

Urychlovače iontových paprsků

Urychlovače iontových paprsků se skládají ze zdroje iontové plasmy, elektrostaticky urychlujících mřížek a desek a optiky pro fokusaci a skanování paprsků. Elektrostatické urychlovače se běžně užívají k výrobě iontových paprsků o nízké nebo mírné intenzitě a proto nejsou běžně vhodné pro termickou modifikaci povrchu. Normální aplikace iontových paprsků zahrnují procesy s lineární intenzitou, jako je implantace iontů a přidávání příměsí, a zpracování o mírné intenzitě jako žíhání. Intenzitu iontových paprsků lze zvýšit fokusací a "svazkováním iontů". Tato technologie se vyvíjí pro jadernou syntézu. Předpokládá se, že paprsky o vysoké intenzitě nebyly dosud veřejně použity v oblastech techniky, popsanych v tomto vynálezu.

Iontové paprsky o vysoké intenzitě pulzů nebo rychle skanované, lze použít pro amorfizaci, demetalizaci a ablativní leptání. Pro amorfizaci 1 mikrometru semikrystalického polymeru je zapotřebí nejméně 10000 W/cm^2 . Ablativní leptání potahů a polymerů vyžaduje asi desetinásobnou hustotu energie /např. $> 15^5 \text{ W/cm}^2$ /. Iontové paprsky o vysoké inten-

zitě lze použít pro nemaskované zobrazení polymerů a potahů na polymerech za podmínek popsaných v tomto vynálezu.

Magneticky izolované iontové diody

Jsou to dobře známá zařízení pro výrobu iontových paprsků o době trvání 50-1000 ns a iontové energií 50-500 000 KeV. Jde o pravděpodobně nejlepší alternativní zařízení vzhledem ke koaxiálnímu plasmovému dělu.

Iontová dioda je dvuelektrodové zařízení, skládající se z desky a mřížky. Plasma se tvoří v prostoru mezi elektrodami a ionty se odpačerpávají a urychlují vysokonapětovým pozitivním pulsem, který se aplikuje na mřížku. Magnetické pole se aplikuje v blízkosti desky k zachycení elektronů a zvýšení relativního množství energie předané iontům.

Předcházející stav v oboru použití iontových diod u ablativního potahování /cf. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, "Comparative Status of Methods of Pulsed Ion Implantation," J.Gyulai a I.Krafcsik, 837/38 /1989/ str. 275-79/. V oboru nebyly zjištěny údaje, týkající se použití iontových diod u polymerních filmů nebo potahů na polymerních filmech.

Elektromagneticky buzené rázové trubice

Tato kategorie zahrnuje koaxiální plasmová děla, kolektoricová děla a mnoho různých zařízení, obvykle používaných pro generaci plasmy rázovými vlnami. Tento budící mechanismus ve všech těchto zařízeních je založen na vzájemné repulsi mezi magnetickým polem generovaným procházejícím elektrickým proudem mezi elektrodami a plasmou.

Tato zařízení, která mohou být použita pro postup podle

vynálezu, jsou obecně známá jako "T" trubice, konické rázové trubice a magneticky buzená plošně vybíjená zařízení. Podobně jako koaxiální plasmové dělo, tyto urychlovače udílí plasmě velmi vysokou rychlost.

Mechanismus použití těchto zařízení je stejný jako při postupu s koaxiálním plasmovým dělem podle vynálezu.

Koaxiální plasmové dělo

Koaxiální plasmové dělo a kolejnicová děla jsou dobře známy z literatury jako:

Methods of Experimental Physics, sv.9-část A, 1970, Academic Press

-popisy elektromagneticky buzených rázových trubic.

"Nitrogen Implantation of AISI 304 Stainless Steel with a Coaxial Plasma Gun", J.N.Feugeas a spol., J.Appl. Phys., sv.64/5/, 1.září 1988, str. 2648-2651 -

demonstrace implantace iontů ke zlepšení tvrdosti oceli.

"Deposition of Wurtzite Type BN Layers by Reactive Pulse Plasma Crystallization," M.Sokolowski, J.of Crystal Growth, sv.46 /1979/, str. 136-138-

jeden ze skupiny článků, zabývajících se tvorbou krystalických tekutých filmů diamantu, BN a Al_2O_3 na substrátech, používajících elektrod buď jako zdroje chemické plynné fáze nebo modifikujících tenký film na substrátech.

Iontové diody

"Comparative Status of Pulsed Ion Implantation", /J. Gyulai a spol., supra/

-článek popisuje implantaci iontů, žíhání polovodiče a přidávání přísad, vytvrzování organických rezistů a výrobu vodivých polymerů. Postupy, zahrnuté pro vytvrzování rezistů a zvyšování vodivosti nejsou podrobněji vysvětleny. Nejbližší oblast k tomuto vynálezu, vytvrzování rezistů, vyžaduje několika set pulsů a proto zahrnuje mnohem odlišnější podmínky než používá postup podle vynálezu pro zesíťení.

"Preparation and Characteristics of ZnS Thin Films by Intense Pulsed Ion Beam," Y. Shimotori a spol., J. Appl. Phys. Vol. 63 /3/, 1. únor 1988, str. 968-970

-demonstruje tvorbu ablativního usazování povlaků ZNS filmů ablací ZnS terče pulsními ionty. Tento postup dosud nebyl proveden pomocí koaxiálního děla. Tvorba povlaku koaxiálním dělem by měla být rychlejší a méně nákladná.

Koaxiální plasmové dělo je přístrojem volby v postupu podle vynálezu, které je schopno tvorby pulsů malé šířky, vysoké intenzity, vysoké hustoty, což vyžaduje postup podle vynálezu. Účinná šířka pulsu plasmy by měla být v rozmezí od 10 nanosekund do buď 1 milisekundy nebo 100 mikrosekund k zajištění rychlé tepelné excitace ovlivnění povrchové vrstvy. Účinnost postupu lze zvýšit předzahřátím povrchu, který je určen ke zpracování. Intenzita plasmového zdroje by měla být nad 1000 wattů/cm^2 nebo lépe nad $100000 \text{ wattů/cm}^2$. Hustota energie plasmy musí být v rozmezí 1 mJ/cm^2 až 1000 J/cm^2 , přičemž spodní hustoty energií je možno docílit zvýšením vzdálenosti mezi dělem a materiálem určeným ke zpracování nebo snížením vybíjecí energie děla.

"Účinný puls" lze generovat skanováním fokusovaného paprsku. Řízením doby setrvání paprsku na daném povrchu může být jeho účinek stejný jako pulsu v rozmezí požadovaném ve vynálezu. Opakované účinné pulsy lze generovat na plochu opakovaným skanováním této plochy. Pro mnoho zpracování je dostatečné 1 až 5 účinných pulsů, 1 až 10 nebo 1 až 20 účinných pulsů může být potřebných pro další zpracování a pro ablací může být zapotřebí 1 až 500 nebo dokonce 1 až 1000 účinných pulsů.

