

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240326**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433282**

(51) Int.Cl.  
**C23C 16/453 (2006.01)**  
**C23C 16/06 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **18.03.2020**

---

(54) **Sposób wytwarzania warstwy ochronnej z efektem optycznym  
na powierzchni przedmiotów metalowych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**20.09.2021 BUP 25/21**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**14.03.2022 WUP 11/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII  
NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAREK GODLEWSKI, Warszawa, PL**  
**RAFAŁ PIETRUSZKA, Warszawa, PL**  
**BARTŁOMIEJ WITKOWSKI, Warszawa, PL**

---

**PL 240326 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstwy ochronnej z efektem optycznym na powierzchni przedmiotów metalowych. Wytworzone powłoki oprócz funkcji ochronnej zmieniają nieco optyczne właściwości powierzchni przedmiotów, dając pogłębiony efekt wizualny. Dotyczy to w szczególności biżuterii, monet, orderów itp., które dzięki takiej powłoce nabierają połysku i specyficznej głębi koloru.

Istnieje wiele metod modyfikacji właściwości optycznych przedmiotów metalowych. Jedną z najbardziej popularnych metod, mającą zastosowanie w szczególności do biżuterii, jest oksydowanie (chemiczne lub elektrolityczne), czyli wytwarzanie na powierzchni przedmiotu warstwy tlenku metalu, z którego jest zrobiony. Metoda ta np. w przypadku srebra daje efekt postarzania srebra, tworząc ciemną warstwę. Tak przygotowana biżuteria nabiera pewnego uroku, szczególnie po połączeniu z kamieniami szlachetnymi, jednakże zakres kolorystyczny jest mocno ograniczony oraz nie ma możliwości nadania głębi czy poświaty.

Bardzo podobne efekty daje rutenowanie, czyli nakładanie warstwy rutenu, która ma naturalnie czarny kolor, a którą można rozjaśniać aż do ciemnej szarości. Również w tym przypadku zakres kolorystyczny jest mocno ograniczony, a warstwa pełni głównie rolę ochronną.

Podobnie, znanymi technikami są posrebrzanie, pozłacanie czy rodowanie. Techniki te polegają na pokrywaniu powierzchni metali warstwą odpowiedniego metalu (odpowiednio: srebro, złoto, rod). Elektem zastosowania tych technik do powierzchni przedmiotów metalowych jest to, że przyjmują one kolor i połysk metalu, którym zostały pokryte. Czyli zastosowanie takich pokryć niemal całkowicie zmienia wygląd przedmiotu. Ponadto, w zależności od wyboru metalu użytego na pokrycie, ceny takich przedmiotów mogą być bardzo wysokie (np. rod jest niezwykle drogim metalem).

Celem wynalazku jest opracowanie taniego i prostego sposobu wytwarzania powłok ochronnych i jednocześnie modyfikujących właściwości optyczne (pogłębianie koloru, dodanie poświaty) na powierzchni przedmiotów metalowych codziennego użytku, w szczególności na elementach biżuterii, monet, orderów, itp.

W sposobie według wynalazku, na powierzchni metalowych przedmiotów, w temperaturze 20–300°C osadza się metodą ALD (Atomic Layer Deposition), powłokę o grubości od 10 nm do 2  $\mu$ m, która składa się z co najmniej jednej warstwy tlenkowej ZnO, i/lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i/lub HfO<sub>2</sub>, i/lub TiO<sub>2</sub>, i/lub ZrO<sub>2</sub>. Przy czym osadzanie to prowadzi się w co najmniej 20 cyklach procesu ALD, stosując prekursory metali cynku, hafnu, cyrkonu, tytanu i glinu oraz prekursory tlenu o dozach z zakresu 0.01–20 s. Prekursorem cynku może być dimetylocynk lub dietylocynk. Prekursorem hafnu może być Tetrakis(dimethylamino)hafnium lub Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium. Prekursorem cyrkonu jest Tetrakis(dimethylamino)zirconium(IV). Prekursorem tytanu może być tetrakis(dimethylamino)titanium(IV) lub chlorek tytanu. Prekursorem glinu jest trimetyloaluminium, a prekursorem tlenu jest woda lub ozon.

