



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106367722 B

(45)授权公告日 2020.09.04

(21)申请号 201610544523.1

(22)申请日 2016.07.12

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106367722 A

(43)申请公布日 2017.02.01

(30)优先权数据  
102015112135.2 2015.07.24 DE

(73)专利权人 肯纳金属公司  
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 R.格劳 R.N.亚皮 H.施韦格

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 卢亚静

(51)Int.Cl.

*G23C 14/24*(2006.01)

*G23C 14/14*(2006.01)

*B05D 7/24*(2006.01)

(56)对比文件

CN 85108596 A,1986.07.16,

CN 101238237 A,2008.08.06,

US 3730507 A,1973.05.01,

审查员 陈成

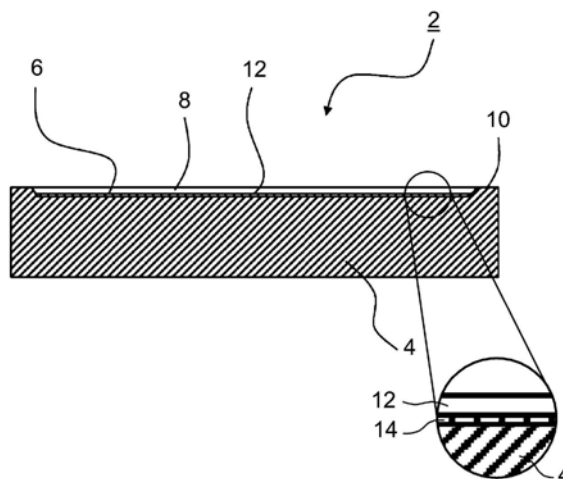
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

具有氢化钛涂层的蒸发器体及其生产和使用方法

(57)摘要

本发明涉及具有氢化钛涂层的蒸发器体及其生产和使用方法。一种用于PVD涂布系统的蒸发器体(2)包括基体(4)和蒸发器表面(6),所述蒸发器表面上涂敷有二氧化钛层。氢化钛层包含有机载体剂和作为单一无机固体的氢化钛。所述层的厚度小于或等于10 μm。



1. 一种用于生产蒸发器体 (2) 的方法, 所述蒸发器体用于PVD涂布系统并具有基体和在其所述基体上的蒸发器表面, 所述方法包括以下步骤:

提供氢化钛和在有机溶剂中的有机载体剂的混悬剂; 并且

在形成氢化钛层 (16) 时, 将所述混悬剂涂敷到所述蒸发器表面 (6) 上, 其中氢化钛作为单一无机固体存在;

其中形成的所述氢化钛层的厚度不超过 $10\mu\text{m}$ ,

其中, 所述蒸发器体 (2) 被加热至大于 $1000^{\circ}\text{C}$ 的温度, 并且所述氢化钛层被设置为与铝接触, 其中所述氢化钛在所述铝的作用下转变并形成润湿层 (12)。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述混悬剂借助于印刷方法进行涂敷。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述混悬剂借助于移印方法进行涂敷。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述混悬剂包含氢化钛, 所述氢化钛部分占所述混悬剂总重量的5重量%至15重量%。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其特征在于涂敷到所述蒸发器表面 (6) 上的所述混悬剂的涂层重量为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其特征在于涂敷到所述蒸发器表面 (6) 上的所述混悬剂的涂层重量为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其特征在于涂敷到所述蒸发器表面 (6) 上的所述混悬剂的涂层重量为 $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述基体 (4) 被加热至 $1400^{\circ}\text{C}$ 至 $1700^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述混悬剂包含清漆。

## 具有氢化钛涂层的蒸发器体及其生产和使用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于PVD涂布系统的蒸发器体,所述蒸发器体具有基体,所述基体具有蒸发器表面。本发明还涉及生产此类用于PVD涂布系统的蒸发器体的方法,以及使用铝将基底金属化的该蒸发器体的用法。

### 背景技术

[0002] 用于PVD涂布系统的蒸发器体及其生产方法通过所参考专利例如DE 10 2005 030 862 B4而得知。

[0003] 该蒸发器体可用于真空金属化系统中,其中金属借助于PVD(物理气相沉积)技术沉积到基底上。该金属化系统特别用于使用金属、特别是使用铝来涂布柔性基底。薄膜、特别是塑料薄膜可用作基底。涂布材料被持续送到加热的蒸发器体,并且在真空条件下在蒸发器体的蒸发器表面上蒸发。