Koaxiální plasmové přífukovací dělo, výhodné provedení podle vynálezu, je konvenční v elektrickém i mechanickém provedení a je podobné zařízení popsanému v práci A. Feugease a spol., "Nitrogen Implantation of AISI 304 Stainless Steel with a Coaxial Plasma Gun," J. Appl. Phys. 64, /5/, září 1988, str. 2648. Energie tohoto děla zajišťuje pole tří paralelně spojených kondenzátorů 33 μ F, 10 kV, 20 nH. Tyto kondenzátory jsou připojeny k zadní části zařízení pomocí paralelní deskové přípojky. Dělo samo je tvořeno měděnou tyčí o průměru 2,5 cm, umístěnou do středu měděné trubice 5,1 cm o síle stěny 0,159 cm. Tyto dvě elektrody mají stejnou délku 15,24 cm. Dělo působí současně jako zdroj spínání vysokého napětí a urychlovač. Proces je zahájen impulsem plynu z elektricky poháněného injektoru zdroje. Plyn je uváděn při zpětném tlaku na ventil mezi 14 a 210 kPa a ventil je nastaven na šířku pulsu mezi 0,2 a 10 mS. Delší šířka pulsu je zapotřebí k zahájení výboje při nižší napětích kondenzátoru. Dělo pracuje při základním tlaku menším než 1 mTorr, obvykle $2 \cdot 10^{-4}$ torr. Obecně pulsní zařízení pracuje při méně než 0,08 MPa, méně než 0,04 MPa a často méně než 0,005 MPa. Puls plynu je radiálně distribuován pomocí PTFE disku za přírubou, nesoucí vnější elektrodu, plní jiskřiště mezi dvěma elektrodami v zadní části zařízení a počíná vybíjet kondenzátor. Proud je veden z kondenzátoru přes elektrody a plasmu a plasma je elektromagneticky urychlována směrem dolu válcem, tvořeným koaxiálními elektrodami. Při nominální délce trvání 1 mikrosekundy, vychází energie 500-1000 J z děla rychlostí asi 100000 m/s, rozšiřuje se do kužele o úhlu asi 30° s rozdělením energie blízkým Gausově radiální křivce a dopadá na povrch určený ke zpracování. Plasma přenáší energii na povrch, rychle zvyšuje jeho povrchovou teplotu a podněcuje řadu účinků v závislosti na její intenzitě a hustotě energie. Tato plasma může pocházet z pevného, kapalného nebo

plynného materiálu a může být buď inertní nebo chemicky reaktivní v závislosti na látce, použité k zahájení plasmového výboje, jak je popsáno výše. Když urychlená plasma dopadá na materiál, povrch tohoto materiálu současně docílí vysokých teplot $> 10000 \text{ K}$ a tlaků $> 1 \text{ MPa}$ na několik mikrosekund. Tento proces skýtá specifické strukturální a nebo chemické změny vystaveného povrchu.

Normální aplikace koaxiálního plasmového děla pro postupy popsané v tomto vynálezu vyžadují provedení ve vakuu při tlaku menším než $133 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$. Jestliže kondenzátor je elektronicky spínán nebo spouštěn, tak lze použít tlaky až $0,08 \text{ MPa}$.

Použití koaxiálního plasmového děla ke zpracování povrchu polymerů může poskytovat různé účinky v závislosti na parametrech provedení jako je konkrétní polymer určený ke zpracování, energie, dopadající plasy, chemická reaktivita plasy a další fyzikální nebo chemické podmínky. Volba podmínek umožňuje řídit zpracování podle požadavků. Například polymerové povrchy lze odleptat, selektivně přes masku, za použití relativně vysokých množství energie v plasmovém pulsu. Menší množství energie roztaví tenkou povrchovou vrstvu a způsobí tekutost polymeru. Ještě menší množství energie vytvoří quasi-amorfní tenkou vrstvu. Různé podmínky mohou vyvolat zesítnění určitých polymerních povrchů nebo doplnit chemické složení povrchu.

Leptání polymeru je vhodné pro různé aplikace, zahrnující výrobu vícevrstevných deskových obvodů, zobrazování, tvarování filmů citlivých na světlo a pro základní polymerové potahy. U těchto aplikací je výhodná technologie suchého leptání, jelikož je schopná výroby struktur o vysokém poměru stran a rozlišení a z několika hledisek životního prostředí vůči mokřým chemickým leptacím technikám. Kromě

toho mokré chemické postupy používají specifických chemických postupů pro různé polymery. Suché leptací postupy jsou mnohem méně citlivé na chemické vlastnosti polymerů a stejný postup lze použít na širokou skupinu polymerů. V minulosti byla největším omezením suchého leptání rychlost postupu, zvláště bylo-li nutné odleptat velké objemy polymeru. Tento vynález splňuje požadavky, které vyžaduje mnoho průmyslových leptacích postupů, tj. jak schopnost suchého leptání tak vysokou rychlost postupu. Snadno je možné docílit jasné zobrazení s rozlišením menším než 10^{-4} m /čára o tloušťce menší než 10^{-4} m/.

Bylo zjištěno, že rychlé termické zpracování podle vynálezu zlepšuje adhezi potahů semikrystalických polymerů dvěma mechanismy. Jednak tím, že eliminuje krystalinitu a tak umožňuje difuzi potahu do povrchu. Tento efekt je podstatný u polymerů, obsahujících jen 5 % krystalů. Druhý mechanismus se předpokládá u orientovaných, vysoce krystalických polymerů jako je poly(ethylenetereftalát) /PET/ a biaxiálně orientovaný polypropylen /BOPP/. Adheze je v těchto případech vyšší, jelikož amorfní povrch se dotýká lépe než orientovaný, semikrystalický polymer. Zvýšený odpor vůči lomivosti amorfního polymeru může zvýšit adhezi potahu 5 až 20ti násobně. Dva důležité rysy druhého mechanismu jsou: 1/ semikrystalický polymer lze amorfizovat před nebo po aplikaci potahu a 2/ na rozdíl od většiny povrchových modifikací pro zlepšení adheze, je druhý mechanismus částečně reverzibilní termickým zpracováním.

Postup podle vynálezu lze také použít k odleptání aplikovaných potahů, je-li to žádoucí, selektivně. Takto lze odleptat kovové potahy na polymerech za použití kontaktní nebo nekontaktní masky, za tvorby požadovaných vzorů nebo nápisů.

Urychlující koaxiální plasmové dělo lze také použít ke zpracování různých potahů na jakýchkoliv substrátech. Při výběru správných parametrů zpracování je možné sintrovat organické disperzní potahy, krystalizovat anorganické potahy nebo žíhat anorganické potahy na substrátech z polymerů, kovů, anorganických látek nebo keramiky.

Postup podle vynálezu je tak všestranným, užitečným prostředkem pro modifikace povrchů. Vzhledem ke krátkosti pulsu, vysoké intenzitě a vysokým tokovým vlastnostem dopadající plasmy, je teplo dodáváno na povrchovou vrstvu rychleji než probíhá tepelná difuze do nitra polymeru, které tak zůstává neovlivněno.

