



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037409

(51)^{2020.01} C23C 14/00

(13) B

(21) 1-2020-04411

(22) 30/07/2020

(45) 27/11/2023 428

(43) 26/10/2020 391A1

(73) Viện Ứng dụng Công nghệ (VN)

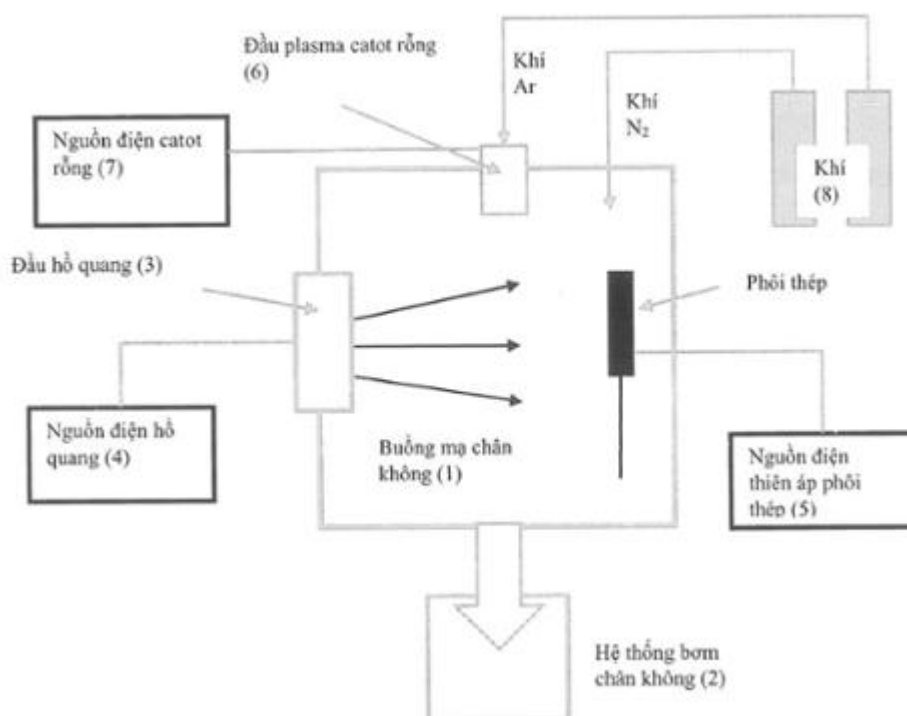
Số 25 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Hồng Tuấn (VN); Nguyễn Thành Hợp (VN).

(74) Công ty TNHH Dịch vụ Sở hữu trí tuệ GREENIP (GREENIP CO., LTD)

(54) QUY TRÌNH MẠ MÀNG ZrN PHẢN XẠ QUANG HỌC TRÊN BỀ MẶT PHÔI THÉP

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình mạ màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép, bằng phương pháp bốc bay hồ quang chân không, để tạo ra màng mỏng ZrN có hệ số phản xạ cao trên 85% trong vùng hồng ngoại 1,8-3 μm trên bề mặt phôi thép. Phôi thép có màng mỏng này được dùng để chế tạo gương phản xạ quang học trong vùng hồng ngoại.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình mạ màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép, để tạo ra màng mỏng ZrN có hệ số phản xạ cao trên 85% (có thể đến 93%) trong vùng hồng ngoại 1,8-3 μm trên bề mặt phôi thép. Phôi thép có màng mỏng này được dùng để chế tạo gương phản xạ quang học trong vùng hồng ngoại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Màng mỏng ZrN có nhiều ứng dụng trong công nghiệp như là lớp phủ cứng [1, 2], lớp phủ hạn chế khuếch tán trong công nghệ bán dẫn [3, 4], ứng dụng trong quang học [5, 6], lớp phủ trang trí [7, 8]. Lý do có được các ứng dụng rất đa dạng đó là do màng mỏng ZrN có nhiều tính chất giá trị: độ cứng cao [9, 10], ổn định cao về hoá học [11], tương đồng về sinh học với cơ thể [12], nhiệt độ nóng chảy cao (2982°C), hệ số ma sát thấp, chống gỉ tốt [13], ổn định nhiệt tốt [14, 15].

