

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2016-378

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

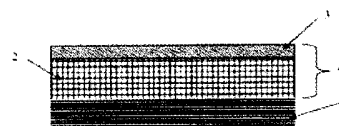
(22) Přihlášeno: **27.06.2016**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **03.01.2018**
(Věstník č. 1/2018)

(71) Přihlašovatel:
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha 8, CZ

(72) Původce:
Ing. Michal Novotný, Ph.D., Praha 8, CZ
Dr. Ing. Jiří Bulíř, Praha 8, CZ
Ing. Ján Lančok, Ph.D., Praha 8, CZ
RNDr. Petr Pokorný, CSc., Praha 8, CZ

(74) Zástupce:
CITT, Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Karel Bauer,
Za Radnicí 835, 252 41 Dolní Břežany



(54) Název přihlášky vynálezu:
Metoda přípravy vrstev černého hliníku, charakterizovaných vysokou optickou hustotou a nízkou odrazivostí, pomocí magnetronového naprašování, využití povlaku drahého kovu pro ochranu a vylepšení vlastností těchto vrstev a jejich aplikace pro tepelně absorpční pokrytí anod

(57) Anotace:
Předmětem navrhovaného patentu je metoda přípravy tenkých vrstev (2) „černého“ hliníku pomocí vakuové techniky magnetronového naprašování, využití povlaku (4) s vrstvou (3) drahého kovu pro ochranu a vylepšení vlastností těchto vrstev a aplikace tohoto povlaku pro tepelně absorpční pokrytí anod. Pro přípravu vrstev (2) je využit jako zdrojový materiál terč čistého hliníku a modifikace vlastností vrstev (3) je dosaženo vhodnou kombinací depozičních podmínek. Vrstvy (2) černého hliníku vykazují díky specifické nanostruktúře povrchu vynikající absorpční vlastnosti v ultrafialové (UV), viditelné a infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření. Zvolená metoda umožňuje efektivně a levně připravovat tyto vrstvy na různé substráty (např. sklo, ocel) a je vhodná i pro pokrývání velkých ploch. Překrytí vrstvy (2) „černého“ hliníku tenkou vrstvou (3) drahého kovu umožňuje další vylepšení zmiňovaných vlastností a navíc poskytuje její ochranu.

CZ 2016 - 378 A3

Metoda přípravy vrstev černého hliníku pomocí magnetronového naprašování, využití povlaku drahého kovu pro ochranu a vylepšení vlastností těchto vrstev a jejich aplikace pro tepelně absorpční pokrytí anod

Oblast techniky

Řešení se týká přípravy tenkých vrstev „černého“ hliníku pomocí vakuové techniky magnetronového naprašování a jejich aplikace pro tepelně absorpční pokrytí anod.

Dosavadní stav techniky

Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je hojně využívanou metodou přípravy tenkých vrstev s rozmanitými fyzikálními vlastnostmi s uplatněním v základním výzkumu i v průmyslu. Umožňuje pokrývat homogenně velké plochy a také dutiny CZ305631. V současnosti existuje celá řada technik magnetronového naprašování, kdy je možné k buzení výboje využít stejnosměrné, pulzní stejnosměrné nebo střídavé elektrické napětí. Je možné pracovat jak v inertoní tak v reaktivní atmosféře – reaktivní naprašování. Magnetronové naprašování má minimální dopad na životní prostředí a je z tohoto hlediska preferovanou technikou pro přípravu tenkých vrstev [1].

Vrstvy černého hliníku

U vrstev „černého“ hliníku se pod pojmem "černý" obecně rozumí to, že vrstva vykazuje ve viditelné a v blízké infračervené oblasti spektra: vysokou optickou hustotu (D), nízkou odrazivost (R) a nízkou difuzní odrazivost (R_D). Někteří autoři používají pojem „černý“ hliník již pro poměrně nízké hodnoty D a vysoké hodnoty R , $D > 0,3$ a $R < 0,79$, kdy však preferují hodnoty $D > 1$ a $R < 0,4$. Pro aplikace vrstev „černého“ hliníku jako absorberu jsou charakteristické $D > 3$, $R < 0,01$ a $R_D < 0,08$ ve viditelné a $R_D < 0,05$ v blízké infračervené oblasti spektra. Příprava a vlastnosti vrstev „černého“ hliníku byla popsána pro techniku vakuového naprašování [2-4], US3392297, CA1061193. Depozice vakuovým naprašováním probíhá v atmosféře vzduchu o tlaku 0,13 Pa US3392297 nebo v rozmezí tlaků 0,26 Pa až 1,3 Pa CA1061193. V případě naprašování a naprašování v atmosféře s obsahem kyslíku je tedy nutné