Je málo postupů vhodných pro použití postupu podle vynálezu. Jeden z nejvhodnějších zahrnuje tvorbu vzorovaných zobrazení z kovu na polymeru /nebo na jiných površích/. Vzorovaná zobrazení mohou být pro dekorační účel nebo pro funkční účel /např. soustava spojů/. Jeden z postupů zahrnuje použití pulsů iontů nebo plasmy pro zobrazení podle vzoru na povrchu, obsahujícím nosnou vrstvu, na které je nanесena horní vrstva kovu nebo anorganického oxidu. Na vrchní vrstvu se pomocí energií absorbuujícího materiálu /např. inkoust, pigmentem plněný polymer, grafit atd./, vyznačí předem daný vzor. Na povrch se působí pulsy iontů nebo plasmy o dostatečné intenzitě k odleptání /ablaci/ kovu nebo anorganického oxidu v místech, kde není přítomen žádný energii absorbuující materiál. Pulsy iontů nebo plasmy by neměly být takové intenzity a trvání, aby došlo k úplnému odleptání jak materiálu, absorbuujícího energii tak pod ním ležícího kovu nebo anorganického oxidu. Zpracovaný povrch může být ve formě filmů, listů, vláken, částic nebo surových výrobků.

Povrch určený k leptání nebo zpracování ablací pomocí pulsů iontů nebo plasmy může zahrnovat mnoho různých materiálů jak organických tak anorganických. Organické materiály mohou být jakékoliv pevné organické látky, jako jsou přírodní nebo syntetické polymerní látky. Z anorganických látek lze použít v postupu podle vynálezu keramické materiály /např. SiO_2 , TiO_2 atd./, sklo, kovy, kompozita, vrstvené materiály /např. polymery potažené kovem, keramiku potaženou polymerem atd./ a podobně.

"Polymery" při použití podle vynálezu mohou zahrnovat jak anorganické tak organické polymery. Organické polymerní materiály zahrnují například polyestery/např. polyethylen-tereftalát/, polyfluoreny, polyimidy, polyamidy, polykarbonáty, polyolefiny, polyepoxidy, polysiloxany, polyethery, polyetherimidy, polysulfony, polyurethany, polyvinylové pryskyřice /např. polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylalkohol/, fluorované a nebo chlorované polymery /jako je polytetrafluorethylen/, polyvinylacetal a jiné filmotvorné polymery, přírodní i syntetické polymery. Anorganické polymery zahrnují takové materiály jako jsou skla a keramika. Polymery, pokud není uvedeno jiné omezení, zahrnují jak organické tak anorganické polymery.

Jestliže substrát /nosná vrstva/ je tvořen semikrystalickým polymerem /nebo polyimidem, který vykazuje určité semikrystalické vlastnosti/, lze vyrobit podobný produkt jiným způsobem. Semikrystalický polymerní substrát /nebo polyimid/ může být potažen vrstvou kovu nebo anorganického oxidu. Tento potah lze provést jakýmkoliv způsobem jako je nanášení v páře, naprašování, potahování v solu atd., kde obecně bude tloušťka potahu činit 1 až 500 nm. Pulsy iontů nebo plasmy jsou směrovány vůči potahové vrstvě /kovu

nebo anorganického oxidu/ v distribuci podle požadovaného vzoru. Energie a doba trvání pulsu musí být takové, aby nedošlo k výrazné ablaci potahu. Výhodné je, aby k ablaci nedošlo vůbec. Nicméně energie a trvání by měly být dostatečné ke tvorbě quasi-amorfního stavu polymeru pod plochami potahu, podrobeného pulsům /viz US patenty č. 4872451, 4868006, 4879176 a 4902378 pro definici kvality quasi-amorfního polymeru/. Tvorba quasi-amorfních ploch pod potahem mění adhezi potahu vzhledem k plochám, které nebyly uvedeny do quasi-amorfního stavu. Tyto slaběji vázané plochy /na které nepůsobily pulsy/ lze selektivně strhnout z nosné vrstvy. Obecně účinek pulsů iontů nebo plasmy na semikrystalické materiály v rozsahu tohoto vynálezu, je zvýšit přilnavost k povrchu.

Tento typ postupu spojený s odtrhováním lze také provést nejprve zaměřením pulsů /iontů nebo plasmy/ na vzorovaný povrch semikrystalického nebo polyamidového materiálu /výhodně ve formě filmu nebo plochého materiálu/. Tím se vytvoří na místech dopadu pulsů u semikrystalických materiálů quasi-amorfní zony a podobný efekt se projeví u polyimidů. Na tento povrch lze pak nanést vrstvu kovu nebo anorganického oxidu /výhodně atomickým nebo molekulárním nanášením jako je nanášení v páře nebo naprašováním/. Opět, nanesený materiál se váže pevněji k plochám ve quasi-amorfním stavu. Tato relativní vazebná pevnost se může měnit od tak malého faktoru jako je 2,0 nebo tak velkého faktoru jako je 12,0 nebo více. Materiál nanesený na nepulsované plochy lze mnohem snadněji oddělit od povrchu /například použitím adhezivní pásky aplikované na potah/. Na povrchu tak zůstane vzor potahu, který odpovídá vzoru distribuce pulsů.

Tyto postupy nechávají zřetelné stopy na konečném vý-

robku, které lze použít k identifikaci všech typů postupů použitých k výrobě finálního výrobku. Jestliže pulsy iontů nebo plasmy byly použity k ablaci ploch potahu /kovu nebo oxidu kovu/ ze semikrystalických nebo polyimidových nosných vrstev, lze quasi-amorfní zony zjistit v oblastech, kde potah byl odstraněn, ale nikoliv v plochách, kde potah zůstal ve vzoru. Tento stav existuje bezprostředně po výrobě výrobku. Jestliže je pak výrobek zahřát nebo žíhán, dojde k přechodu z quasi-amorfního stavu do stavu semikrystalického.

Jestliže je výrobek zpracován vřezovými pulsy na semikrystalický povrch před nebo po aplikaci potahu, s následujícím odstraněním potahu z nepulsovaných oblastí, tyto quasi-amorfní oblasti budou pod potahem ale ne v plochách, kde potah není. Opět tyto quasi-amorfní zony lze převést na semikrystalický materiál zahřátím nebo žíháním.

Obecně, účinky pulsů iontů a plasmy v rozsahu tohoto vynálezu, mohou mít specifické účinky na polyester /např. polyethyltereftalát/ a polyfluorenpolyesterové substráty. Kromě tvorby quasi-amorfních zon, pulsy iontů a plasmy tvoří zesíťené oblasti na povrchu polymeru. Toto zesíťení se může projevit od hloubky menší než 100 nm, obvykle pouze do hloubky 5 až 50 nm, s quasi-amorfními zonami, zasahujícími do hloubky od 100 do 1000 nm. Tato charakterizace povrchové zony polyesterových a polyfluorenpolyesterových materiálů je specifická a může poskytnout zlepšení odolnosti vůči otěru.

