

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045478**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента	(51) Int. Cl.	<i>C23C 16/40</i> (2006.01)
2023.11.28		<i>C23C 16/50</i> (2006.01)
(21) Номер заявки		<i>C23C 16/32</i> (2006.01)
202191727		<i>C23C 16/455</i> (2006.01)
(22) Дата подачи заявки		<i>C23C 16/503</i> (2006.01)
2019.12.17		<i>C23C 16/513</i> (2006.01)
		<i>C23C 16/54</i> (2006.01)
		<i>H01J 37/32</i> (2006.01)

(54) **СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛ**

(31) 18215298.3	(56) US-A-6077567
(32) 2018.12.21	US-A1-2004009676
(33) EP	US-A1-2010028238
(43) 2021.09.03	EP-A1-1956442
(86) PCT/EP2019/085638	
(87) WO 2020/127256 2020.06.25	
(71)(73) Заявитель и патентовладелец: АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)	
(72) Изобретатель: Арно Грегори (BE), Мишель Эрик (FR)	
(74) Представитель: Квашнин В.П. (RU)	

(57) Изобретение относится к металлической подложке, содержащей слой на основе оксида кремния, имеющий толщину, составляющую от 80 до 400 нм, содержащий от 5 до 30 ат.% углерода. Изобретение также включает способ осаждения с помощью PECVD слоя на основе оксида кремния, имеющего толщину, составляющую от 80 до 400 нм, содержащего от 5 до 30 ат.% углерода, на металлическую подложку.

B1

045478

045478

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к покрытию на основе оксида кремния для защиты металла от коррозии, а также к способу плазмохимического осаждения из паровой фазы для осаждения такого покрытия на металлах. Металл может представлять собой, например, любой тип стали. Металл может, в частности, также представлять собой легкий металл, например, на основе магния, алюминия, цинка или титана.

Эти металлы и их сплавы являются перспективными материалами для широкого диапазона вариантов применения, в частности, где снижение веса является важным, таких как автомобильный и авиационно-космический секторы, для снижения потребления топлива и, например, снижения выбросов CO₂. Металл может представлять собой анодированный или неанодированный алюминий или анодированный или неанодированный сплав алюминия.

Уровень техники

Существует множество покрытий для защиты металлических поверхностей от коррозии. Существуют покрытия на основе краски и покрытия на основе полимеров, которые легко наносятся, но обеспечивают ограниченную устойчивость к истиранию. Кроме того, краски не могут использоваться, если желателен блестящий металлический вид.

В прошлом часто использовались виды пассивирующей обработки или грунтования, предусматривающие соединения хрома для придания стойкости к коррозии. К сожалению, эти виды обработки являются токсичными и канцерогенными и подлежат запрету в большом числе стран. Альтернативные, не предусматривающие применение хрома виды обработки поверхностей или виды покрытия, такие как лазерное плакирование, термическое напыление, физическое осаждение из паровой фазы, анодирование, конверсионное покрытие и органические покрытия, исследовали для улучшения стойкости к коррозии с ограниченным успехом. Чаще всего они демонстрируют низкую стойкость к истиранию и ограниченную химическую стойкость.

Существуют покрытия на основе золь-гель технологии, которые обеспечивают возможность получения прозрачных покрытий. Однако способ осаждения этих покрытий на основе золь-гель технологии включает множество стадий, таких как грунтовка поверхности металла, отверждение золь-гелевого покрытия, и их по сути сложно осаждать равномерно на небольших металлических деталях.

Сущность изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение металлической подложки с коррозионно-стойким покрытием, которое обладает высокой механической и химической стойкостью, которое является прозрачным и которое можно легко равномерно наносить на металлические детали.

Другой целью настоящего изобретения является получение осажденного слоя, содержащего оксид кремния, путем применения способа плазмохимического осаждения из паровой фазы (PECVD) при низком давлении, в котором давление обычно составляет от 0,5 до 0,001 торр, что обеспечивает высокие скорости осаждения при низкой температуре и контроль количества загрязняющих веществ, в частности углерода, получаемого из предшественника. Для этого рабочие условия, в частности, относительно кислорода содержащего реакционноспособного газа, газа-предшественника и мощности плазмы необходимо выбирать таким образом, чтобы получать желаемую механическую и химическую стойкость. Авторы настоящего изобретения, в частности, обнаружили, что желаемую механическую и химическую стойкость получают для осажденного с помощью PECVD коррозионно-стойкого слоя на основе оксида кремния, содержащего от 5 до 30 ат.% углерода и по меньшей мере 80% по весу SiO₂ и имеющего толщину, составляющую от 80 до 400 нм.