přesněji popisovat vrstvy jako sub-stechiometrické vrstvy „černého“ oxidu hliníku. V patentových dokumentech EP1522606, US005766827A a EP0732221A1 se přímo zaměřují na řízené ovlivňování podílu kyslíku v připravené vrstvě. Patentový dokument EP1522606 popisuje depozice „černých“ vrstev na bázi oxidu hliníku pomocí napařování na posuvný foliový substrát a ukazuje závislost jejich reflektivity na obsahu kyslíku. Depozice hliník/oxidových a gradovaných vrstev napařováním za přítomnosti buď kyslíku, vodní páry, síry nebo sirovodíku v pracovní atmosféře jsou popsány v patentových dokumentech US005766827 a EP0732221. Obsah kyslíku v těchto „černých“ vrstvách oxidu hliníku byl od 19 do 58 at%. Magnetronové napařování je běžně využíváno pro přípravu „lesklých“ tenkých elektricky vodivých vrstev hliníku, přičemž pro odborníka v oboru, lesklost je definovaná pomocí reflektivity větší než 30%, kdy depozice probíhá pouze v atmosféře argonu o tlaku (0,1 až 10 Pa). V oblasti přípravy „černých“ vrstev bylo magnetronové napařování využito např. pro černé dekorativní povrchy, kdy bylo využito pro odprašování kombinace dvou kovových terčů (titan a hliník) ve směsné atmosféře argonu, dusíku a kyslíku za vzniku multivrstvy nitridu titanu / oxidu hliníku WO2003064719. Černé a barevné vrstvy byly připravovány magnetronovým napařováním v atmosféře argonu z terče slitiny Ti-Al-O-N US4997538. V případě „černých“ vrstev na bázi oxidu hliníku dochází k zhoršení elektrotransportních vlastností, jež může být nežádoucí pro některé aplikace v elektrotechnice. Metoda přípravy vrstev „černého“ hliníku pomocí magnetronového napařování bez kyslíkové atmosféry nebyla doposud prezentována.

Pokrytí anod vakuových elektronek

Pro správnou funkčnost výkonové vakuové elektronky je důležité odvádět přebytečné teplo z vnitřku elektronky tak, aby nedocházelo k nežádoucímu přehřátí jednotlivých součástí. Anoda je zpravidla nejlépe chlazená část elektronky a měla by z tohoto důvodu pohlcovat co možná nejvíce tepelného záření. Nedostatečné pohlcování tepelného záření vede k nárůstu teploty a tím ke kompletnímu narušení funkčnosti celé součástky. Pro zlepšení vlastností anody je možné využít černých – vysoce absorpčních povlaků. Tyto vrstvy musí odolat zahřívání ve vysokém vakuu na teplotu nad 500 ° C, a měly by být aplikovatelné na kovy a jejich slitiny. . Vrstvy musí též vykazovat nízkou tenzi par ($<10^6$ Pa při teplotě 800 K). V minulosti bylo vyvinuto několik řešení pro výrobu černých povlaků, které mají dobrou přilnavost k základnímu kovu, pomocí galvanického pokovování. V této oblasti se jedná převážně o černé

vrstvy založené na kovovém chromu. Tyto povlaky mohou obsahovat také vanad nebo nikl, nebo obojí, a mohou se skládat z jemně rozptýleného kovu a oxidu. Současná technologie černění měděné anody černým chromem se však jeví jako nedostatečná, a to především z důvodu špatné reprodukovatelnosti výroby. Podstatný je též negativní dopad galvanického procesu výroby na životní prostředí [1].