Příklady provedení vynálezu

Většina příkladů dokládá použití přifukovaného akcelero-
vaného koaxiálního plasmového děla se stacionárními vzor-
ky. Avšak odborníkům bude zřejmé, že akcelerované plasmové

pulsy mohou být použity ke zpracování materiálu kontinuálních délek průchodem materiálu danou plochou jak je znázorněno v příkladu 62. Akcelerované koaxiální plasmové dělo pracuje v opakovaných pulsech, přičemž zpracováváný vzorek se pohybuje buď postupně nebo kontinuálně v dráze plasmových pulsů. Časový průběh systému se mění tak, že jakákoliv plocha vzorku dostane jeden nebo více pulsů. Rychlosti procesu 130 m/min nebo větší mohou být získány pulsováním plasmy při rychlostech pouze 10 za sekundu. Široké šířky mohou být zpracovány za použití děla větších rozměrů nebo paralelního násobného děla.

Pokud není uvedeno jinak byly ve všech příkladech použity následující zkušební postupy.

Měření síly plasmy: Čelo Gentec ED-550 pyroelektrického kalorimetru bylo maskováno $0,23 \text{ cm}^2$ aperturou použitím žiletek. Měřič síly byl umístěn ve středu dráhy plasmy, 79 cm od předku děla. Energie plasmového urychlovače 100 μF kondenzátoru byla měněna nabíjecím napětím. Výsledky měření jako průměr 10 pulsů byly 0,55, 0,67, 0,78, 0,90 a $1,02 \text{ J/cm}^3$ při napětí kondenzátoru 5, 5,5, 6, 6,5 a 7 kV. Tato kalibrační křivka pak byla použita k výpočtu energie plasmy, která dopadá na zpracováváný povrch.

Tloušťka filmu: měření tloušťky byly provedeny měřidlem Ono Sokki Co.Ltd. /Japonsko/model EG-225.

Příklady leptání polymeru

Příklad 1

0,076 mm silná šablona z nerezové oceli, mající otvory široké 2 až 4 mm, byla umístěna do kontaktu se vzorkem 7 x 17 cm 54 mikrometrů silného štípaného polytetrafluorethylenového filmu /PTFE/. Film byl vystaven přes šablonu 500 pulsům plasmy /0,2 pulsu za sekundu/ při hustotě energie 1,1

$\text{J}/\text{cm}^2/\text{puls}$. 25 ± 4 mikrometry PTFE byly odleptány v otevřených otvorech šablony. Toto dokládá, že PTFE může být odleptán pulsní plasmou za vzniku reliefní struktury.

Příklad 2

Linearity rychlosti leptání jako funkce počtu pulsů plasmy byla měřena pro PTFE. Za použití stejných podmínek plasmy a polymerového filmu, popsanych v příkladu 1, byly tři $7,5 \times 40$ cm sekce filmu vystaveny stoupajícímu počtu pulsů. Hloubka leptání byla měřena při 100, 250 a 500 pulsech a bylo zjištěno, že činí 6, 14 a 27 mikrometrů. Z těchto vyplývá, že rychlost leptání je konstantně 54 nm na puls.

Příklad 3

Rychlost leptání byla měřena jako funkce energie plasmy. Vzorky a podmínky byly stejné jak jsou popsány v příkladu 2, bylo použito 500 pulsů a energie plasmy byla měněna. Rychlost leptání při 0,7, 0,93 a $1,1 \text{ J}/\text{cm}^2$ byla 22, 40 a 60 nanometrů na puls. Z toho je zřejmé, že rychlost leptání se zvyšuje nepřiměřeně při vyšších hustotách energie.

Příklad 4

Za použití polymerního filmu a podmínek plasmy popsanych v příkladu 1, byly leptány plasmou díry do PTFE. Vzorek PTFE byl potažen v páře 50 nm Cu jako vodivou vrstvou. ArcherTM resistový obtisk, číslo 276-1577 s dírami o průměru 0,13 mm, byl aplikován na film a laminát byl vystaven 1000 pulsům plasmy. Obtisk byl odstraněn rozpouštědlem, a byla hodnocena struktura. Ve filmu vznikly díry o průměru 0,13 mm po expozici plasmě. Stěny děr byly hladké a jevily se být prosté jakékoliv struktury způsobené samotným leptacím postupem.

Příklad 5

Vzorek 1,27 cm širokého 3M značkového 92 polyamidového pásku byl vystaven na polyimidové straně pulsům akcelero-
vané plasmy za stejných podmínek jako jsou popsány v pří-
kladu 1. 10 mikrometrů původní celkové tloušťky 46 mikro-
metrů polyimidu bylo odleptáno postupem. Polyimid byl pře-
kryt nenáväzanou vrstvou uhlíku. Toto dokládá, že akce-
lerovaná plasma může účinně leptat polyimidy za vzniku relief-
ních struktur nebo drah v tenkém filmu.

Příklady tavení polymeru

Příklad 6

Vzorek 110 mikrometrů silného porézního nylonového
filmu, Polyamide 6 ID od Akzo Corp., s průměrnou velikostí
porů 0,1 mikrometr, byl vystaven 1 pulsu argonové plasmy při
hustotě energie $1,37 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. SEM mikrografy ukazují, že
povrchové pory filmu jsou částečně uzavřeny do hloubky 1
mikrometru.

Příklad 7

Vzorek 127 mikrometrů silného filmu neorientovaného po-
rézního polypropylenu, vyrobeného podle US patentu č. 4726989,
s průměrnou velikostí porů menší než 0,1 mikrometru, byl
vystaven 1 pulsu argonové plasmy při hustotě energie $1,37 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. SEM mikrografy ukazují, že povrchové pory filmu
jsou uzavřeny do hloubky 0,75 až 1,0 mikronů.

Příklad 8

Vzorek 125 mikrometrů silného filmu z neorientovaného
porézního polyethylenu, vyrobeného podle US patentu č.
4539256, s průměrnou velikostí porů menší než 0,1 mikrometrů,
byl vystaven 1 pulsu argonové plasmy při hustotě energie
 $1,37 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. SEM mikrografy ukazují, že povrchové pory filmu
jsou uzavřeny do hloubky 1,5 mikrometrů.

Příklady tvarování quasi-amorfních povrchů

Příklad 9

0,102 mm silný biaxiálně orientovaný PET bez kluzných činidel od 3M Co., byl exponován jednomu pulsu akcelero-
vané argonové plasmy při hustotě energie $0,16 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$.
Byla měřena reflektivita tohoto filmu a filmu neošetře-
ného PET za použití integrace kulové optické konfigurace,
Lambda 9 spektrofotometrem Perkin Elmer ve vlnovém rozsahu
300 až 1000 nm. Tato měření ukázala, že široké snížení PET
reflektivity způsobené vystavením urychlované plasmě, svědčí
o nejvzdálenější vrstvě quasi-amorfního materiálu.