Màng mỏng ZrN được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hơi vật lý (Physical Vapor Deposition - PVD) bởi quá trình lắng đọng hoạt hóa (reactive deposition). Theo phương pháp này, có ba quá trình phổ biến là:

- Phún xạ hoạt hóa (Reactive DC magnetron) [16, 17, 20, 21, 25];
- Phún xạ hoạt hóa cao tần (Reactive RF sputtering) [18, 19];
- Bốc bay hồ quang hoạt hóa (Reactive cathodic arc evaporation) [22, 23, 24].

Các nghiên cứu nêu trên [16, 17, 20; 18, 19, 25; 21, 22, 23, 24] đã đề cập đến hệ số phản xạ của màng ZrN, song chưa có nghiên cứu nào cho thấy hệ số phản xạ của màng ZrN có thể đạt giá trị lớn hơn 85% tại vùng hồng ngoại.

Tài liệu tham khảo

- [1] J. Vetter, R. Rochotzki, Thin Solid Films 192 (1990) 253.
- [2] W.D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (6) (1986) 2874.
- [3] S. Kanamori, Thin Solid Films 136 (1986) 195.

- [4] K. Hinode, Y. Homma, M. Horiuchi, T. Takhashi, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (4) (1997) 2017.
- [5] B. Karlsson, R.P. Shimshock, B.O. Serphin, Phys. Scr. 25 (1982) 775.
- [6] C.G. Ribbing, A. Roos, SPIE 3133 (1997) 148.
- [7] A. Mumtaz, W.H. Class, J. Vac. Sci. Technol. 20 (3) (1982) 345.
- [8] M. Nose, T. Nagae, M. Yokota, S. Saji, M. Zhou, M. Nakada, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 117.
- [9] C.P. Constable, J. Yarwood, W.D. Munz, Surf. Coat. Technol. 116 (1999) 155.
- [10] W.D. Sproul, Thin Solid Films 107 (1983) 141.
- [11] G.V. Samsonov, Sov. Phys.-Techn. Phys. 1 (1967) 695.
- [12] R. Hubler, A. Cozza, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 1078–1083.
- [13] P. Panjan, B. Navinsˇek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milosˇev, Thin Solid Films 298 (1996) 281.
- [14] P. Honer, R. Sanjines, F. Levy, Surf. Coat. Technol. 94/95 (1997) 398.
- [15] J.W. Lim, J.S. Park, S.W. Kang, J. Appl. Phys. 87 (9) (2000) 4632.
- [16] Yu-Wei Lin, “The Structure and Property of ZrN Thin Film Deposited by UBM Sputtering”. Precision Instrument Development Center, 20 R&D Road VI, Hsinchu Science-Based Industrial Park, Hsinchu 300, Taiwan
- [17] H. B. Bhuvaneswari, “Studies on zirconium nitride films deposited by reactive magnetron sputtering ”. Cryst. Res. Technol. 38, No. 12, 1047 – 1051 (2003)
- [18] M. A. Signore, “Physical properties investigation of ion assisted-ZrN thin films deposited by RF magnetron sputtering”, Department of Physical Technologies and New Materials, SS7, Appia, km 706, 72100 Brindisi – Italy. Submitted to IOP Publishing for peer review 21 April 2010.
- [19] Farkas, N.; Zhang, G.; Ramsier, R. D.; Evans, Edward A.; and Dagata, J. A., "Characterization of Zirconium Nitride Films Sputter Deposited with an Extensive