[0004] 蒸发器体优选地为陶瓷主体,该主体含有硼化钛和氮化硼作为主要成分,并且可通过这些材料的合适混合而被调节至特定的体电阻率,例如,600至6000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。蒸发器体包含硼化钛和氮化硼成分,其含量通常为约50重量%的大致相等的部分,正负误差为约5重量%。通常通过施加加热电流来加热蒸发器体。

[0005] 对于在最高可能处理速度下的持续涂布,蒸发器参数的调节具有决定性意义。特别重要的一点是,蒸发器体的蒸发器表面尽可能均匀并被待蒸发材料、尤其是铝材完全润湿。

[0006] 已经从现有技术得知许多用于改善蒸发器表面润湿状态的多种措施。

[0007] DE 10 2005 030 862 B4公开了第一润湿辅助材料的用法,在蒸发器体在涂布系统中初次使用之前,将该第一润湿辅助材料涂敷到蒸发器表面。该第一润湿辅助材料可作为糊剂或混悬剂进行涂敷甚至油漆。该第一润湿辅助材料包含粉状铝以及另外的粉状润湿剂。受热时,铝和蒸发器体中的氮化硼混合形成氮化铝,相较于氮化硼,氮化铝表现出改善的对铝的润湿行为。通过涂敷第一润湿辅助材料,铝与氮化硼反应而生成润湿涂层。其他可用的粉状润湿剂为例如钛、二硼化钛、锆、二硼化锆、钼或者甚至金属合金。在加热蒸发器体时,这些其他的粉状润湿剂有利于熔融的铝最大程度地广泛分布。除产生由氮化铝制成的润湿层之外,还因此实现了特别的优点,即蒸发器表面被液态铝均匀地润湿,所述铝刚好在蒸发过程开始时就由于铝融入第一润湿辅助材料中而液化。

[0008] US 2009/0217876 A1公开了用于延长陶瓷蒸发舟使用寿命的涂布系统。该涂布系统包括在蒸发舟表面上的陶瓷层。任选地,在蒸发舟表面和陶瓷层之间涂敷耐热金属层。该陶瓷层的陶瓷材料选自金属硼化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氧化物以及它们的组合,其中陶瓷材料的金属组分选自锆、铝、钛、硅、钽、钒以及它们的组合。陶瓷层涂层厚度优选地介于1.5 $\mu\text{m}$ 和5 $\mu\text{m}$ 之间。

[0009] WO 2006/117119 A1描述了包含用于蒸发带金属的基底的导电陶瓷载体材料的蒸发舟,其中金属蒸发在蒸发舟的表面上进行,提供了下述涂层中的一种:a)至少一种元素周

期表第4族至第6族过渡金属硼化物的涂层;b)含有待蒸发金属与至少一种元素周期表第4族至第6族过渡金属和/或其硼化物的混合物的涂层;c)由至少一种元素周期表第4族至第6族过渡金属和/或其硼化物组成的第一涂层以及涂敷到其上的包含待蒸发金属的涂层。针对待蒸发金属而言,蒸发舟应当表现出良好的初始润湿效果,使得可在最少飞溅和均匀的条件下实施蒸发。

[0010] US 6,645,572 B2和DE 2004 009 335 A1涉及金属和蒸发舟,该蒸发舟包含用于在蒸发过程中节约电能的陶瓷材料,该陶瓷材料包括导电组分和非导电组分,其中陶瓷材料的导电组分富集在蒸发舟的接触表面上。

[0011] US 4,810,531公开了锡的化学气相沉积法,其中包含氮化硼的蒸发器体设置有蒸发层,含有氢化钛的分散体涂敷在该蒸发层上。在这种情况下,二氧化钛分散在氯化有机溶剂中,优选地分散在四氯化碳中。蒸发器体受热时,溶剂蒸发并留下氢化钛层作为润湿层,当材料即将蒸发时,该润湿层旨在改善锡的润湿行为。氢化钛层的厚度为约0.1mm。

[0012] US 2,756,166公开了另一种PVD涂布系统,其中使用带涂层的碳棒作为蒸发主体。该碳棒配备了含有氢化钛的混悬剂,其中氢化钛在受热时分解为金属钛和氢气。然后,金属钛继而与来自碳棒的碳反应以形成碳化钛,以便因此形成润湿层。