Příklad 10

0,102 mm silný film biaxiálně orientovaného PET, použi-
tého v příkladu 9, byl vystaven 1 pulsu akcelerované helio-
vé plasmy při hustotě energie $0,55 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. Reflekti-
vita tohoto vzorku vykazuje interferenční proužky v oblas-
ti 300 - 1000 nm. Ze vzdálenosti interferenčních proužků
byla hodnocena tloušťka amorfnní vrstvy vytvořené vystavením
akcelerované plasmě 800 až 900 nm. Tento urychlovanou plas-
mou zpracovaný PET byl také hodnocen ATR spektroskopií /KRS-5
reflekční prvek při úhlu dopadu 45 stupňů/ v oblasti vln-
ových délek 6250-7692 nm. Ze snížení pík absorbance krys-
talického absorpčního pruhu PET při 7463 nm byla vypočtena
tloušťka amorfnní vrstvy vzniklá vystavením akcelerované
plasmě 835 nm. U obou hodnocení tloušťky amorfnního filmu
byl index refrakce amorfnní vrstvy vzniklé zpracováním akce-
lerovanou plasmou předpokládán 1,55.

Příklad 11

Extrudovaný PET z 3M pryskyřice ER662000 byl rozpuš-
těn v o-chlorfenolu a nanesen na leštěnou silikonovou destič-
ku o průměru 75 mm, metalizovanou 100 nm zlata odpařeného
e-paprskem. PET film byl tepelně krystalizován ve vakuu
při 175°C po 2 hodiny. Po krystalizaci měl film tloušťku

71 nm. PET film byl pak vystaven 1 pulsu akcelerované argonové plasmy s hustotou energie $0,42 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. Hloubka profilace tohoto filmu podle IR spektroskopie indikuje, že horních 33 nm tohoto filmu bylo vystavením amorfizováno. Postup IR hloubkové profilace je popsán v US patentu č. 4822451 /Ouderkirk a spol./. Vzorke toho tenkého filmu PET zpracovaného akcelerovanou plasmou byly pak vystaveny páře chloroformu a zkoušeny IR-reflekční-absorční spektroskopii /také popsána v US patentu č. 4822451/. Absorpční pruh při 13175 nm v tomto IR spektru indikuje přítomnost chloroformu zachyceného ve vrstvě amorfizované plasmou na povrchu PET filmu. Ačkoliv chloroform pomalu difunduje při teplotě místnosti ze zpracovaného PET, indikují IR spektra, že 27 % chloroformu zůstává v tenkém filmu 1140 hodin po počáteční expozici, což ukazuje, že zpracovaný film má bariérové vlastnosti.

Příklad 12

Film PET číslo OR478400 od 3M Co. byl rozpuštěn v o-chlorfenolu a nanesen na leštěnou silikonovou destičku o průměru 75 mm, takto se získal vzorek amorfního PET. Tento vzorek pak byl vystaven přes templát z nerezové oceli 1 pulsu akcelerované argonové plasmy s hustotou energie $2,0 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. Na zpracovaném povrchu se vyvinul tmavomodrý obraz teplátu. Vzorek byl pak ponořen do methylenchloridu pro rozpuštění amorfního PET a zobrazení templátu se ukazuje jako jasné,, odpovídající převodu amorfního PET pulsem akcelerované plasmy na zesíťnou strukturu která byla nerozpustná v rozpouštědle.

Příklady zlepšení adheze potahů

Příklad 13

0,102 mm silný film biaxiálně orientovaného PET použitého v příkladu 9 byl vystaven 1 pulsu akcelerované argonové plasmy při hustotě energie $0,42 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. Zpracovaný film byl pak metalizován 80 nm silným filmem stříbra odpařeného svazkem elektronů. Účinek amorfizace PET akcelerovanou plasmou před metalizací na adhezi byl stanoven 180° loupacích testů ploch metalizovaného PET zpracovaného akcelerovanou plasmou a PET neošetřeného. Loupací testy byly provedeny při rychlosti loupání $13,2 \text{ cm/min}$ za použití Instrumentors, Inc. Model SP 101 A zařízení pro loupání proužků se šíří proužků 2,54 cm KaptonTM proužků připojenými ke vzorkům metalizovaného filmu. Proužky použité pro tato měření byly potaženy termoplastickým adhezivem /Union Camp Uni-rezTM 2645/. Při připojení pásku k metalizovaným vzorkům PET byly tato vystaveny teplotám v rozsahu 70 až 90 °C po 5-10 sekund. Průměrná síla odlupování požadovaná pro odstranění Ag z neošetřeného PET byla 27,6 g/cm. Průměrná síla odlupování měřená během testování ploch zpracovaných akcelerovanou plasmou byla 237 g/cm. Dále kov nemohl být odstraněn z povrchů zpracovaných akcelerovanou plasmou při použití testovacího postupu. To indikuje nejméně 8,6násobné zvýšení adheze Ag filmu, vyvolané přítomností filmu PET amorfizovaného plasmou na povrchu.

Příklad 14

0,127 mm silný film polytetrafluorethylenu byl vystaven 1 pulsu akcelerované argonové plasmy při hustotě energie $0,15 \text{ J/cm}^2/\text{puls}$. Na zpracovaný film polymeru byl pak svazkem elektronů odpařen 80 nm silný Al film. Vliv vystavení akcelerované plasmě před metalizací na Al adhezi byl stanoven odlupováním proužků o šířce 2,54 cm metalizovaného polymeru od na tlak ciltivého adheziva č. 966 DS4 od 3M Co, které bylo nanášeno na hliníkovou folii o tloušťce 0,254 mm. Prů-

měrná síla odlupování potřebná pro odstranění Al z neošetřených ploch filmu byla 162 g/cm. U ploch ošetřených akcelerovanou plasmou se zvýšila síla/průměrná/ odlupování na 359 g/cm a Al byl pouze neúplně odstraněn z teflonu, což znamená, že adheze Al byla zvýšena nejméně 2,2krát.

Příklad 15

0,051 mm silný film biaxiálně orientovaného polypropylenu /BOPP/ číslo TX-200-2-C od Trea Industries byl vystaven 1 pulsu akcelerované argonové plasmy při hustotě energie 0,42 J/cm²/puls. Svazkem elektronů byl pak na zpracovaný film polymeru odpařen Al film o tloušťce 80 nm. Vliv vystavení akcelerované plasmě před metalizací na adhezi Al byl stanoven jako v příkladu 14. Na neošetřených plochách Al/BOPP byla průměrná síla při odlupování, potřebná pro odstranění Al 252 g/cm. Průměrná síla v odlupování se zvýšila na 638 g/cm na zpracovaných plochách. Opět byl Al jen neúplně odstraněn při testu v odlupování z ploch zpracovaných akcelerovanou plasmou což indikuje zvýšení Al adheze nejméně 2,5násobné.