Proponowany sposób, jest sposobem tanim i prostym, umożliwia uzyskanie powłoki, która nie tylko chroni powierzchnię przedmiotów metalowych, ale również zmienia ją optycznie. Powłoka zabezpiecza pokrytą powierzchnię przed działaniem czynników zewnętrznych, takich jak na przykład zarysowania mechaniczne lub korozja. Natomiast za pomocą grubości powłoki, jej rodzaju oraz odpowiednio dobranej konfiguracji osadzanych warstw można sterować efektem końcowym, to jest nowym efektem wizualnym, jaki uzyskuje przedmiot. Przedmiotowi można nadać nieco zmieniony odcień, pogłębienie koloru lub dodanie poświaty. Ponieważ każda z warstw tlenkowych charakteryzuje się innymi stałymi załamania światła, to odpowiednia kombinacja warstw powłoki (różne stałe, załamania światła i zjawisko interferencji światła), pozwala na uzyskanie nowego, innego, ciekawszego wyglądu przedmiotu. Metoda ALD wykorzystywana w sposobie według wynalazku zapewnia bardzo gęste upakowanie materiału (znacznie gęstsze niż w przypadku innych metod osadzania cienkich warstw), co bezpośrednio przekłada się na wytrzymałość pokrycia.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na czterech przykładach wykonania.

W pierwszym przykładzie, na przedmiocie srebrnym (srebrne kolczyki) wykonano powłokę zmieniającą ich optyczny wygląd (właściwości).

Powłoka składa się z pięciu warstw, z czego każda warstwa ma grubość 40 nm. Najpierw na powierzchni srebra osadzono warstwę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a następnie warstwę TiO<sub>2</sub>, warstwę ZnO, warstwę HfO<sub>2</sub> oraz warstwę ZrO<sub>2</sub>. Kolejność, w jakiej warstwy zostały osadzone, związana jest z odpowiednim dobo-rem współczynnika załamania światła. Pierwsza z warstw (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zapewnia dobre przyleganie warstw do pokrywanego obiektu, górna warstwa ZrO<sub>2</sub> jest niezwykle trwała. Przeprowadzone testy wykazały, że warstwy tlenkowe usytuowane w takiej kolejności charakteryzują się doskonałą biokompatybilnością.

W przykładowym sposobie, powłokę osadza się techniką ALD. Technika ALD jest odmianą metody chemicznego osadzania z fazy pary (ang. Chemical Vapor Deposition. CVD), która polega na naprzemiennym podawaniu reagentów, zwanych prekursorami, do komory reakcyjnej, w której na podłożu w wyniku chemicznej reakcji wymiany lub syntezy jest osadzana warstważądanego materiału. Po każdym podaniu prekursora następuje przedmuchiwanie komory reakcyjnej gazem obojętnym. Typowy cykl osadzania materiału w procesie ALD składa się z czterech etapów: czas podawania pierwszego prekursora, płukanie, czas podawania drugiego prekursora, płukanie. Grubość warstwy jest zdeterminowana ilością cykli.

Przykładowe kolczyki srebrne pokryto najpierw warstwą tlenkową  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a następnie kolejnymi warstwami. Całkowita grubość warstwy antyalergiczej wyniosła 200 nm. Warstwę tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) osadzono w 440 cyklach ALD, stosując jako prekursor glinowy trimetyloaluminium (TMA). Warstwę tlenku tytanu osadzono w 900 cyklach ALD, stosując chlorek tytanu jako prekursor tytanu. Warstwę tlenku cynku (ZnO) osadzono w 340 cyklach ALD, stosując jako prekursor cynkowy dietylocynk (DEZ). Warstwę tlenku hafnu osadzono w 250 cyklach ALD, stosując jako prekursor hafnu TDMAZ tetrakis(dimetylamido)hafnium). Warstwę tlenku cyrkonu osadzono w 250 cyklach ALD, stosując jako prekursor cyrkonu TDMAZ tetrakis(dimetylamido)zirconium. Wszystkie powyższe procesy wykonano w temperaturze wzrostu o wartości  $100^\circ\text{C}$  i przy użyciu wody dejonizowanej jako prekursora tlenu. Do przedmuchiwania pomiędzy kolejnymi dozami prekursorów stosowano gaz neutralny, jakim jest azot,  $\text{N}_2$  o wysokiej czystości 99.9999%. Osadzona powłoka zmieniła odcień srebrnych kolczyków i spowodowała pojawienie się delikatnej błękitnej poświaty widocznej w świetle dziennym.

W drugim przykładzie powłokę zmieniającą optyczne właściwości wykonano na przedmiocie z białego złota (również kolczyki).