[0013] DE 10 2013 218 322 A1描述了用于PVD涂布系统的蒸发器体,该主体包括具有蒸发器表面的基体,铝钛润湿层被涂敷到该蒸发器表面。交付时,包含两种反应物(特别是铝和二氧化钛)的层涂敷到基体。当基底被加热至约1500℃时,两种反应物形成润湿层。从混悬剂中将具有两种反应物的层涂敷在蒸发器体上,该层的厚度为约0.1mm至0.2mm。

## 发明内容

[0014] 在此基础上,本发明的目的是针对铝提供具有卓越的同步润湿行为的经济型蒸发器体。

[0015] 所述目的是根据本发明通过具有根据权利要求1所述的特征的蒸发器体以及通过具有根据权利要求5所述的特征的方法实现的。

[0016] 根据本发明的第一方面,蒸发器体适于在PVD涂布系统中使用并包括在基体上具有蒸发器表面的基体,在操作过程中,将待蒸发金属(特别是铝)涂敷到蒸发器表面。根据本发明的一个规定是,将包含有机载体剂和作为单一无机固体的氢化钛的氢化钛层涂敷到蒸发器表面。根据本发明,氢化钛层的厚度为最大10μm。

[0017] 本发明的另一方面是用于生产蒸发器体的方法,该蒸发器体用于PVD涂布系统并具有基体和该基体上的蒸发器表面,该方法包括以下步骤:提供氢化钛和在有机溶剂中的有机载体剂的混悬剂;并在形成氢化钛层时,将混悬剂涂敷到蒸发器表面上,其中氢化钛作为单一无机固体存在,其中形成的氢化钛层的厚度不超过10μm。

[0018] 本发明的另一方面涉及通过在气相中进行物理气相沉积(PVD)来使用铝将基底金属化的蒸发器体的用法。

[0019] 出人意料的是,在存在铝的情况下,具有这种氢化钛薄层的蒸发器体加热形成润湿层,该润湿层与现有技术中厚若干倍的层具有相同的卓越润湿行为和一样长的使用寿命。因此,在蒸发器体的生产期间可显著减少材料的消耗。此外,有利的是,可省去多组分涂层。因此,可用更简单、更易于操作的方法生产用于涂布蒸发器体的混悬剂。

[0020] 基体优选地为包含主要组分二硼化钛和氮化硼的热压陶瓷基体。二硼化钛和氮化硼组分优选地各占约40重量%至60重量%、或优选地占约45重量%至55重量%。优选地,基体具有在 $600\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至 $6000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内的特定的体电阻率。

[0021] 蒸发器表面优选地为用于容纳熔融金属的腔体,该腔体设置到基体表面中。

[0022] 根据本发明,氢化钛层设置到蒸发器表面上。在本说明中,术语氢化钛表征“二氢化钛”的化学计量组成和亚化学计量组成。

[0023] 在蒸发器体的第一调试期间,在存在铝的情况下加热基体时,氢化钛层形成持久润湿层。本发明假设,在第一调试期间,氢化钛会在涂敷到蒸发器表面的铝的作用下转变为铝化钛 $\text{TiAl}_3$ 及其他 $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 相。此外,当基体被加热至大于约 $1000^\circ\text{C}$ 的温度时,氢化钛还可与基体的氮化硼反应,从而形成包含二硼化钛和氮化钛的中间层。该中间层可促进蒸发器表面上润湿层的粘结性。

[0024] 根据本发明,因此对于涂敷到蒸发器表面的氢化钛层,包含氢化钛作为单一无机固体即足够。在蒸发器体的生产过程中,用于形成润湿层的铝并非必须涂敷到蒸发器表面。相反,润湿层的形成可发生在初始调试期间,在该期间,可轻易地将铝添加到蒸发器表面,并且蒸发器体可被加热至大于约 $1000^\circ\text{C}$ 的温度。

[0025] 优选地,润湿层的形成可发生在用户调试PVD涂布系统的过程中。

[0026] 氢化钛层的所有其他组分都是有机组分。根据本发明,氢化钛层包含有机载体剂。有机载体剂优选地包含合成树脂,特别优选地包含物理干燥型合成树脂。特别优选地,有机载体材料为基于氯化橡胶、聚氯乙烯(PVC)、烯类聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚物、硅树脂或它们的混合物的合成树脂。更优选地,有机载体剂为PVC合成树脂。

[0027] 优选地,氢化钛层中的氢化钛分散在包含有机载体剂的基质中。特别优选地,氢化钛呈粉末状,其中氢化钛粉末颗粒可优选地具有 $<0.04\text{mm}$ 的粒度。