Příklad 16

0,1 mm silný biaxiálně orientovaný PET byl vystaven 1 pulsu akcelerované heliové plasmy s hustotou energie 0,55 J/cm²/puls. 100 nm silné Al filmy pak byly svazkem elektronů odpařeny na zpracované a nezpracované PET filmy. Vliv vystavení akcelerované plasmě před metalizací na adhezi Al byl stanoven jako v příkladu 13. U nezpracovaných povrchů byla průměrná síla při odlupování potřebná pro odstranění Al z polymeru 14,6 g/cm. U povrchů zpracovaných akcelerovanou plasmou stoupla průměrná síla pro odlupování na 52 g/cm, Al nebyl odstraněn z polymeru, což svědčí o tom, že Al adheze se zvýšila nejméně 3,6krát při zpracování PET akcelerovanou plasmou.

Příklady 17-21

0,051 mm silný BOPP byl metalizován 100 nm silným filmem svazkem elektronů odpařeným Al. Kousky tohoto metalizovaného Al BOPP byly pak vystaveny pulsům akcelerované plasmy v určitém rozsahu energií plasmy. Vliv tohoto zpracování akcelerovanou plasmou na adhezi Al byl stanoven jako v příkladu 14. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Pří- klad	energie plasmy /J/cm ² /	síla v odlupování /g/cm/
17	0,0	164
18	0,1	149
19	0,3	>685
20	0,6	>680
21	0,8	>604

U všech vzorků vystavených pulsům plasmy s energií hustoty rovné nebo větší než 0,3 J/cm², nemohl Al být odstraněn z BOPP odlupovací zkouškou, která zde byla použita, což svědčí o tom, že síly v odlupování uvedené výše jsou pouze nižšími limity skutečných hodnot.

Příklad 22

0,102 mm silný film polytetrafluorethylenu byl vystaven 2 pulsům akcelerované argonové plasmy s hustotou energie 0,085 J/cm²/puls. Vliv zpracování akcelerovanou plasmou na adhezi na tlak ciltivých adheziv k povrchu byl hodnocen testy 180° odlupování. 2,54 cm široké pásy vysoce přilnavé adhezivní pásy číslo 622 od 3M Co. byly odlupovány od ošetřených a neošetřených ploch filmu. Zpracované vzorky měly průměrnou sílu v odlupování 874 g/cm, zatímco neošetřené vzorky měly průměrnou sílu v odlupování 84 g/cm, což svědčí o desetinásobném zvýšení adhezních vlastností.

Příklady leptání aplikovaných potahů

Různé vzorky polymerů s potahy tenkého filmu nekovových oxidů a kovu byly na povrchu zpracovány vystavením akcelero-
vané plasmě. Pulsy plasmy byly nastřelovány na vzorkový
cíl umístěný 79 cm ve směru dolů. Hustota energie dopadající
na povrch vzorku se měnila od 73 do 980 mJ/cm² na puls
s reprodukovatelností pulsu $\pm 12\%$. Proces probíhal při
tlaku 0,15 mtorr nebo méně a jako plyn při procesu bylo
použito helium /63 MPa/.

Odstranění tenkého filmového potahu, bez výrazného
poškození podkladového substrátu bylo pozorováno u vzorků,
které byly zpracovány pulsy plasmy při toku energie rovném
nebo větším než je kritický práh. Tento práh se mění v zá-
vislosti na potahovém materiálu a tloušťce jakož i typu
substrátu.

Selektivní odstranění tenkého filmu může být dosaženo
maskováním vzorku před pulsy plasmy za použití buď nekon-
taktní metody jako je šablona nebo přímou kontaktní apli-
kací na tenký potah povrchu vzorku. Všechny vzorky byly
maskovány tenkým /asi 1,59 mm širokým/ značkovačem verti-
kálně směrem dolů od středu plochy vzorku.

Vliv pulsů akcelerované plasmy na zobrazení selektiv-
ním odstraněním tenkého filmu byl měřen rozlišitelností
čáry. Rozlišitelnost byla definována jako okraj tenkého
filmu, který zůstává připojen k čarám zobrazení na vzorcích.
Šířka tohoto okraje byla měřena za použití optického mik-
roskopu při 450X s 2,75 mikrony na dělící optickou mřížku.
Tyto hodnoty měly relativní chybu $\pm 20\%$. Všechny vzorky
nejlepší hodnoty rozlišitelnosti při nejvyšší energii po-
užité pro zpracování. Toto měření rozlišitelnosti je nižším
limitem, jelikož čára barvy nebyla naprosto ostrá.

Příklady 23-27

Cu filmy byly odpařeny svazkem elektronů v tloušťkách 38, 76, 114, 190 a 380 nm na 0,102 mm silný film biaxiálně orientovaného PET /3M Co./. Vzorke každé tloušťky Cu byly zpracovány vystavením 1 pulsu akcelerované heliové plasmy vždy při každé z následujících hustot energie /73, 172, 325, 450, 570, 640, 820, 930 a 980 mJ/cm²/. Práh pro Cu odstranění je při hustotě energie 325 mJ/cm² pro tři nejtenší Cu filmy a při 640 mJ/cm² pro filmy 190 a 380 nm. Nejlepší zobrazení bylo pozorováno při nejvyšší testované hustotě energie, 980 J/cm², s rozlišitelností měnící se od 41 mikrometrů na 38 nm Cu filmu do 127 mikrometrů na 380 nm filmu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

příklad	Výsledky leptání kovu		
	tloušťka	prahová	nejvyšší
	mědi	hustota energie	rozlišitelnost
	/nm/	/mJ/cm ² /	/mikrometry/
23	38	325	41
24	76	325	48
25	114	325	55
26	190	640	72
27	380	640	127

Experimentální pozorování potvrzují, že mechanismus leptání kovu akcelerovanou pulsní plasmou byl částečně výsledkem delaminace mezi substrátem a jeho vrstvou tenkého filmu. Proto leptání mědi bylo studováno na různých filmech polymeru, o kterých je známo, že mají různou adhezi k mědi. Substráty zahrnují množství polymerů potažených běžně parou nebo rozprašováním.

Příklady 28-32

Cu filmy byly svazkem elektronů odpařeny na 0,051 mm silný film biaxiálně orientovaného polypropylenu /BOPP/ jako v příkladu 16 na stejné tloušťky a zpracovány stejně jako v příkladech 23 až 27. Podle porovnání kvality adheze byla měď leptána při nižších hustotách energie na BOPP než na PET. Všechny vzorky vykazují nižší práh a zlepšené hodnoty rozlišitelnosti při ekvivalentních Cu tloušťkách. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Pří- klad	tloušťka mědi /nm/	prahová hustota /mJ/cm ² /	Výsledky leptání kovu	
			maximální hustota energie /mJ/cm ² /	nejvyšší rozlišitelnost /mikrometry/
28	38	172	930	8
29	76	325	930	22
30	114	325	820	22
31	190	450	980	41
32	380	570	980	77

Příklady 33-37

Kousky 0,054 mm silného polyethylenu nízké hustoty /LDPE/ číslo SF-30 od Consolidated Thermoplastics Co., Arlington Heights, Il., byly potaženy tenkými filmy Cu odpařené svazkem elektronů. Vzorky měly stejné tloušťky potahu a byly zpracovány jako v příkladech 23-27. Tento systém vykazuje hodnoty rozlišení obrazu podobné hodnotám z příkladů 28-32 /Cu/BOPP/ přes výrazně vyšší prahové hodnoty pro leptání kovu. Prahové hodnoty, které byly naměřeny, byly srovnatelné pro hodnoty mědi na PET. Nejvyšší rozlišitelnost byla získána při hustotě energie vyšší než tento práh

a byla v těchto příkladech 980 mJ/cm^2 . Tabulka 4 uvádí naměřené hodnoty spolu s Cu tloušťkami s nimi spojenými.

