

## **РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОЛИМЕРНЫЕ РУЛОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТОДОМ ДУАЛЬНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Ших С.К., Сипач В.С., Ковальчук Е.В.

Физико-технический институт НАН Беларуси  
г. Минск, Республика Беларусь

*Разработан технологический процесс и оборудование для нанесения покрытия оксида титана на полимерные рулонные материалы. Определены закономерности формирования температурного поля системы покрытие - подложка при воздействии на ее рабочую поверхность равномерно распределенного теплового потока, когда во время осаждения покрытий подложка совершает планетарное движение в технологической камере. Установлены основные технологические параметры, обеспечивающие получение магнетронных покрытий с требуемыми адгезионными характеристиками при минимальной деструкции подложки.*

**Ключевые слова:** оксид титана, покрытие, полимеры, магнетронный процесс нанесения

## **DEVELOPMENT EQUIPMENT AND TECHNOLOGIES FOR APPLYING PROTECTIVE COATINGS ON POLYMERIC ROLL MATERIALS BY DUAL MAGNETIC SPRAY**

S.K. Shih, V.S. Sipach, E.V. Kavalchuk

Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus

*The technological process and equipment for coating titanium oxide on polymer roll materials have been developed. The regularities in the formation of the temperature field of the coating-substrate system are determined when an evenly distributed heat flow is applied to its working surface, when during the deposition of coatings the substrate performs planetary motion in the process chamber. The main technological parameters that ensure the production of magnetron coatings with the required adhesion characteristics are established with minimal destruction of the substrate.*

**Keywords:** titanium oxide, coating, polymers, magnetron deposition process

**E-mail:** vmo@tut.by

## Введение

Тема исследований, результаты которых представлены в данной работе, обусловлена требованиями современного производства упаковочной, полиграфической и электротехнических отраслей промышленности, в части повышения эксплуатационных и потребительских характеристик изделий. Особенно востребованными они являются в области полиграфии при изготовлении защитных элементов ценных бумаг, акцизных марок с использованием голографического изображения. Для полиграфической продукции с элементами голографического изображения актуальным является разработка новых типов защитных покрытий, обеспечивающих повышенные эксплуатационные и потребительские свойства изделий [1].

В настоящее время при производстве полиграфической продукции с голографическим изображением в качестве защитных широко используются алюминиевые покрытия, чаще всего наносимые методом резистивного испарения в вакууме. Недостатками алюминиевого покрытия являются его низкая износостойкость, обусловленная как чрезвычайно низкой твердостью алюминия, так и его склонностью к окислению. Эти недостатки в процессе эксплуатации и хранения изделий приводят к быстрому накоплению дефектов изображения в виде множества царапин и матовых пятен вплоть до полной потери игры света. Кроме того, пленки алюминия являются непрозрачными. В процессе нанесения покрытия металлическая пленка частично планаризирует микрорельеф голографического изображения, что ослабляет дисперсию на дифракционных элементах голограммы.

В качестве альтернативы предлагается использование для защиты голографических изображений защитных покрытий, состоящих из слоев оксида титана.

Слои наносимого покрытия являются прозрачными, а коэффициент преломления лежит в диапазоне 2,1–2,5 единиц. Это позволяет обеспечить высокий коэффициент отражения света от границы раздела этих слоев и высокую дисперсию света на дифракционных элементах изображения. Дополнительным преимуществом прозрачного покрытия является усиление игры света за счет внутреннего отражения, достигающего 30%, между его слоями, а также за счет интерференционного поглощения, зависящего от угла падения света. При изменении угла падения меняется не только дисперсионная картина рассеяния, но и цвет изделия в целом, обусловленный изменением длины волны поглощаемого света [2].

**Целью настоящей работы** являлось разработка технологии и оборудования для нанесения покрытий оксида титана на полимерные рулонные материалы.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработка новых подходов к формированию покрытий на полимерных рулонных материалах, обеспечивающих необходимый уровень физико-механических и оптических свойств;
- разработка технологических принципов нанесения покрытий на полимерные рулонные материалы;
- разработка конструкторской документации и изготовление магнетрона с сопутствующим оборудованием для встраивания в существующее базовое оборудование для металлизации рулонных полимерных материалов;
- создание оборудования и производственного участка для реализации технологических процессов нанесения покрытий различной химической природы на рулонные полимерные материалы.