Предшественник оксида кремния предпочтительно представляет собой углеводородсодержащий предшественник оксида кремния, такой как, например, TMDSO (тетраметилдисилоксан) и HMDSO (гексаметилдисилоксан) или TEOS (тетраэтоксисилан). В качестве альтернативы силан (SiH₂) можно использовать в комбинации с источником углерода, таким как CO₂, CH₂ или C₂H₄.

В зависимости от устройства для PECVD диапазон мощности, который можно применять, необходимо выражать различными способами.

В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения используют по меньшей мере один линейный двухлучевой источник плазмы.

В определенных других вариантах осуществления настоящего изобретения используют по меньшей мере один линейный источник плазмы с полым катодом. Такой источник плазмы, например, описан в WO 2010/017185.

Настоящее изобретение в определенном варианте осуществления относится к способу получения слоя, содержащего оксид кремния, на металлической подложке, предусматривающему:

а) использование устройства для плазмохимического осаждения из паровой фазы PECVD при низком давлении, содержащего по меньшей мере один линейный двухлучевой источник плазмы, при этом источник содержит по меньшей мере два электрода, соединенные с генератором переменного тока или пульсирующего постоянного тока, для осаждения указанных слоев на подложке;

б) подачу электрической мощности между двумя электродами так, чтобы плотность мощности плазмы составляла от 3 до 17 Вт/см² плазмы; и

с) нанесение на подложку газообразного углеродсодержащего предшественника оксида кремния при расходе от 125 до 750 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы и реакционно-способного газа на основе кислорода или кислородсодержащих производных при расходе от 500 до 2500 станд. см³/мин. на погонный метр источника плазмы.

Настоящее изобретение в альтернативном варианте осуществления относится к способу получения слоя, содержащего оксид кремния, на металлической подложке, предусматривающему:

а) использование устройства для PECVD при низком давлении, содержащего по меньшей мере один источник плазмы с полым катодом, при этом источник содержит по меньшей мере один электрод, соединенный с генератором переменного тока, постоянного тока или пульсирующего постоянного тока, для осаждения указанных слоев на подложке;

б) подачу электрической мощности на источник плазмы так, чтобы плотность мощности плазмы составляла от 10 до 50 кВт на 1 м плазмы; и

с) нанесение на подложку газообразного углеродсодержащего предшественника оксида кремния при расходе от 125 до 750 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы и реакционно-способного газа на основе кислорода или кислородсодержащих производных при расходе от 500 до 2500 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы.