Tabulka 4

Pří- klad	tloušťka mědi /nm/	Výsledky leptání kovu	
		prahová hustota energie /mJ/cm ² /	nejvyšší rozlišitelnost /mikrometry/
33	38	325	11
34	76	325	14
35	114	325	19
36	190	325	28
37	380	570	63

Příklady 38-42

Serie mědí metalizovaných polyimidových filmů byly zpracovány pro zahrnutí systému s vysokými vlastnostmi adheze kov/polymer vztaženo k předcházejícím příkladům a pro předvedení leptání na termosetovém substrátu. Podobně jako v příkladech 23-27, byly Cu filmy odpařeny elektronovým svazkem na 0,054 mm silný PI film /dianhydrid kyseliny pyromellitové/oxydianilin/. Jak bylo předpokládáno, Cu/PI byl nejobtížnější v serii zobrazení. Prahová hustota energie, která byla požadována byla téměř dvojnásobná než v jakémkoliv jiném systému. Nejvyšší rozlišitelnost byla získána při hustotě energie vyšší než tento práh a byla v těchto příkladech 980 mJ/cm^2 . Navíc zobrazení specifikované <100 mikrometrů bylo omezeno tloušťkami 114 nm. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Pří- klad	tloušťka mědi /nm/	prahová hustota energie /mJ/cm ² /	nejvyšší rozlišitelnost /mikrometry/
38	38	640	55
39	76	570	93
40	114	640	99
41	190	640	187
42	380	820	181

Příklady 43-47

Ag, Al, Ni, Cr a SiO₂ tenké filmy byly odpařeny svazkem elektronů v tloušťce 80 nm na 0,102 silný biaxiálně orientovaný PET od 3M Co. Vzorby byly zpracovány jak bylo dříve popsáno v příkladech 23-27. Toto bylo provedeno pro kvantifikování účinku různých typů tenkého filmu. Tloušťka 80 nm byla zvolena jako typická hloubka požadovaný při leptání kovu. Tyto vzorky byly porovnány s příkladem 24.

Anorganický SiO₂ byl považován za materiál s nejnižší adhezí k PET a byl předveden jako nejsnadnější systém pro zobrazení. Nejobtížnějším systémem byl Cr/PET, který vyžadoval prahovou energii téměř třikrát větší než jiné pokusy a měl nejnižší rozlišitelnost z testovaných kovů. Nejvyšší rozlišitelnost byla získána při hustotě energie vyšší než tento práh a byla v těchto příkladech 980 mJ/cm². Výsledky pro všech pět systému jsou shrnuty v tabulce 6.

Tabulka 6

Výsledky leptání kovu			
Příklad	potah	prahová hustota	nejvyšší
		energie	rozlišitelnost
		/mJ/cm ² /	/mikrometry/
43	Al	325	28
44	Ni	325	55
45	Cr	930	94
46	Ag	325	38
47	SiO ₂	325	19

Příklad 48

65-70 nm Ag film byl svazkem elektronů odpařen na 0,18 mm silný PET film od 3M Co.. Ag film byl pak potištěn Caveure 2-Process Black UV vytvářeným inkoustem od Cavanagh Corporation, Flemington, N.J., pro získání mřížkovitého obrazce z 30 mikrometrových čar se vzdáleností 0,254 mm středu ku středu. Vzorek byl vystaven jednomu pulsu argonové plasmy s hustotou energie 1,4 J/cm². Neošetřený vzorek měl vodivost 4,4 mhos na čtverec měřeno pomocí LEI Model 1010 Contactless Conductivity Probe od Leighton Electronics, Inc., Leighton, PA., a transmisi <1 % při vlnové délce 550 nm měřeno pomocí Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer, od Perkin Elmer Co.. Vzorek má vodivost 1,5 mhos na čtverec, ale při transmisi 52 %. Rozlišení čar bylo naměřeno 5 mikrometrů technikou optické mikroskopie jak již bylo dříve popsáno.

Příklad 49

Al tenký film byl svazkem elektronů odpařen v tloušťkách 30-35 nm na 0,041 mm silný biaxiálně orientovaný polypropylen /BOPP/ od 3M Co.. Al film byl pak potištěn UV tvrditelnou barvou CaveureTM 2-Process Blue 50% mřížkovým obrazem se 125 čarami /49 čar/cm/. Vzorek byl zpracován jako v příkladu

48, ale při hustotě energie 900 mJ/cm^2 Nemaskovaný kov byl odstraněn vystavením plasmovému pulsu pro reprodukci kovového poloodstínu.

Příklad 50

50-100 nm silný hliníkový potah byl svazkem elektronů odpařen na 0,076 mm netkaného substrátu /3M Sasheen páska/. Al film byl pak potištěn barvou v rozpouštědle vzorem, obsahujícím čáry šířky nejméně 0,25 mm a tečky. Vzorek byl vystaven pulsu akcelerované He plasmy při hustotě energie $3,3 \text{ J/cm}^2$. Zpracování selektivně odstraní Al potah nepotažený barvou a reprodukuje natištěný obraz.

Příklady 51-59

Jak bylo dříve uvedeno, odstranění tenkého filmu selektivně může být provedeno maskováním vzorku před plasmou. Předchozí příklady popisují použití potahů povrchu. Vzorek také může být maskován za použití stínu šablony. Jak bylo popsáno dříve v příkladu 23, byl vzorek připraven nanesením 39 nm Cu na PET a pak zpracován 1 pulsem akcelerované heliové plasmy přes 1 cm vysoký 2,54 široký otvor umístěný 4-5 mm před vzorkem. Tabulka 7 uvádí demetalizované plochy při každé z použitých hustot energie.

Tabulka 7

příklad	hustota energie /mJ/cm ² /	Dimenze demetalizace	
		šířka /mm/	výška /mm/
51	73	--	--
52	172	--	--
53	325	23,5	7,75
54	450	23,75	9,25
55	570	23,75	9,0
56	640	23,75	9,0
57	820	24,5	9,25
58	930	24,75	9,75
59	^x 980	25,0	10,0

^xvzorek vykazuje téměř čtvercové rohy /všechny ostatní jsou kulaté/

Příklad 60

30-35 nm hliníku bylo odpařeno svazkem elektronů na 0,042 mm silný biaxiálně orientovaný polypropylen /BOPP/ od 3M Co. Al strana pak byla potištěna UV vytvrzovatelnou barvou Cavcure 2-Process Green pro získání obrazu 3 tečkovanými číslicemi se šířkou čar 0,127 mm. Potištěný kovový film byl následně v páře potažen dalšími 100 nm Al. Vzorek byl vystaven jednomu pulsu akcelerované heliové plasmy při hustotě energie 520 mJ/cm². Al zůstává na plochách, které byly potištěny barvou. Al film, který byl umístěn na metalizovaném povrchu byl odleptán až na podkladový polymerní substrát. To dokládá schopnost selektivně odstranit tenké filmy zpracováním akcelerovanou plasmou způsobenou rozdíly v povrchové adhezi.