При дуальном магнетронном распылении два одинаковых электрически изолированных друг от друга магнетрона питаются среднечастотным переменным током [3–7].

Один из выводов источника питания подключен к одному магнетрону, а второй вывод – к другому магнетрону. В такой ситуации одну половину периода один магне-

трон работает катодом, а другой – анодом. В другую половину периода – наоборот. Мишень магнетрона, работающего в данную половину периода катодом, избавляется в это время от излишнего диэлектрика.

Таким образом, поверхности мишеней поочерёдно очищаются, что не даёт вырасти там толстому сплошному слою диэлектрика, и это позволяет предотвратить так называемое «исчезновение анода».

Дуальное магнетронное распыление широко используется промышленностью для нанесения покрытий в тех случаях, где требуется устойчивый режим работы в течение длительного времени.

Обычно частота переменного тока составляет 40 кГц, но в некоторых случаях она изменяется от 40 до 80 кГц.

Необходимо заметить, что система дуального магнетронного распыления также не лишена недостатков, к которым можно отнести необходимость наличия двух магнетронов и то, что работе мишеней в качестве анодов мешает окружающее их магнитное поле. Оно препятствует движению электронов и увеличивает анодное падение потенциала, что, в свою очередь, снижает скорость распыления [3].

Общий вид, использованные решения, функциональная схема установки и основные технические характеристики приведены на рис. 1–3 и в табл. 1.

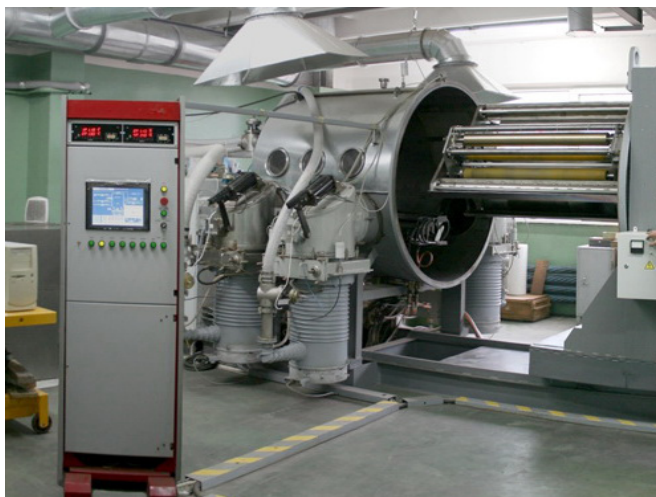


Рис. 1. Внешний вид установки

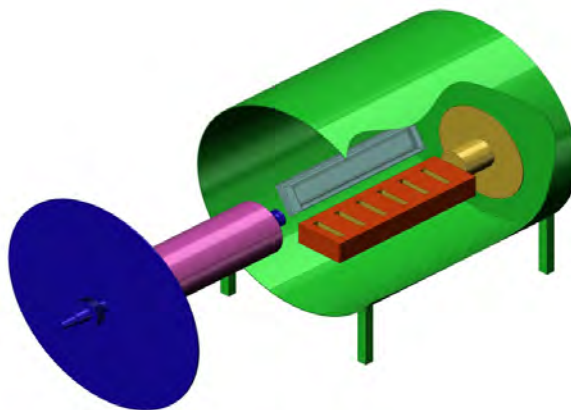


Рис. 2. Принципиальная схема установки для нанесения защитных покрытий на полимерные рулонные материалы