Для стадии а) любого способа по настоящему изобретению требуется устройство для PECVD при низком давлении, давление в котором предпочтительно составляет от 0,001 до 0,5 торр, предпочтительно от 1 до 30 мторр и более предпочтительно от 3 до 20 мторр, при этом устройство обеспечено линейным двухлучевым источником плазмы или источником плазмы с полым катодом, соединенным с генератором переменного тока или пульсирующего постоянного тока, значения частоты которого обычно составляют от 5 до 150 кГц, предпочтительно от 5 до 100 кГц, или с генератором постоянного тока (последний только в случае источника с полым катодом). Устройства для PECVD, содержащие линейный двухлучевой источник плазмы, которые являются особенно подходящими для настоящего изобретения, коммерчески доступны и их можно получать, например, от GPi (General Plasma Inc. - США). Они являются линейными двухлучевыми источниками плазмы, соединенными с генератором переменного тока или пульсирующего постоянного тока. В качестве альтернативы устройству для PECVD, содержащему источник плазмы на основе полого катода, которые также соединены с вышеуказанными генераторами, также являются особенно подходящими для настоящего изобретения. Пример устройства для PECVD описан ниже. Источник PECVD соединен с вакуумной камерой. Эта вакуумная камера расположена так, что делает возможным расположение рядом друг с другом нескольких устройств для PECVD или еще одних устройств, характеризующихся другими формами осаждения. В определенных вариантах применения эти другие источники, которые делают возможными различные формы осаждения, представляют собой плоские или вращающиеся катоды для осаждения магнетронным распылением. Этот тип вакуумной камеры или устройства для нанесения покрытий может располагаться так, чтобы осуществлять сложные осаждения слоев на подложки или носители подложек с большими размерами, например, лист металла 1-20 м². Вакуумная камера может быть частью горизонтального устройства для нанесения покрытий, или вертикального устройства для нанесения покрытий, или барабанного устройства для нанесения покрытий, или бочковидного устройства для нанесения покрытий и может также содержать передаточную камеру. Используемый источник PECVD может состоять из линейного двухлучевого источника плазмы, содержащего две полости, в которых происходит разряд, и отверстия, из которых он выходит. Каждая полость соединена с трубой, что делает возможным введение в полость газа, который будет ионизироваться, и содержит электрод, соединенный с электрическим генератором, который обеспечивает или переменный ток (АС) или пульсирующий постоянный ток. Электрод способен выдерживать по меньшей мере один разряд магнетрона в полости. Источник плазмы включает ряд магнитов, которые обращены друг к другу и которые установлены в полости. Эти магниты расположены так, чтобы создавать нулевую точку магнитного поля в полости, где происходит разряд. Поскольку электроды каждой полости соединены с генератором переменного тока, в качестве альтернативы в каждой половине цикла они являются или анодом, или катодом. Газ, вводимый в каждую полость, таким образом ионизируется; он образует то, что известно как источник плазмы, который излучается из источника через отверстие в направлении подложки.

В качестве альтернативы используемый источник PECVD может состоять из полого катода, содержащего, например, две полости, образующие два электрода, соединенные с генератором переменного тока или пульсирующего постоянного тока, в которых происходит разряд, и отверстия, из которых он выходит. Каждая полость соединена с трубой, которая делает возможным введение в полость газа, который будет ионизироваться.

Ионизируемый газ обычно представляет собой O₂ или смесь O₂/Ar для осаждения оксидов. Частота электрического генератора обычно составляет от 5 до 150 кГц, предпочтительно от 5 до 100 кГц. Независимо от источника плазмы, газ-предшественник вводится равномерно вдоль источника плазмы. Этот газ-предшественник активируется этой плазмой. Подложка подносится близко к источнику, и тонкий слой осаждается на подложку из активированного газа. Расстояние между поверхностью подложки и отверстием источника плазмы, через которое плазма выходит из источника, предпочтительно составляет по

меньшей мере 2-20 см, более предпочтительно по меньшей мере 4-15 см. Количество ионизируемого газа, вводимого в полость, контролируется массовыми расходомерами, которые размещены на трубе между резервуаром для газа и источником плазмы. Количество газа-предшественника, вводимого в плазму, и расход ионов контролируется массовым расходомером жидкости/пара. Диапазон рабочего давления для источника плазмы обычно составляет от 1 до 500 мторр. Закачивание предпочтительно обеспечивается с помощью турбомолекулярных насосов. Для получения хорошей равномерности осаждения на подложке предпочтительным является закачивание вверх через источник.

Предпочтительно отношение расхода реакционного кислородсодержащего газа к расходу газообразного предшественника составляет по меньшей мере 3, предпочтительно от 3 до 50.

Температура, до которой доводят подложку, составляет от 20 до 60°C в зависимости от времени удержания подложки в плазме, например, в зависимости от скорости перемещения подложки под источником плазмы.

Содержание углерода в слое на основе оксида кремния предпочтительно определяется фотоэлектронной спектроскопией XPS или масс-спектрометрией вторичных ионов SIMS; его можно также определить с помощью рамановской спектроскопии, с помощью аналитических техник анализа ионного пучка, таких как NRA и RBS и пр.

Предпочтительно на стадии а) источник устройства для PECVD имеет размеры: длину от 250 до 4000 мм и ширину от 100 до 800 мм, что обеспечивает мощность от 5 кВт на погонный метр источника плазмы до 50 кВт, предпочтительно от 10 до 35 кВт на 1 м источника плазмы.

На стадии б) в случае линейного двухлучевого источника плазмы плотность мощности применяется между двумя электродами так, чтобы плотность мощности составляла от 3 до 17 Вт на 1 см² плазмы.