Přípravě absorpčních vrstev pro aplikace v katodových trubicích v barevných obrazovkách pomocí vakuového napařování se věnuje několik následujících patentových dokumentů. Dokument US20010021410 popisuje přípravu multivrstvy hliník/chrom, kde chrom slouží jako tepelně absorpční vrstva. Dokumenty US3392297 a CA1061193 zmiňují využití vrstev „černého“ hliníku, kde vrstva slouží pro zajištění lepšího přenosu tepla mezi maskou obrazovky a pohlinikovaným luminoforem. Vrstva „černého“ hliníku je prezentována pouze jako modifikace nezbytné „lesklé“ hliníkové vrstvy. Není tedy zřejmé, zda je možné uvažovat žádoucí funkce vrstvy „černého“ hliníku pro jiný substrát než hliníkový. Ve vakuových elektronkách se však využívají pro elektrody (anodu) i jiné materiály (kovy) než hliník, např. měď. Dokument CN102995090 popisuje využití složitého procesu anodizace k přípravě ochranné vrstvy pro vakuové elektronky s anodou z hliníku nebo slitiny hliníku.

Literatura:

- [1] Abele, E., R. Anderl, and H. Birkhofer, *Environmentally-Friendly Product Development: Methods and Tools*. 2007: Springer London.
- [2] Christiansen, A.B., G.P. Caringal, J.S. Clausen, M. Grajower, H. Taha, U. Levy, N.A. Mortensen, and A. Kristensen, *Black metal thin films by deposition on dielectric antireflective moth-eye nanostructures*. Sci Rep, 2015. **5**: p. 10563.
- [3] Riesenberg, R. and G. Schmidt, *Black Aluminum Films*. Vacuum, 1987. **37**(1-2): p. 183-186.
- [4] Crawford, G.H., E.J. Downing, and R.G. Schlemmer, *Metal/metal oxide coating*, 1984,

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je jednak vlastní metoda přípravy tenkých vrstev „černého“ hliníku pomocí vakuové techniky magnetronového napařování, aplikace svrchní vrstvy drahého

kovu pro ochranu a vylepšení vlastností těchto vrstev, a využití těchto tenkovrstvých struktur pro tepelně absorpční pokrytí anod.

S výhodou se pro aplikaci svrchní vrstvy drahého kovu používá stejná metoda depozice. Ve výhodném provedení je to právě metoda magnetronového naprašování, která zefektivní technologický proces.

K přípravě svrchní vrstvy drahého kovu lze obecně použít fyzikální a chemické metody depozice tenkých vrstev.

Žádoucích optických vlastností „černého“ hliníku (vysoká optická hustota $D > 3$, nízká odrazivost $R < 0,01$ a nízká difuzní odrazivost od UV až blízké infračervené oblasti spektra $R_D < 0,08$) bylo docíleno díky růstu vrstev morfologie kombinující nano a mikrostrukturu. Jedná se tedy o silně porézní strukturu. Vlastnosti „černého“ hliníku ($R_D < 0,07$) byly dále vylepšeny pomocí překrytí tenkou vrstvou drahého kovu, ve výhodném provedení zlato, stříbro, platina, přičemž tloušťka tenké vrstvy drahého kovu je definována v řádu jednotek až desítek nanometrů.

Ve výhodném provedení se použije stříbro s tloušťkou 10 nm až 20 nm, která zajistila snížení hodnoty R_D o více než 10%. K absorpci světla ve vrstvách přispívá především efekt plasmonové rezonance, jejíž účinek je závislý na optických vlastnostech použitého kovu, ale též na vlastní nano/mikrostruktuře jeho povrchu.

Magnetronové naprašování oproti vakuovému napařování umožňuje díky větší energii částic a různým možnostem jejího řízení preciznější kontrolu struktury a morfologie vrstev, která je klíčová pro přípravu absorpčních vrstev „černého“ hliníku.