- Range of Nitrogen Flow Rates" (2008). Chemical and Biomolecular Engineering Faculty Research. 12. http://ideaexchange.uakron.edu/chemengin_ideas/12
- [20]. A. J. Perry, Thin Solid Films, 157 (1988) 255-265
- [21] M. Del Re. "Study of ZrN layers deposited by reactive magnetron sputtering". Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique, Universite de Mons-Hainaut, Parc Initialis, Av. Copernic 7000 Mons, Belgium. Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 240–245
- [22] D.F. Arias, "Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique". Applied Surface Science 253 (2006) 1683–1690.
- [23]. E.W. Niu, "Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc". Materials Science and Engineering A 460–461 (2007) 135–139.
- [24]. Shakil Khan. "Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films". Department of Metallurgy and Materials Engineering (DMME), Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences (PIEAS), Islamabad, Pakistan. Materials Science in Semiconductor Processing 30 (2015) 486–493.
- [25]. Sebastian Schleussner. "Influence of the N₂ gas flow on optical and structural properties of reactively sputtered ZrN films". Journal of Physics: Conference Series 100 (2008) 082016.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình mạ màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép, bằng phương pháp bốc bay hồ quang chân không, để tạo ra màng mỏng ZrN có hệ số phản xạ cao trên 85% trong vùng hồng ngoại 1,8-3 μm trên bề mặt phôi thép. Phôi thép có màng mỏng này được dùng để chế tạo gương phản xạ quang học trong vùng hồng ngoại.

Theo sáng chế, quy trình mạ màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép, bằng phương pháp bốc bay hồ quang chân không, bao gồm các bước:

bước 1: mài phẳng và đánh bóng quang học phôi thép để thu được độ phẳng quang học lớn hơn hoặc bằng $\lambda/3$ tại bước sóng $\lambda = 633\text{nm}$, và độ nhám bề mặt R_z nằm trong khoảng từ $0,04$ đến $0,06\mu\text{m}$;

bước 2: làm sạch phôi thép thu được từ bước 1 bằng dung dịch tẩy trong bể rung siêu âm trong thời gian từ 10 đến 20 phút, sau đó tráng sạch phôi thép bằng nước khử ion, và lau khô bằng giấy lau quang học;

bước 3: bố trí phôi thép thu được từ bước 2 trên giá đỡ trong buồng mạ chân không, sao cho phôi thép có bề mặt đối diện cách bia hồ quang với khoảng cách nằm trong khoảng từ 200 đến 300 mm, hút chân không buồng mạ chân không sao cho buồng này có áp suất chân không nằm trong khoảng từ $1,5 \times 10^{-5}$ đến $3,0 \times 10^{-5}$ mbar ($1,5 \times 10^{-3}$ đến $3,0 \times 10^{-3}$ Pa);

bước 4: bắn phá điện tử để nung nóng phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar đi qua nguồn plasma catot rỗng (hollow cathode plasma source) vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm (standard cubic centimeters per minute, xentimet khối tiêu chuẩn/phút), thiết lập điện áp phôi thép bằng 0V, sử dụng chùm điện tử tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm nung nóng nó tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C, thời gian bắn phá nằm trong khoảng từ 25 đến 35 phút;

bước 5: bắn phá ion để làm sạch bề mặt phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm, thiết lập điện áp phôi thép nằm trong khoảng từ -90 đến -110 V, sử dụng chùm ion tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm làm sạch bề mặt phôi thép, thời gian bắn phá ion nằm trong khoảng từ 8 đến 12 phút;

bước 6: lắng đọng màng ZrN lên bề mặt phôi thép bằng cách trong khi duy trì hoạt động của nguồn plasma catot rỗng từ bước 5, trong điều kiện lưu lượng khí công tác Ar duy trì ở mức nằm trong khoảng từ 8sccm đến 14sccm, thì cấp khí phản ứng N_2 vào buồng mạ chân không với lưu lượng nằm trong khoảng từ 330 đến 370 sccm, áp suất khí trong buồng mạ nằm trong khoảng từ $6,3 \times 10^{-3}$ đến $8,5 \times 10^{-3}$ mbar ($6,3 \times 10^{-1}$ đến $8,5 \times 10^{-1}$ Pa), sử dụng nguồn hồ quang công suất nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2 kW, cường độ dòng điện nằm trong khoảng từ 110 đến 130 A, để làm bay hơi Zr từ bia hồ quang, thiết lập điện áp thiên áp phôi thép nằm trong khoảng từ -18 đến -22 V, để tạo điều kiện thuận