Ниже этой плотности мощности, составляющей 3 Вт на 1 см² плазмы, наблюдается слишком большое присутствие остатков предшественника, а при выше 17 Вт на 1 см² плазмы в покрытие может включаться недостаточное количество углерода.

На стадии б) в случае источника плазмы с полым катодом плотность мощности применяется между двумя электродами так, чтобы плотность мощности составляла от 10 до 50 кВт на 1 м плазмы, предпочтительно от 12 до 45 кВт на 1 м плазмы. Ниже этой плотности мощности, составляющей 10 кВт на 1 м плазмы, наблюдается слишком большое присутствие остатков предшественника, а при выше 50 кВт на 1 м плазмы, более того, даже иногда при выше 15 кВт на 1 м плазмы, в покрытие может включаться недостаточное количество углерода.

Газообразные углеродсодержащие предшественники оксида кремния со стадии с) обычно представляют собой TMDSO (1,1,3,3-тетраметилдисилоксан) и HMDSO (гексаметилдисилоксан) или TEOS (тетраэтоксисилан), причем этот список не является исчерпывающим. Эти предшественники обычно представляют собой кремнийорганические молекулы, алкоксисиланы, содержащие как углерод, водород, так и кислород рядом с кремнием. В зависимости от обстоятельств стадия с) может дополнительно включать нанесение на подложку дополнительного предшественника, например, для включения конкретного дополнительного оксида, такого как оксид титана или оксид циркония, для дополнительного улучшения механической и/или химической стойкости и/или для увеличения коэффициента преломления слоя на основе оксида кремния. Для цели настоящего изобретения слой на основе оксида кремния содержит по меньшей мере 80% по весу оксида кремния SiO₂. Слой на основе оксида кремния по настоящему изобретению может содержать не более приблизительно 15% по весу оксида титана, оксида циркония или их смеси.

Расход газообразного предшественника оксида кремния составляет от 100 до 1000 станд. см³/мин (стандартные кубические сантиметры в минуту) на погонный метр источника плазмы, предпочтительно от 150 до 500 станд. см³/мин или от 200 до 500 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы. Этот диапазон необходим для получения высоких степеней осаждения, подходящих для этой технологии, порядка 100-500 нм-м/мин. Реакционноспособный газ имеет в основе кислород или кислородсодержащие производные, причем последние предпочтительно выбраны из группы, состоящей из озона, пероксида водорода, воды и CO₂. Согласно вариантам осуществления реакционноспособный газ может в дополнение предпочтительно содержать инертный газ, такой как гелий, азот, аргон, неон или криптон, для содействия химическому разложению предшественников и для контроля ионной бомбардировки с помощью источника. Если присутствует, доля инертного газа в общей смеси (реакционноспособный газ/инертный газ) определяется отношением расхода реакционноспособного газа к расходу инертного газа и находится в диапазоне от 2 до 50, предпочтительно от 10 до 30, очень предпочтительно от 15 до 25. Этот выбор делает возможным контролирование зоны покрытия получаемого слоя. Расход реакционноспособного газа составляет от 500 до 20000 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы, предпочтительно от 800 до 20000 станд. см³/мин или от 1000 до 20000 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы. Такие значения характеризуются преимуществом, заключающимся в обеспечении количества реакционноспособного газа, которое является значительно большим, чем количество предшественников, что делает возможным контроль включения углерода в слой.

Слои обычно изготавливают так, чтобы их геометрическая толщина составляла от 80 до 400 нм, предпочтительно от 90 до 350 нм, в частности от 100 до 300 нм. Выбранная толщина зависит от технического

эффекта, желаемого для подложек, покрытых таким образом.

Варианты применения этого способа связаны с природой слоя, осаждаемого на подложке. Различные варианты осуществления настоящего изобретения для различных вариантов применения описаны ниже.

Согласно первому варианту осуществления способ используют для получения металлической подложки, на которой осаждаются, в непосредственном контакте с подложкой, слой на основе SiO_2 , предотвращающий коррозию металла. Содержание углерода в данном слое должно составлять от 5 до 30 ат.% для максимизации стойкости к коррозии.

Металлическая подложка может содержать любое одно или комбинацию из следующего: алюминий; сплав алюминия; магний; сплав магния; сталь; алюминий; нержавеющая сталь; цинк или сплав цинка или титан или сплав титана. В конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения металлическая подложка содержит легкий металл или сплав металла и особенно таковые, обычно используемые для аэрокосмической и авиационной промышленности.

В конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения металлическая подложка имеет в основе магний, алюминий, цинк или титан или имеет в основе сплавы магния, алюминия, цинка или титана. В определенных конкретных вариантах осуществления металлическая подложка может быть анодирована с помощью любого способа анодирования, известного в данной области техники. В определенных конкретных вариантах осуществления для увеличения механической и химической стабильности слой анодированного металла, образованный с помощью способа анодирования на металлической подложке, может иметь толщину по меньшей мере 5 мкм, предпочтительно по меньшей мере 10 мкм, наиболее предпочтительно по меньшей мере 15 мкм. Эта толщина предпочтительно не превышает 50 мкм, чтобы предотвратить возможное образование дефектов, таких как трещины. Из-за пористости анодированных слоев особенно хорошее бездефектное покрытие является предпочтительным, чтобы гарантировать стойкость к коррозии.

В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения за стадией анодирования металла может следовать стадия окрашивания и/или стадия герметизации, хорошо известные в данной области техники. Эти краски или уплотнения должны быть хорошо отверждены, чтобы не мешать процессу PECVD, например, выделением газа.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения металл предпочтительно представляет собой анодированную алюминиевую подложку, где алюминиевая подложка была анодирована согласно способу, описанному в документе EP 3245317 A1, включенном посредством ссылки в данный документ. Стойкость к коррозии испытывали согласно испытанию на коррозию 9.57448 от Fiat group, включающему цикл испытаний:

- a) погружение на 10 мин в кислый раствор при pH 1 (0,1 мольный раствор HCl);
- b) промывка проточной водой и сушка сжатым воздухом;
- c) выдерживание в печи в течение 1 ± 5 мин при $40 \pm 3^\circ\text{C}$;
- d) погружение на 10 мин в щелочной раствор при pH 13,5 (водный раствор 12,7 г/л NaOH + 4,64 г/л Na_3PO_4);
- e) промывка проточной водой и высушивание сжатым воздухом.

В конце всего числа циклов испытаний обработанные образцы осматривали невооруженным глазом. Чтобы считаться устойчивым к коррозии после определенного числа циклов испытаний, не должно быть видимого изменения по сравнению с не подвергнутым испытаниям образцом.

Кроме того, блеск металлической подложки можно измерять до и после цикла испытаний. Чтобы считаться устойчивым к коррозии, снижение блеска не должно быть больше 10%, предпочтительно не больше 5%.

Кроме того, металлические подложки нагревают до температуры 50, 100, 150 или даже 200°C в течение 10, 20, 30 или даже 60 мин без появления трещин. В частности, они могут подвергаться и проходить второй цикл испытаний на коррозию после такой тепловой обработки.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что контролируемое содержание углерода по настоящему изобретению предотвращает образование микроотверстий за счет действия растворов с высоким или низким pH и в то же время предотвращает образование трещин при нагревании металлических подложек с покрытием.

Слой на основе оксида кремния можно получать с плотностью мощности, составляющей более 5 Вт на 1 см^2 плазмы для линейного двухлучевого источника плазмы или более 15 кВт на 1 м плазмы для линейного источника плазмы с полым катодом, причем динамическая скорость осаждения составляет менее 500 нм·м/мин, предпочтительно от 200 до 500 нм·м/мин. Значения давления составляют от 3 до 20 мторр или, в частности, от 3 до 15 мторр. В качестве предшественника используется органосилоановое производное, такое как, например, TMDSO, HMDSO или TEOS, а в качестве реакционноспособного газа используется кислородсодержащий газ, например чистый кислород, при этом отношение расхода кислорода к расходу органосилоанового производного составляет более 5, предпочтительно более 10, более того, даже более 15. Например, расход кислорода может составлять 1000 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ для линейного

источника длиной 250 мм, а расход предшественников - 100 станд. см³/мин. Добавление инертного газа улучшает степень покрытия пленкой, в частности, на неровной поверхности анодированной металлической подложки. Хорошо наносимые пленки можно получать путем добавления инертного газа, так что отношение расхода реакционноспособных газов к расходу инертного газа составляет по меньшей мере 3, предпочтительно от 3 до 50, предпочтительно от 5 до 40.