Табл. 1

### Основные технические характеристики модернизированной установки

Диаметр камеры, мм	1600
Ширина камеры, мм	1500
Ширина полимерной пленки, мм, не более	1050
Диаметр рулона пленки, мм, не более	400
Количество диффузионных насосов НВДМ400, шт	4
Общая откачная способность диффузионных насосов, л/сек	28000
Тип форвакуумных насосов для откачки камеры	AB3 125
Время откачки камеры (без рулона) до давления 10–2 Па, мин, не более	30
Линейная скорость пленки, м/с	1–10
Мощность дуального магнетрона, кВт	20
Неравномерность напыленного слоя пленки по длине и ширине, %, не более	5
Предельное остаточное давление в камере, Па, не более	$6 \times 10^{-3}$
Суммарное натекание в вакуумную камеру, м <sup>3</sup> Па/с	10–2
Температура охлаждения барабана, °С, не более	20
Температура нагрева барабана, °С, не менее	25
Время достижения температуры охлаждения барабана, мин	15
Время достижения температуры нагрева барабана, мин	6
Площадь, занимаемая установкой, м <sup>2</sup>	60
Полная масса установки, кг	18000
Полная потребляемая мощность не более, кВт	200
Расход охлаждающей воды, л/сек	6,6
Длина установки, мм	8640
Ширина установки, мм	1780
Высота установки, мм	2430