[0028] 根据一个优选的实施方案,氢化钛层的厚度为约 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 、或特别优选地为约 $4\mu\text{m}$ 至约 $6\mu\text{m}$ 、或非常特别优选地为约 $5\mu\text{m}$ 。

[0029] 为了生产蒸发器体,提供氢化钛和有机载体剂的混悬剂,并在形成氢化钛层时,将该混悬剂涂敷到蒸发器体的蒸发器表面。优选地,氢化钛悬浮在清漆中,其中有机载体剂作为粘结剂存在。特别优选地,有机载体剂是合成树脂,且清漆为物理干燥型清漆。

[0030] 有多种用于涂敷氢化钛层的方法可供选择。例如,氢化钛混悬剂可通过轧制、喷涂或印刷的方法涂敷到蒸发器表面上。

[0031] 优选地,包含氢化钛和有机载体剂的混悬剂的涂敷借助于印刷方法、或更优选地借助于移印方法进行。在移印方法中,可在蒸发器表面均匀涂布。

[0032] 优选地,混悬剂中的氢化钛部分占混悬剂总重量的5重量%至15重量%。特别优选地,氢化钛部分占混悬剂总重量的约8重量%至12重量%,并且更特别优选地占混悬剂总重量的约10重量%。

[0033] 混悬剂涂层重量优选地为介于 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间,或者优选地为介于 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间,或者更优选地为介于约 $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间,并且甚至更优选地为约 $2.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0034] 这些参数确保形成充分均匀的氢化钛层,并同时确保形成充分均匀的润湿层。

[0035] 该混悬剂可包含一种或多种有机溶剂作为溶剂。优选地,该溶剂选自脂肪酮类、酯

类和醚类、矿物油以及芳香烃。该溶剂促进有机载体剂中优选的粉状氢化钛的分散。

[0036] 将混悬剂涂敷到蒸发器表面上之后,溶剂优选地在环境温度下蒸发。有机载体剂则留在蒸发器表面上,与分散在那里的氢化钛一起作为聚合物薄膜,同时形成氢化钛层。

[0037] 因此,有机载体剂确保在蒸发器表面上的氢化钛层具有良好的粘结性。根据本发明,氢化钛层具有不超过 $10\mu\text{m}$ 的厚度,或优选地具有 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的厚度,并且特别优选地具有约 $5\mu\text{m}$ 的厚度。氢化钛为氢化钛层中的单一无机固体。

[0038] 当涂布有氢化钛层的蒸发器体被加热至大于 $1000^{\circ}\text{C}$ 的温度时,有机载体剂蒸发或分解,而氢化钛留在后面,氢化钛可部分地与基体的氮化硼反应生成包含二硼化钛和氮化钛的中间层。

[0039] 在存在铝的情况下,氢化钛还可进一步转变生成润湿层,该润湿层包含 $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 铝化钛相或优选地包含 $\text{TiAl}_3$ 。

[0040] 润湿层优选地在第一调试期间生成,即,第一次在金属化系统中使用蒸发器体的过程中。具有氢化钛层的蒸发器体由制造商提供并递送给客户。在金属化系统操作期间,通常将蒸发器体加热至大于 $1000^{\circ}\text{C}$ 的温度,或优选地加热至 $1400^{\circ}\text{C}$ 至 $1700^{\circ}\text{C}$ 的温度。在蒸发器体达到其最终温度之前,有机载体剂已经蒸发或分解,而氢化钛通常已经部分地与基体的氮化硼反应生成中间层。氢化钛层在蒸发过程中添加的铝的作用下发生转变,该转变随后导致润湿层的形成。因此,蒸发器体可在没有临时冷却的条件下持续被加热。尽管氢化钛层具有微薄的厚度,但润湿层依然足够稳定,并且具有能够经受在金属化系统中蒸发器体的多个涂敷循环中的必要使用寿命。

## 附图说明

[0041] 本发明更多的特征和优点来自下文参照附图对优选实施方案的描述。以下附图示出了:

[0042] -图1示出了PVD涂布系统的蒸发器体的横截面图示;并且

[0043] -图2示出了蒸发器体的横截面的局部视图的图示。

## 具体实施方式

[0044] 图1示出的蒸发器体2具有主体4,该主体形成为热压陶瓷体,其中主要组分氮化硼和二硼化钛作为导电组分。主体4具有在 $600\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至 $600\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内的特定的体电阻率。在这种情况下,这两种组分中的每一个占约50重量%。