Kolczyki zostały pokryte powłoką składającą się z warstw tlenku cynku (ZnO) i warstw tlenku hafnu  $\text{HfO}_2$  (po 5 warstw o grubości ok. 10 nm). Jako prekursora cynku użyto dimetylocynku, jako prekursora hafnu użyto tetrakis(ethylmethylamino)hafnium, a jako prekursora tlenu użyto ozonu. Najpierw na kolczyki została nałożona w temperaturze ok.  $300^\circ\text{C}$ , w 50 cyklach ALD warstwa ZnO. Następnie na osadzoną warstwę ZnO nałożono warstwę tlenku hafnu również w 50 cyklach ALD w tej samej temperaturze. Procesy te powtórzono jeszcze po 4 razy, co doprowadziło do powstania warstwy o grubości ok. 100 nm. Dobór tych dwóch warstw nie zmienił znacząco koloru kolczyków, ale nadał im dodatkową głębię (bardziej wyrazisty kolor).

W trzecim przykładzie powłokę zmieniającą optyczne właściwości nałożono na złoty przedmiot (złoty pierścionek).

Na pierścionek została nałożona powłoka jednowarstwowa w postaci warstwy tlenku cynku (ZnO) o grubości 10 nm. Powłokę osadzano w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  w 50 cyklach ALD, stosując jako prekursor dimetylocynk. Tak niska temperatura osadzania zapewnia amorficzny charakter warstwy, co przekłada się na jej wytrzymałość. Wytworzona powłoka zwiększyła połysk pierścionka, nadała mu bardzo ciekawą poświatę z refleksami świetlnymi, widocznymi szczególnie w świetle dziennym.

W czwartym przykładzie powłokę ochronną z efektem optycznym wykonano na przedmiocie ze srebra (wisiorek).

Wisiorek został pokryty powłoką złożoną z 20 warstw tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o grubości 50 nm i z 20 warstw tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) również o grubości ok. 50 nm, osadzonych naprzemiennie. Jako prekursora glinu użyto trimetyloaluminium, jako prekursora tytanu użyto tetrakis(dimetylamino)titanium(IV), a jako prekursora tlenu użyto wody. Najpierw na wisiorek została nałożona warstwa tlenku glinu w 500 cyklach ALD w temperaturze ok.  $300^\circ\text{C}$ . Następnie nałożono warstwę tlenku tytanu w 1000 cyklach ALD w tej samej temperaturze. Procesy te powtórzono jeszcze po 19 razy, co doprowadziło do powstania warstwy o grubości ok. 2  $\mu\text{m}$ . Dobór tych dwóch warstw oraz ich grubości spowodował powstanie na powierzchni wisiorka bardzo widocznych refleksów świetlnych, widocznych w świetle dziennym i przy oświetleniu sztucznym, oraz spowodował, że złota powierzchnia nabrała dodatkowej głębi.

Opisany na powyższych przykładach sposób wytwarzania warstwy ochronnej z efektem optycznym na powierzchni przedmiotów jest prosty i stosunkowo tani, ponieważ nie wymaga stosowania skomplikowanych wieloetapowych procesów przygotowania podłoży czy wygrzewania. Wzrost warstw z materiałów tlenkowych może odbywać się w stosunkowo niskich temperaturach z zakresu  $50\text{--}300^\circ\text{C}$ . Możliwe jest więc także pokrywanie kamieni szlachetnych i ozdób emaliowanych występujących w biżuterii, a podatnych na zarysowania, zabrudzenia czy utlenianie.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstwy ochronnej z efektem optycznym na powierzchni przedmiotów metalowych, **znamienny tym**, że na powierzchni tych przedmiotów, w temperaturze 20–300°C osadza się metodą ALD (Atomic Layer Deposition), powłokę o grubości od 10 nm do 2  $\mu\text{m}$  złożoną z co najmniej jednej warstwy tlenkowej ZnO, i/lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i/lub  $\text{Hf}_2\text{O}$ , i/lub  $\text{TiO}_2$ , i/lub  $\text{ZrO}_2$ , przy czym osadzanie to prowadzi się w co najmniej 20 cyklach procesu ALD, stosując prekursory metali cynku, hafnu, cyrkonu, tytanu i glinu oraz prekursory tlenu o dozach z zakresu 0.01–20 s.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prekursorem cynku jest dimetylocynk lub dietylocynk.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prekursorem hafnu jest Tetrakis(dimetylamino)hafnium lub Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prekursorem cyrkonu jest Tetrakis(dimetylamino)zirconium(IV).
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prekursorem tytanu jest tetrakis(dimetylamino)titanium(IV) lub chlorek tytanu.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prekursorem glinu jest trimetyloaluminium.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prekursorem tlenu jest woda lub ozon.