Růstu vrstev „černého hliníku“ specifické morfologie popsané výše a optických vlastností v závislosti na vlnové délce. Specifické optické vlastnosti jsou charakterizovány difuzní odrazivostí, která klesá od $R_D = 0,07$ do $R_D = 0,02$ s rostoucí vlnovou délkou od 400 nm do 2500 nm. Této vrstvy bylo dosaženo pomocí kombinace depozičních podmínek, zejména depozice v plynné směsi argonu a dusíku, kdy se parciální tlak dusíku pohybuje v intervalu od $0,5 \cdot 10^{-3}$ Pa až $2 \cdot 10^{-2}$ Pa a celkový tlak je v rozmezí 0,1 až 10 Pa. Celkový průtok plynů je v rozmezí 1 sccm až 50 sccm. Vrstvy, tvořící povlak, je možné deponovat na

dielektrický, vodivý (kovový) i polovodivý substrát, který může být anorganického i organického původu. Není vyžadováno dodatečné zahřívání substrátu.

S výhodou je použit jako substrát kov.

Využití magnetronového naprašování pro ochranné povlakování povrchu anody se jeví jako mnohem efektivnější metoda než současné metody povlakování.

Objasnění výkresů

Obr. 1 zobrazuje povrch vrstvy „černého“ hliníku nasnímaný pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu.

Obr. 2 zobrazuje povrch vrstvy „černého“ hliníku nasnímaný pomocí mikroskopu atomárních sil.

Obr. 3 zobrazuje příčný řez vrstvou „černého“ hliníku nasnímaný pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu.

Obr. 4 zobrazuje difuzní odrazivost vrstvy „černého“ hliníku.

Obr. 5 zobrazuje povlak „černého hliníku“ a drahého kovu na substrátu.

Příklad uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Pro přípravu vrstev 2 „černého“ hliníku bylo využito pulzní DC magnetronové naprašování (frekvence 10 kHz, střída 0,5). Jako terč byl využit čistý hliník. Depoziční proces probíhá v atmosféře argonu a dusíku. Průtok plynů je 16 sccm. Parciální tlak dusíku se pohybuje v intervalu $0,5 \cdot 10^{-3}$ Pa až $2 \cdot 10^{-2}$ Pa, celkový tlak je 0,5 Pa. Vzdálenost terče a substrátu od 2 cm do 15 cm. Hustota výkonu na terči 2 až 10 W/cm². Depoziční proces probíhá při pokojové teplotě substrátu, která může být díky zahřívání plazmatem zvýšena až na teplotu 100°C. Vrstvy 2 je možné deponovat na dielektrický, vodivý (kovový) i polovodivý substrát 1, který může být anorganického i organického původu. Není vyžadováno dodatečné zahřívání substrátu 1.

Typický povrch vrstev **2** „černého hliníku“ připravených magnetronovým naprašováním je na obr.1-3. Spektrální závislost difuzní odrazivosti v regionu vlnových délek od 250 nm do 2500 nm je na obr. 4.

Příklad 2

Vrstvy připravené podle příkladu 1 byly pokryty vrstvou **3** stříbra s využitím RF magnetronového naprašování (frekvence 13,56 MHz). Jako terč bylo využito čisté stříbro. Depoziční proces probíhá v atmosféře argonu. Průtok plynu je 20 sccm, tlak plynu je 3 Pa a RF výkon byl 50 W. Vzdálenost terče a substrátu je 10 cm. Hustota výkonu na terči je 0,6 W/cm². Depoziční proces probíhal při pokojové teplotě substrátu. Tloušťka vrstvy **3** stříbra byla 10 nm.

Příklad 3

Na měděnou anodu výkonové elektronky byly postupně nanесeny vrstvy **2** a **3** podle příkladu 1 a 2. V obou případech byla vzdálenost terče a povrchu 2 cm. Parametry vrstvy dle příkladu 1: tloušťka vrstvy **2** „černého“ hliníku 1 μm. Dle příkladu 2: tloušťka stříbrné vrstvy **3** je 10 nm. Povlak **4** efektivně absorboval infračervené záření, odváděla teplo z povrchu anody do chladiče a vykazovala stabilitu.