В альтернативной форме хорошо наносимые пленки можно получать путем модификации напряжения катода, которую можно проводить путем изменения составляющего материала электрода, или путем приспособления модулей электрического генератора, или путем изменения давления. Обычно напряжение, составляющее приблизительно 400 В, можно снижать до приблизительно 340 В, более того, даже 300 В. В другой альтернативной форме хорошо наносимые пленки можно получать путем увеличения давления до значений от 7 до 20 мторр или от 7 до 15 мторр, при этом значения 9-11 мторр являются такими, которые обеспечивают наилучшие результаты.

Значения, указанные выше для содержания углерода, можно в определенных вариантах осуществления настоящего изобретения получать путем изменения напряжения на катоде, что можно осуществлять путем изменения составляющего материала электрода, или путем приспособления модулей электрического генератора, или путем изменения давления. Обычно напряжение, составляющее приблизительно 400 В, можно снижать до приблизительно 340 В, более того, даже 300 В. В другом альтернативном варианте желаемые значения для содержания углерода можно получать путем работы в диапазоне давлений от 5 до 20 мторр, предпочтительно от 5 до 15 мторр, при этом значения 9-11 мторр являются такими, которые обеспечивают наилучшие результаты. Заявитель показал, что при использовании любого из этих вышеуказанных способов можно получить содержащие оксид кремния слои с содержанием углерода не больше 2 ат.%, более того, даже не больше 0,5 ат.%, и по меньшей мере 0,1 ат.%, более того, даже по меньшей мере 0,2 ат.%. Заявитель обнаружил, что это возможно только с помощью необходимой комбинации источника PECVD, соединенного с генератором из стадии а), конкретных значений плотности мощности плазмы и, предпочтительно, если значение отношения расхода реакционноспособного газа к расходу газообразного предшественника равняется по меньшей мере значению, необходимому для получения указанных слоев. Ввиду этого контролируемого содержания углерода слой на основе оксида кремния обеспечивает металлическую подложку с коррозионностойким покрытием, обладающую особенно хорошей химической и механической стойкостью. Плотность мощности плазмы определяется как мощность, рассеянная в плазме, генерируемой на электроде(ах), относительно размера плазмы.

"Погонный метр источника плазмы", также называемый в данном документе "общей длиной плазмы", определяется как расстояние между концами плазмы в направлении ширины подложки, на которую необходимо нанести покрытие, или носителя подложки, который необходимо обработать.

Для линейного двухлучевого источника плазмы "плотность мощности плазмы" можно определить как общую мощность, подаваемую на источник, поделенную на общую площадь поверхности плазмы, определенную саму по себе как площадь поверхности, параллельную подложке, заполненную плазмой, полученной из источника плазмы и рассчитанной путем умножения общей длины плазмы на ее общую ширину. "Общая ширина плазмы" определяется как расстояние между концами плазмы в направлении продвижения подложки, которую необходимо покрыть.

Для источника плазмы с полым катодом "плотность мощности плазмы" можно определить как общую мощность, подаваемую на источник, поделенную на общую длину плазмы. Настоящее изобретение определено в прилагаемых независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления определены в зависимых пунктах формулы изобретения. Настоящее изобретение также относится к способу осаждения коррозионностойкого покрытия на основе оксида кремния на металлическую подложку.

Линейное, барабанное устройство для нанесения покрытий, устройство для нанесения покрытий периодического действия или непрерывного действия, вертикальное или горизонтальное. Следует отметить, что настоящее изобретение относится ко всем возможным комбинациям признаков, перечисленных в формуле изобретения.

Описание вариантов осуществления

На металлические полоски из алюминия наносили покрытие с помощью двухлучевого источника PECVD с полым катодом, имеющим длину 40 см.