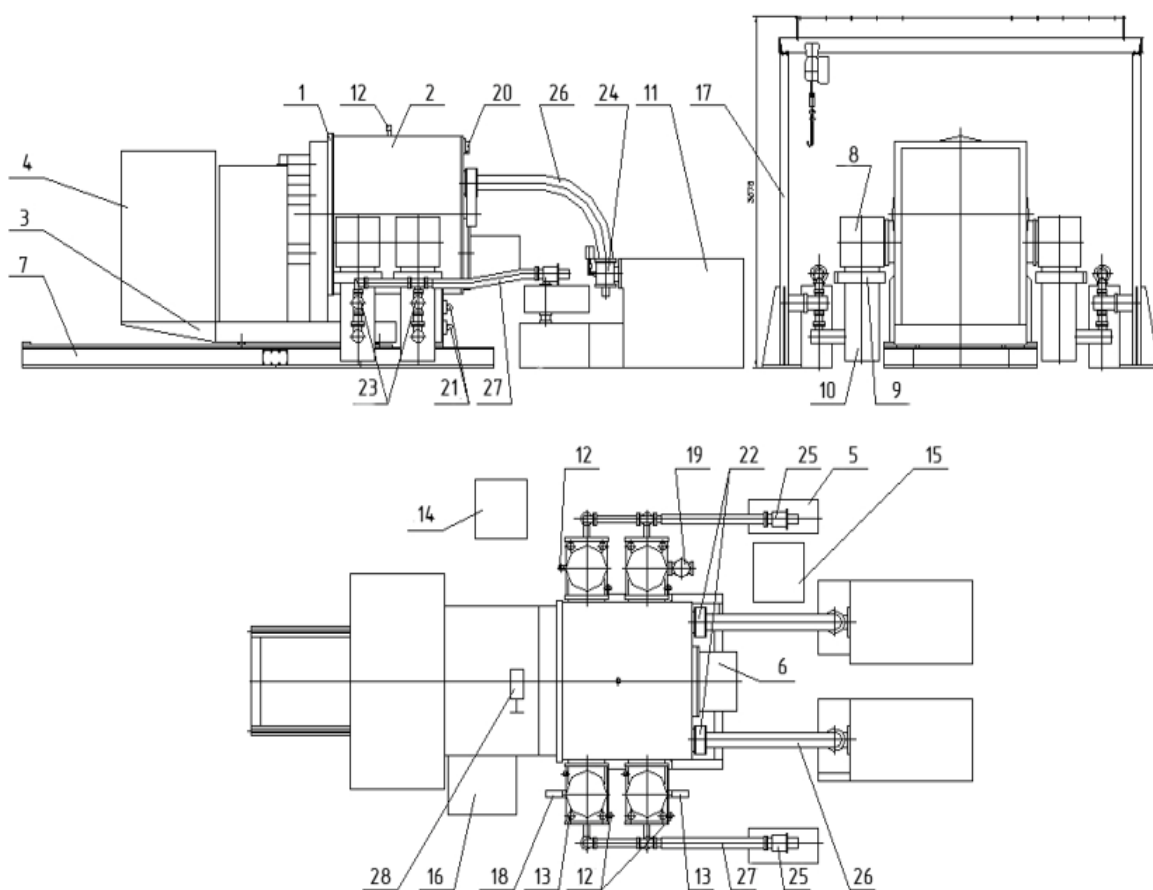


Рис. 3. Функциональная схема установки для нанесения защитных покрытий  
 1 – механизм перемотки; 2 – камера; 3 – тележка; 4 – устройство нагрева и охлаждения;  
 5 – агрегат АВЗ-125; 6 – узел напыления; 7 – основание; 8 – затвор Ду 400; 9 – ловушка;  
 10 – насос НВДМ 400; 11 – бустер 2НВБМ 250; 12 – узел преобразователя ПМТ6-3;  
 13 – узел преобразователя ПММ32-1; 14 – стойка управления; 15 – насос Рутса Бора-673;  
 16 – стойка электроприводов; 17 – устройство подъемное; 18 – клапан напуска воздуха  
 ручной; 19 – клапан напуска воздуха; 20 – пневмосистема; 21 – система охлаждения;  
 22 – клапан форвакуумный VAT DN200; 23 – клапан форвакуумный Ду 63; 24 – клапан  
 аварийный Ду 150; 25 – клапан аварийный Ду 300; 26 – сильфоны соединительные  
 Ду 150; 27 – полимерные соединитель Ду 63; 28 – привод перемещения тележки

Необходимость металлизации рулонных материалов с использованием магнетронного напыления потребовала дополнения системы компьютерного управления приводами лентопротяжного механизма с целью возможности высокопроизводительной обработки рулонных материалов шириной до 1050 мм при скоростях перемотки в диапазоне 0,01–0,5 м/с, а также разработки программ управления рабочими параметрами дуального магнетрона (табл. 2).

Покрyтия двуокиси титана наносились на поверхность предварительно активированных ПЭТ пленок. Корректировка технологических параметров осуществлялась с применением разработанных в ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси» методик (методика контроля качества покрытий на полимерных рулонных материалах и методика контроля качества рулонов полимерных материалов).

Табл. 2

### Характеристики разработанной системы управления магнетроном

Тип системы	PLC
Основа	промышленные контроллеры WAGO
надежность работы установки в автоматическом и ручном режимах управления	да
удобный способ создания технологического маршрута цикла напыления (технологического рецепта) в рамках характеристик применяемых технологических устройств, задания необходимой последовательности их работы в соответствии с заданными значениями технологических параметров	да
сохранение в памяти компьютера (на жестком диске) до 100 шт. и более разработанных технологических рецептов	да
вызов из памяти компьютера необходимого рецепта в процессе работы на вакуумной установке	да
возможность редактирования рецептов и удаления рецептов при необходимости	да
возможность технолога на любом этапе автоматической работы установки по выбранному рецепту остановить технологический процесс, откорректировать незавершенные шаги и воспроизвести их с момента остановки	да
возможность установки защиты от несанкционированного доступа к управляющим программам (оператор не должен иметь доступа к изменению технологического рецепта во время работы)	да
возможность протоколирования данных о выполнении технологических рецептов, их извлечения в любое время для анализа с выводом в виде таблиц, диаграмм на монитор	да
возможность сохранения в памяти компьютера (на жестком диске) до 1000 и более протоколов произведенных циклов напыления и распечатки на бумажный носитель в виде диаграмм	да

Для оптимизации процесса нанесения покрытий с учетом низкой температурной стойкости подложек проведены исследования температурного поля системы покрытие - подложка в зависимости от режимов работы магнетрона, а также условий конденсации. Исследования температурного поля проводили в радиальном направлении в положениях 0-20-40-60 мм от центра магнетрона на расстояниях от распыляемой мишени 50-100-150 мм. В процессе исследования варьировали ток разряда от 1 до 10 А через каждые 0, 5 А и давление остаточной атмосферы в интервале  $1 \times 10^{-1} - 7 \times 10^{-1}$  Па. Материал распыления – титан технической чистоты, подложка – полиэтилентерефталат толщиной 30 мкм. Приемником излучаемой энергии служил зонд, приемная часть которого 5 мм изолирована от коаксиально расположенного экрана длиной 30 мм. Контроль температуры осуществлялся прямым измерением с помощью безинерционной ХА термопары, зачеканенной в приемную часть зонда.