Příklad 61

0,03 mm silný BOPP od 3M Co., byl potištěn UV tvrditelnou barvou Suncure ~~4~~ 5 process blue, pro vytvoření vzoru 6 mil kruhovitých čar a mezer. Strana s barvou byla vystavena svazku elektronů, kterým bylo odpařením nanесeno 100 nm hliníku. Metalizovaný film byla pak vystaven jednomu pulsu akcelerované argonové plasmy při hustotě energie 0,12 J/cm². Toto zpracování selektivně odstraní hliník z BOPP tam, kde není potisk barvou. To dokládá schopnost selektivního odstranění tenkého filmového potahu akcelerovanou plasmou při různých prahových energiích pro demetalizaci vzorku snadněji než při blokování plasmy maskou.

Příklad 62

30-35 nm hliníkového filmu bylo svazkem elektronů odpařeno na nekonečný 6palců široký svitek 0,041 mm BOPP od 3M Co. Metalizovaný film byl potištěn za použití UV tvrditelné barvy Cavcure 2 process yellow tak, že vznikl obrazec násobných čar šířky 0,07 až 4 mm. Svitek vzorku byl umístěn do pohyblivého systému ve vakuové komoře. Pohyb svitku v systému byl spojen s počítačem a jím řízen - Parker series 2100 Computomotor, který udržoval pohyb při konstantní rychlosti 190 cm/minutu ve vzdálenosti 36 cm od děla. Koaxiální plasmové dělo pracovalo způsobem opakovaných pulsů 1,9 sekund/puls a bylo nastaveno tak, že zpracovávalo vzorek přes výšku 6,3 cm při šířce otvoru 16,4 cm s méně než 0,3 cm překrývání. Každý puls měl hustotu energie $0,8 \text{ J/cm}^2$. 6 metrů délky materiálu vystaveného pulsům akcelerované plasmy bylo shledáno jako reprodukovatelné tištěných vzorů přes celý pás, což dokládá použití koaxiálního plasmového děla pro kontinuální výrobu. Tento postup je vhodný pro polymerní jakýkoliv povrch, ať semikrystalických nebo nekystalických. V tomto procesu jsou zvláště vhodné polyimidové substráty.

Příklad 63

Skleněné kuličky o průměru 65 mikrometrů s potahem stříbra 500 až 1000 Å byly připraveny standardními technikami nanášení stříbra za mokra. Vrstva těchto kuliček byla přichycena k povrchu PET filmu 3M Shipping-Mate vyrovnávacího adheziva. Vrstva kuliček pak byla vystavena 1 pulsu akcelerované argonové plasmy při hustotě energie $4,08 \text{ J/cm}^2$. horní polovina stříbra na kuličkách byla odleptána, nejsou již dobrým odražečem laserových paprsků.

Příklady sintrování organických disperzí

Příklad 64

Tenký film fluorovaného ethylen-propyleny ve formě disperze /DuPont FEP 120/ byl nanesen na 0,102 mm silný biaxiálně orientovaný PET film a byl vystaven 1 pulsu akcelerované heliové plasmě s hustotou energie 0,32 J/cm²/puls. SEM hodnocení neošetřených a akcelerovanou plasmou ošetřených povrchů teflonového filmu ukazují, že akcelerovaná plasma sintruje teflovové částice /přibližně průměru 100 - 150 nm/ do hladkého, kontinuálního filmu /tj. bez detegovatelných jednotlivých částic po vystavení akcelerované plasmě/.

PROVYNALEZY A OBJEVY	UŘAD	06 III 92	012721
Přil.			

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Způsob přípravy vzorů prvního materiálu nad povrchem, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje tvorbu vrstvy prvního materiálu mezi 1 a 500 nm na povrchu druhého materiálu rozdílného od uvedeného prvního materiálu, nanesení vzoru z materiálu absorbujícího energii mezi uvedenou vrstvu prvního materiálu a zdroj pulsních iontů nebo plasmy, projekci pulsů iontů nebo plasmy proti uvedené vrstvě prvního materiálu v intenzitě a po dobu dostačující k ablaci uvedeného prvního materiálu v plochách nepokrytých vzorem, ale nedostačující k ablaci jak vzorů druhého materiálu a spodního prvního materiálu, uvedená ablace probíhá ve vzoru prvního materiálu na uvedeném povrchu materiálu odlišného od uvedeného prvního materiálu.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným prvním materiálem je kov.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným druhým materiálem odlišným od uvedeného kovu je syntetický organický polymer.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným polymerem je polyethylentereftalát nebo polyimid.
5. Výrobek, obsahující vrstvu semikrystalického polymeru, mající alespoň na jednom povrchu vzor z kovu, a krystalický stav uvedeného polymeru je odlišný pod uvedeným kovem od ploch, které nejsou kovem pokryty.

6. Výrobek podle nároku 5, kde uvedeným vzorem je mřížka.

7. Výrobek podle nároků 5 nebo 6, kde krystalický stav pod uvedeným kovem je quasi-amorfní stav.

8. Výrobek podle nároků 5 nebo 6, kde krystalický stav v uvedených plochách nepokrytých kovem je quasi-amorfní stav.

9. Výrobek podle nároku 8, kde uvedeným polymerem je polyester a uvedené plochy nepokryté kovem mají pak zesíťnou vrstvu polyesteru nad alespoň částí uvedeného quasi-amorfního povrchu.

10. Způsob výroby vzorů kovů nebo kovových oxidů nad povrchem, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje přípravu výrobku, majícího substrát, na kterém je umístěna vrstva kovu nebo oxidu kovu, uvedená vrstva kovu nebo oxidu kovu má plochy rozdílné adhezní síly mezi uvedeným substrátem a uvedenou vrstvou, projekci pulsů iontů nebo plasmu proti uvedené vrstvě kovu nebo oxidu kovu při intenzitě dostatečující a době dostatečující k ablaci uvedeného kovu nebo oxidu kovu v plochách bez vzoru, ale nedostatečující k ablaci jak vzorů z kovu nebo oxidu kovu a materiálu pod nimi, uvedená ablace vede ke vzorům z kovu nebo oxidu kovu na uvedeném povrchu materiálu rozdílném od uvedeného kovu nebo oxidu kovu.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené plochy s různou adhezí jsou vytvářeny pokrýváním ploch pojivem s barvivem.

12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vzor uvedeného prvního materiálu nebo ablatován uvedenou projekcí pulsů.

13. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený polymer je polyolefin nebo polykarbonát.