Используемый предшественник представлял собой TMDSO. Металлическая подложка перемещалась с постоянной скоростью на роликовом конвейере под источником PECVD в направлении, перпендикулярном длине источника. Параметры осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Мощность [кВт]	Расход предшественника [станд. см ³ /мин.]	Давление [мторр]	Расход O ₂ [станд. см ³ /мин.]	Скорость подложки [м/мин.]	Число проходов
Пр. 1	16	35,7	11	1918	0,5	2
Пр. 2	16	95	7	1200	0,7	1
Пр. 3	5	110	15	2400	1,5	2
Контрпр. 1	5	54	11	1900	0,16	2
Контрпр. 2	16	87	7	1918	8	2
Контрпр. 3	20	110	15	2400	2	2

Как можно увидеть из табл. 2, полученные алюминиевые полоски с покрытием подвергали испытанию на коррозию, описанному выше, и осматривали визуально. Кроме того, измеряли блеск перед испытанием на коррозию и после него и определяли разницу. Металлические полоски с покрытием затем подвергали нагреванию в атмосфере воздуха при температуре 100°C в течение 60 мин и осматривали визуально на наличие дефектов.

Таблица 2

	Толщина [нм]	Коррозия, визуально	Разница в блеске	Дефекты при нагревании
Пр. 1	300	Хорошо	<5%	Нет
Пр. 2	280	Хорошо	<10%	Нет
Пр. 3	200	Хорошо	<5%	Нет
Контрпр. 1	800	Хорошо	<5%	Да
Контрпр. 2	50	КО	>10%	Нет
Контрпр. 3	200	КО	>10%	Нет

В примерах пр. 1, пр. 2 и пр. 3 и контрпримерах контрпр. 1, контрпр. 2 предусмотрено содержание углерода, составляющее от 5 до 30 ат.%. Содержание углерода можно, например, определять с помощью анализа XPS. Эти образцы продемонстрировали хорошую стойкость к коррозии, показывая незаметное изменение блеска менее чем на 10%.

В контрпр. 3 предусмотрено содержание углерода менее 1 ат.%.

Примеры анодированного алюминия были покрыты таким же образом, как и примеры пр. 1, пр. 2, пр. 3, и они демонстрируют подобные результаты, но, кроме того, они могли подвергаться действию раствора с pH 13,5 при коррозии в течение по меньшей мере 20 мин без какого-либо видимого повреждения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Металлическая подложка, содержащая слой на основе оксида кремния, имеющий толщину, составляющую от 80 до 400 нм, содержащий от 5 до 30 ат.% углерода и по меньшей мере 80% по весу SiO₂.

2. Металлическая подложка по п.1, дополнительно содержащая слой анодированного металла между основным металлом и слоем на основе оксида кремния.

3. Металлическая подложка по любому из предыдущих пунктов, где слой на основе оксида кремния содержит не более 15% по весу оксида титана, оксида циркония или смеси оксида титана и оксида циркония.

4. Способ получения слоя на основе оксида кремния, имеющего толщину, составляющую от 80 до 400 нм, содержащего от 5 до 30 ат.% углерода и по меньшей мере 80% по весу SiO₂, на металлической подложке, предусматривающий:

а) использование устройства для плазмохимического осаждения из паровой фазы PECVD при низком давлении, содержащего по меньшей мере один линейный двухлучевой источник плазмы, при этом источник содержит по меньшей мере два электрода, соединенные с генератором переменного тока или пульсирующего постоянного тока, для осаждения указанных слоев на подложке;

б) подачу электрической мощности между двумя электродами так, чтобы плотность мощности плазмы составляла от 3 до 17 Вт на 1 см² плазмы; и

с) нанесение на подложку газообразного углеродсодержащего предшественника оксида кремния при расходе от 125 до 750 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы и реакционноспособного газа на основе кислорода или кислородсодержащих производных при расходе от 500 до 2500 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы.

5. Способ получения слоя на основе оксида кремния, имеющего толщину, составляющую от 80 до 400 нм, содержащего от 5 до 30 ат.% углерода и по меньшей мере 80% по весу SiO₂, на металлической подложке, предусматривающий:

а) использование устройства для PECVD при низком давлении, содержащего по меньшей мере один источник плазмы с полым катодом, при этом источник содержит по меньшей мере один электрод, соединенный с генератором переменного тока, постоянного тока или пульсирующего постоянного тока, для осаждения указанных слоев на подложке;

б) подачу электрической мощности на источник плазмы так, чтобы плотность мощности плазмы составляла от 10 до 50 кВт на 1 м плазмы; и

с) нанесение на подложку газообразного углеродсодержащего предшественника оксида кремния при расходе от 125 до 750 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы и реакционноспособного газа на основе кислорода или кислородсодержащих производных при расходе от 550 до 2500 станд. см³/мин на погонный метр источника плазмы.