На рис. 4 приведена зависимость температура подложки в радиальном направлении от мощности разряда. Следует отметить, что изменение температуры подложки в зависимости от остаточного давления в камере в указанном интервале незначитель-

но, и не превышает 5–8 °С. Видно, что с увеличением расстояния от мишени различия в значениях температуры по сечению потока снижаются. При этом изменение расстояния до подложки обратно пропорционально изменяет температурный порог с точностью, обеспечиваемой методикой измерения. Уменьшение расстояния до подложки приводит к увеличению разницы температурных значений, соответствующих центральным и периферийным частям мишени. В то же время на больших удалениях от мишени изменение мощности а разряда обеспечивает монотонное изменение температуры.

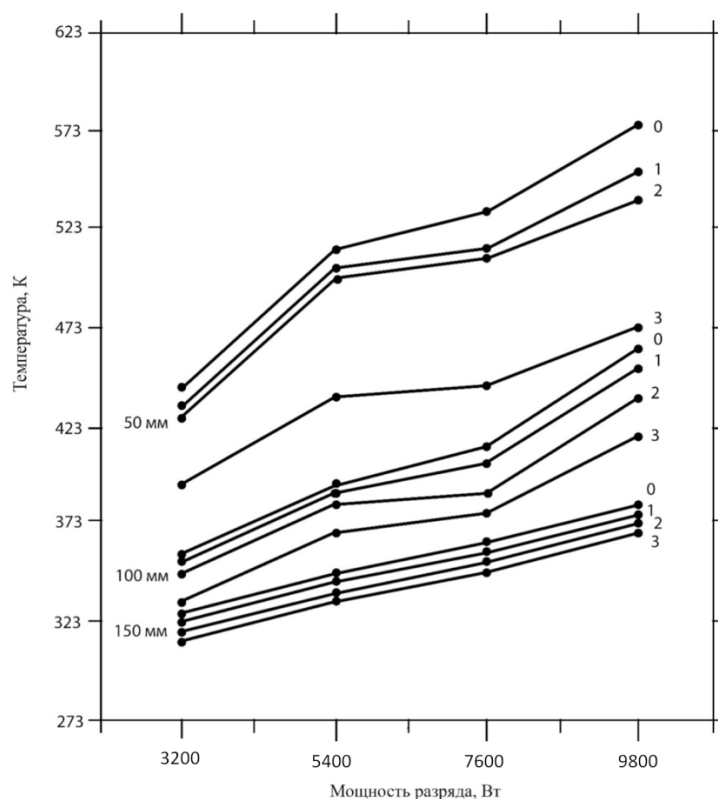


Рис.4. Влияние мощности разряда на распределение температуры подложки в радиальном направлении при удалении от мишени на 50, 100, 150 мм 0–L = 0 мм; 1–L = 20 мм; 2–L = 40 мм; 3–L = 60 мм.

Из характера приведенных зависимостей видно, что наиболее технологичными с точки зрения получения требуемого сочетания адгезия – деструкция подложки являются условия, соответствующие максимальному удалению подложек от распыляемой мишени. При этом обеспечиваются одновременно пропорционально низкий уровень нагрева и минимальный разброс значений температуры в поле подложки, и, как следствие, предполагается однородность структуры. Однако в таких условиях пропорционально снижается производительность процесса.

Соотношение значений температур, и соответствующих точек контроля, показывают отклонение от известных зависимостей, характерных при фотонном нагреве и подчиняется в основном закономерностям, характерным при корпускулярном теплообмене.

Температурное давление на подложку оказывает влияние на структурное состояние конденсируемого материала, проявляющееся в его кристаллизации. В свою очередь потери тепла на кристаллизацию изменяют линейный характер нагрева подложки.

Условием теплового баланса является горизонтальный участок нагрева подложки в координатах: удаление от мишени 50 мм, радиальное удаление от оси потока 60 мм. Нарушение теплового баланса повышением мощности разряда вызывает повторное обгоняющее повышение температуры. Однако конкурирующее влияние кристаллизации сохраняется.