[0045] 蒸发器体2通常具有约130mm的长度、约30mm的宽度和约10mm的高度。蒸发器体2在其上侧具有蒸发器表面6,在示例性实施方案中,该蒸发器表面由设置在表面中的腔8形成。在这种情况下,腔体8由周围边缘10限定。

[0046] 腔8的基部配备有润湿层12,该润湿层形成为钛/铝层。包含二硼化钛和氮化钛的中间层14可形成在润湿层12和基体4之间的边界表面处。

[0047] 在操作PVD涂布系统期间,将例如棒或线材形式的铝添加至蒸发器表面6并在那里熔融,以使得熔融铝随后在蒸发器表面6的较大表面上分布并将其润湿。随后润湿层12实现良好的润湿行为。蒸发器体2通常被电流加热至 $1400^{\circ}\text{C}$ 至 $1700^{\circ}\text{C}$ ,该电流通过蒸发器体2被引入。熔融铝在真空下蒸发并涂敷基底,本文中未示出该过程的详细情况。

[0048] 图2示出了在递送到顾客之前,根据本发明的蒸发器体2切口的初始状态。

[0049] 氢化钛层16设置到蒸发器表面6上。氢化钛层16包括基质,该基质由有机载体剂18及包含分散在载体剂18中的氢化钛20的粉末组成。氢化钛20为氢化钛层16中的单一无机固体。氢化钛层16具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的厚度,或优选地具有 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的厚度。

[0050] 氢化钛20的粉末颗粒可具有优选地小于 $0.04\text{mm}$ 的粒度。有了这种粒度的粉末,在载体剂基质中可实现均匀分布。

[0051] 有机载体剂18优选地包含合成树脂,或特别优选地包含物理干燥型合成树脂。特别优选地,有机载体剂为基于氯化橡胶、聚氯乙烯(PVC)、烯类聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚物、硅树脂或它们的混合的合成树脂。更优选地,有机载体剂为PVC合成树脂。

[0052] 为了生产带涂层的蒸发器体,将氢化钛20和有机载体剂18悬浮于有机溶剂中。优选地,该溶剂选自脂肪酮类、酯类和醚类、矿物油和芳香烃,以及它们的混合物。该溶剂促进有机载体剂18中粉状氢化钛20的分散。特别优选地,氢化钛悬浮在清漆中,该清漆包含作为粘结剂的有机载体剂。

[0053] 在包含溶剂、有机载体剂和氢化钛的混悬剂中,氢化钛部分优选地占混悬剂总重量的5重量%至15重量%,或更优选地占8重量%至12重量%,并且特别优选地占约10重量%。

[0054] 在印刷方法中、或者特别地在所谓的移印方法中,优选地将包含有机载体剂、氢化钛和有机溶剂的混悬剂涂敷到蒸发器表面6。这样做时,混悬剂最初在具有吸收能力(例如海绵)的印刷主体协助下被保持,随后将印刷主体压贴在基体4的蒸发器表面6区域中,使得形成最大厚度为 $10\mu\text{m}$ 的氢化钛薄膜16。在这种情况下,混悬剂在开始状态下具有较低粘度,实际上具有稀薄似水的浓度。

[0055] 混悬剂的涂层重量优选地为约 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ ,或更优选地为介于约 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间,并且特别优选地为约 $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 至约 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0056] 针对PVD涂布系统中的涂敷,当其首次在涂布系统中使用时,借助于电阻加热法将蒸发器体2加热至大于 $1000^\circ\text{C}$ 的温度,或优选地加热至 $1400^\circ\text{C}$ 至 $1700^\circ\text{C}$ 的温度。如图1所示,蒸发器体2具有基体4,该基体在边界表面至氢化钛层处包含 $\text{TiB}_2/\text{BN}$ ,当加热蒸发器体时,形成包含 $\text{TiB}_2/\text{TiNd}$ 的中间层14。有机载体剂由于受热而分解并/或蒸发。

[0057] 在存在铝的情况下,铝与氢化钛反应并转化,在蒸发器表面6或中间层14上形成润湿层12。甚至在加热蒸发器体之前,铝可设置在蒸发器表面上,或添加至受热的蒸发器体。

[0058] 涂层12为钛/铝合金层,该合金层包含至少一种或多种 $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 相。具体地讲,可形成 $\text{TiAl}_3$ 相。