Průmyslová využitelnost

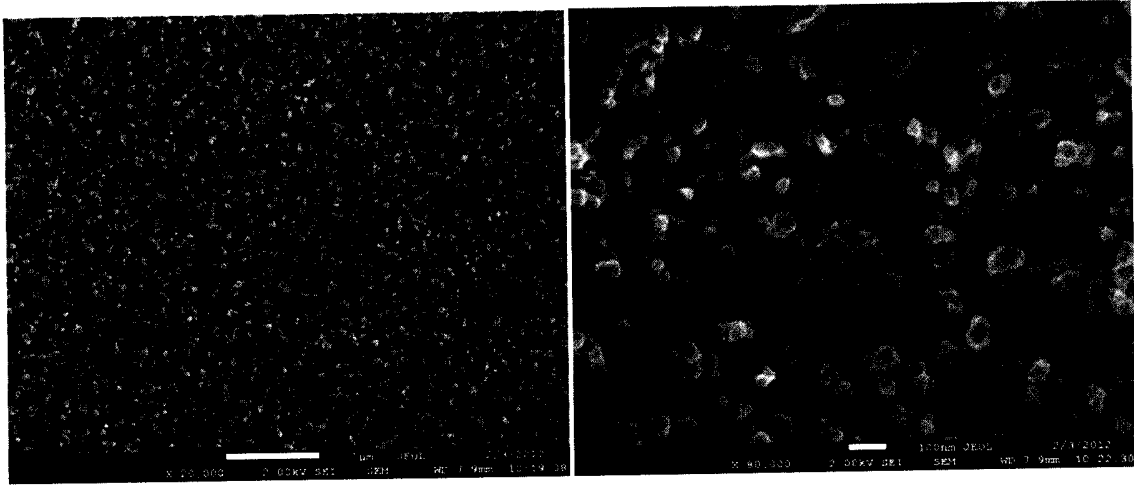
Povlak „černého hliníku“ a v kombinaci s tenkou vrstvou vzácného kovu může být použit jako tepelně absorpční povlak pro anody výkonových elektronek, absorbéry elektromagnetického záření a chemické senzory. Metoda přípravy tenkých vrstev „černého hliníku“ pomocí magnetronového naprašování je využitelná jako způsob přípravy této vrstvy s malým dopadem na životní prostředí. Vzhledem k vlastnostem vrstev a zvolené technice jejich přípravy je možné tyto vrstvy využít pro tepelně absorpční pokrytí anod vakuových elektronek.

PATENTOVÉ NÁROKY

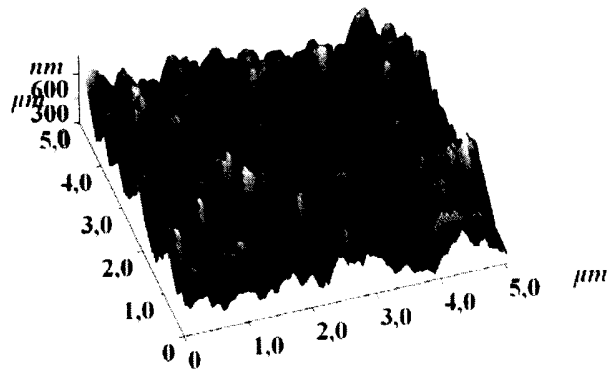
1. Způsob přípravy vrstev (2) „černého“ hliníku, **vyznačující se tím**, že vrstva (2) „černého“ hliníku je připravena pomocí vakuové techniky magnetronového naprašování.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že magnetronové naprašování „černého“ hliníku probíhá v plynné směsi argonu a dusíku, kdy se parciální tlak dusíku pohybuje v intervalu od $0,5 \cdot 10^{-3}$ Pa až $2 \cdot 10^{-2}$ Pa a celkový tlak je v rozmezí 0,1 až 10 Pa; a celkový průtok plynů je v rozmezí 1 sccm až 50 sccm.
3. Povlak (4), **vyznačující se tím**, že vrstva (3) drahého kovu je nanášena na vrstvu (2) „černého“ hliníku tak, že dojde k snížení difuzní odrazivosti a zajištění ochrany vrstvy (2) „černého“ hliníku.
4. Povlak (4) dle nároku 3, **vyznačující se tím**, že vrstva (2) „černého“ hliníku a vrstva (3) drahého kovu jsou připraveny pomocí magnetronového naprašování.
5. Povlak (4) podle nároku 3 nebo 4, **vyznačující se tím** tloušťkou vrstvy (3) drahého kovu je v řádu jednotek až desítek nanometrů.
6. Povlak (4) podle kteréhokoliv z nároků 3 až 5, **vyznačující se tím**, že je připraven na substrátu (1), který je dielektrický, vodivý nebo polovodivý materiál.
7. Způsob použití povlaku (4) podle kteréhokoliv z nároků 3 až 6 pro tepelně absorpční pokrytí anod.