С повышением давления рабочего газа в камере до 8–10 Па, приведенная к току разряда температура подложек возрастает. При этом скорость напыления резко снижается ввиду рассеяния распыляемого материала на молекулах газа. Это связано со сменой механизма нагрева. С повышением давления количество плазмы, локализованной вблизи мишени магнетрона, увеличивается, при этом естественно возрастает роль лучистого теплообмена. Использование лучистого тепла наиболее эффективно на малых расстояниях до 50 мм.

Основные характеристики изготовленного оборудования представлены в табл. 3.

**Табл.3**

**Основные характеристики дуального магнетронного  
оборудования и полученных покрытий**

Плотность мощности плазменного потока, Вт/см <sup>2</sup> , не менее	25
Неравномерность толщины покрытия, %, менее	5
Время выхода магнетрона на рабочий режим, мин, не более	30
Производительность, м <sup>2</sup> /мин	0,1–10
Коэффициент преломления покрытия, не менее	2,0
Твердость покрытия, МПа	500

**Заключение:**

Впервые в Беларуси разработан технологический процесс и оборудование для нанесения покрытия оксида титана на движущиеся подложки из полимерных рулонных материалов. Определены закономерности формирования температурного поля системы покрытие - подложка при воздействии на ее рабочую поверхность равномерно распределенного теплового потока, когда во время осаждения покрытий подложка совершает линейное движение в технологической камере. Установлены основные технологические параметры, обеспечивающие получение магнетронных покрытий с требуемыми адгезионными характеристиками при минимальной деструкции подложки. Проведенные исследования могут служить основой для оптимизации технологических параметров магнетронного процесса нанесения широкого спектра защитных покрытий на полимерные подложки.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Design, plasma studies, and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil / Engstrom C., Berlind T., Birch J. et al. // Vacuum, V. 56, 2000, p. 107-113.
2. Губанова Л.А., Оптические покрытия. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2012. – 101с.
3. Sputtering process and apparatus / Chaplin J.S. // United States Patent № 4.166.018, 1979.
4. Magnetic field designs for cylindrical-post magnetron discharge sources / Yeom G.Y., Thornton J.A., Penfold A.S. // J.Vac.Sci.Technol., V. 6, № 6, 1988, p.3156-3158.
5. Pulsed magnetron sputter technology / Schiller S., Goedicke K., Reschke J. et al. // Surf. and Coat. Technol., V.61, 1993, p. 331-337.
6. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films / Kelly P.J., Henderson P.S., Arnell R.D. et al. // J.Vac.Sci.Technol., V. 18, № 6, 2000, p. 2890-2896.



7. Magnetic field designs for cylindrical-post magnetron discharge sources / Yeom G.Y., Thornton J.A., Penfold A.S. // J.Vac.Sci.Technol., V. 6, N° 6, 1988, p.3156-3158.

#### REFERENCES

1. Design, plasma studies, and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil / Engstrom C., Berlind T., Birch J. et al. // Vacuum, V. 56, 2000, p.107-113.
2. Gubanova LA, Optical coatings. Tutorial. - St. Petersburg: SPbSU ITMO, 2012. - 101s. (in Russian)
3. Sputtering process and apparatus / Chaplin J.S. // United States Patent N° 4.166.018, 1979.
4. Magnetic field designs for cylindrical-post magnetron discharge sources / Yeom G.Y., Thornton J.A., Penfold A.S. // J.Vac.Sci.Technol., V. 6, N° 6, 1988, p.3156-3158.
5. Pulsed magnetron sputter technology / Schiller S., Goedicke K., Reschke J. et al. // Surf. and Coat. Technol., V.61, 1993, p. 331-337.
6. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films / Kelly P.J., Henderson P.S., Arnell R.D. et al. // J.Vac.Sci.Technol., V. 18, N° 6, 2000, p. 2890-2896.
7. Magnetic field designs for cylindrical-post magnetron discharge sources / Yeom G.Y., Thornton J.A., Penfold A.S. // J.Vac.Sci.Technol., V. 6, N° 6, 1988, p.3156-3158.