[0059] 润湿层12使用铝促进蒸发器表面6的初始润湿。当添加额外的铝时,润湿蒸发器表面的能力保持稳定。铝沿着已经存在的润湿层12熔融并且均匀地分布在整个蒸发器表面6上。蒸发器体2在使用寿命中仅逐渐发生磨损,该使用寿命通常为若干工作小时。

[0060] 尽管润湿层12厚度低,但其对铝表现出特别良好的第一润湿行为,使得在蒸发器表面上实现均匀分布的熔融铝并因此可实现高蒸发率和高涂覆率。同时,蒸发器表面6上铝均匀的润湿和分布确保基体4的均匀加载,因为避免了所谓热点的形成。此类热点特别是由于蒸发器表面上各个点缺乏冷却造成的,这些点由存在缺陷的润湿产生并可导致过早磨损。最后,带涂层的蒸发器体的生产更为简单和经济,因为不必使用复杂的复合金属混合物。

[0061] 因此,根据本发明的蒸发器体可优选地用于基底的金属化,所述基底为例如使用铝通过在气相中进行物理气相沉积(PVD)所得的柔性塑料薄膜以及由塑料制成的其他主体。



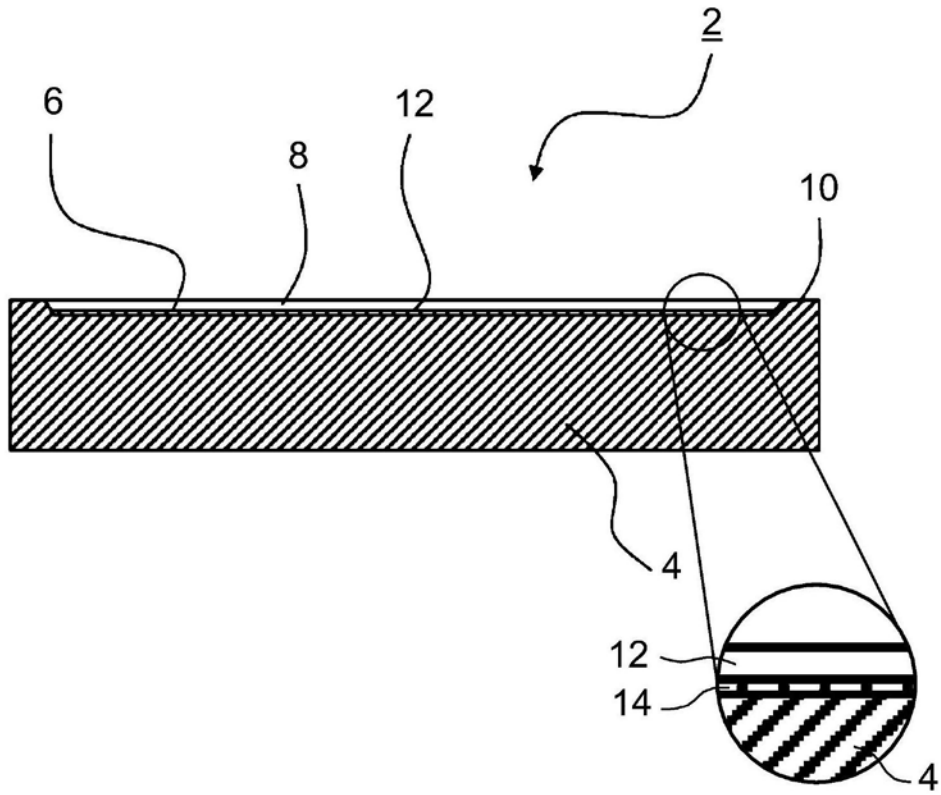


图1

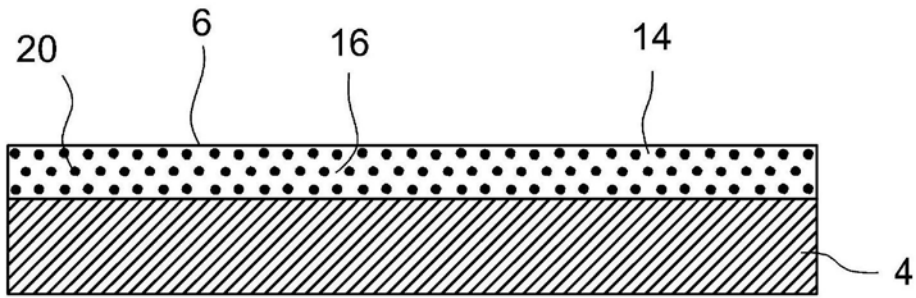


图2