PV 2016-378
27.08.16
1/2 8

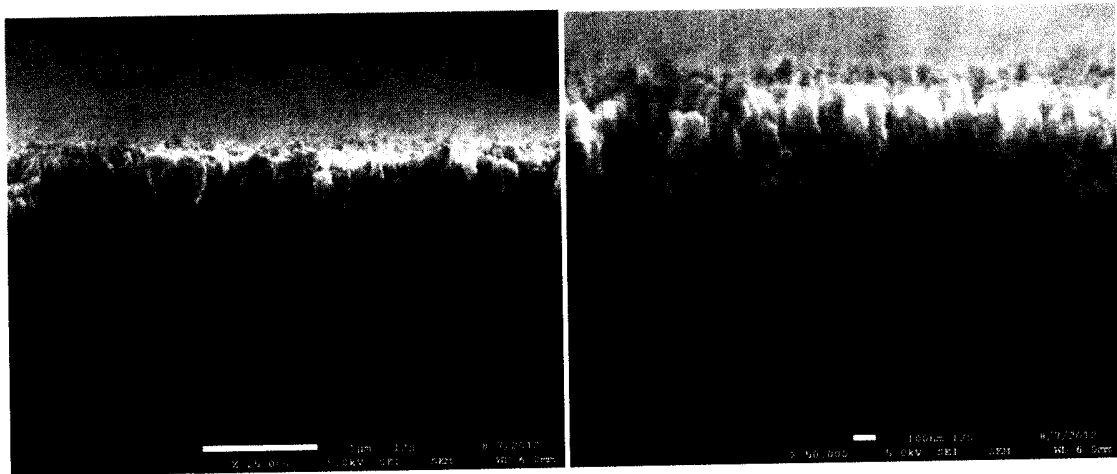
Výkresy



Obr. 1



Obr. 2

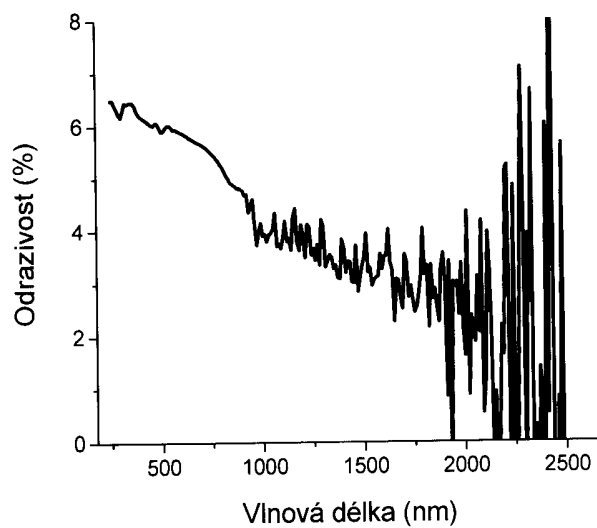


Obr. 3

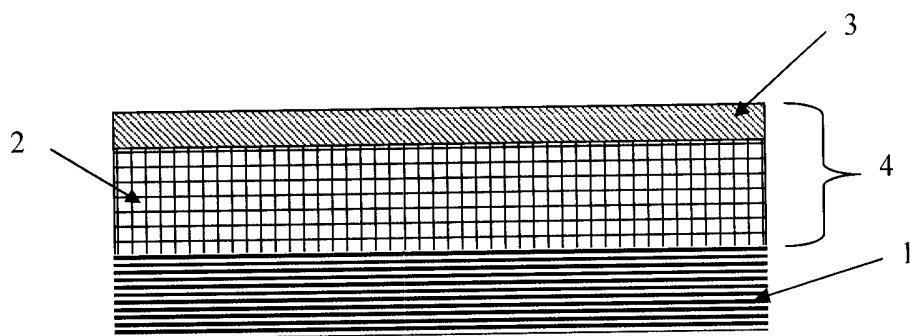
2/2

✂

27.06.16



Obr. 4



Obr. 5