lợi cho quá trình lắng đọng ZrN lên bề mặt phôi thép, thời gian lắng đọng ZrN nằm trong khoảng từ 6 đến 8 phút.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó phôi thép làm từ thép hợp kim.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó độ nhám bề mặt Rz của phôi thép thu được ở bước 1 là $0,05\mu\text{m}$.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó dung dịch tẩy được dùng để làm sạch phôi thép ở bước 2 chứa 85% dietyl ete + 15% cồn etanol, và thời gian rung siêu âm làm sạch ở bước 2 là 15 phút.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó tại bước 3, phôi thép có bề mặt đối diện cách bia hồ quang 250mm, buồng mạ chân không được hút chân không sao cho buồng này có áp suất chân không là $2,0 \times 10^{-5}$ mbar ($2,5 \times 10^{-3}$ Pa), và bia hồ quang làm từ Zr có kích thước $\varnothing 65 \times 12$ mm.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó ở bước 4, khí công tác Ar được cấp với lưu lượng là 60 sccm, phôi thép được bắn phá để nung nóng nó tới nhiệt độ 300°C , và thời gian bắn phá là 30 phút.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó ở bước 5, khí công tác Ar được cấp với lưu lượng là 60 sccm, điện áp phôi thép được thiết lập là -100 V, phôi thép được bắn phá để làm sạch bề mặt trong 10 phút.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, trong đó ở bước 6, việc lắng đọng màng ZrN lên bề mặt phôi thép được thực hiện bằng cách trong khi duy trì hoạt động của nguồn plasma catot rỗng từ bước 5, trong điều kiện lưu lượng khí công tác Ar duy trì ở mức là 10sccm, thì cấp khí phản ứng N_2 vào buồng mạ chân không với lưu lượng là 350 sccm, áp suất khí trong buồng mạ là $7,9 \times 10^{-3}$ mbar ($7,9 \times 10^{-1}$ Pa), sử dụng nguồn hồ quang công suất là 2kW, cường độ dòng điện là 120A, để làm bay hơi Zr từ bia hồ quang, thiết lập điện áp thiên áp phôi thép là -20V, để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng đọng ZrN lên bề mặt phôi thép, thời gian lắng đọng ZrN là 7 phút.

Quy trình theo sáng chế, đặc trưng ở chỗ, màng mỏng ZrN được lắng đọng bằng phương pháp bốc bay hồ quang hoạt hóa (Reactive cathodic arc evaporation).

Các điểm mới của quy trình theo sáng chế là:

+ Sử dụng nguồn plasma catot rỗng để nung nóng và làm sạch bề mặt phôi thép trước khi mạ, thay vì sử dụng nguồn nung nhiệt điện trở như các phương pháp đã biết

khác. Ưu điểm của việc nung nóng và làm sạch bằng nguồn plasma catot rỗng là giữ cho bề mặt phôi thép sạch hơn và duy trì liên tục bắn phá ion năng lượng vào lớp phủ trong quá trình lắng đọng trên bề mặt phôi. Quá trình này đảm bảo màng ZrN kết tinh theo các vi cấu trúc có hệ số phản xạ cao nhất.

+ Các công đoạn và trình tự thực hiện các công đoạn lắng đọng màng ZrN.

+ Bộ thông số kỹ thuật tối ưu để đạt giá trị hệ số phản xạ đáp ứng yêu cầu. Các thông số kỹ thuật này bao gồm nhiệt độ phôi thép trong quá trình phủ, áp suất chân không, lưu lượng khí nitơ và argon cấp vào buồng mạ, dòng điện hồ quang, giá trị điện áp âm đặt vào phôi thép, thời gian mạ/chiều dày lớp mạ. Cụ thể là:

Nhiệt độ phôi thép trong khoảng từ 250 đến 350°C, và áp suất khí nằm trong khoảng từ $6,3 \times 10^{-3}$ đến $8,5 \times 10^{-3}$ mbar ($6,3 \times 10^{-1}$ đến $8,5 \times 10^{-1}$ Pa) đảm bảo cho màng có cấu trúc xếp chặt (theo mô hình Thornton (J.A. Thornton (1974). "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings". *Journal of Vacuum Science and Technology*. **11** (4): 666–670)) có lợi cho việc nâng cao hệ số phản xạ của màng ZrN.

Lưu lượng khí nitơ nằm trong khoảng từ 330 đến 370 sccm, là dải thông số mà màng ZrN có cấu trúc hợp thức và hệ số phản xạ cao hơn cả.

Dòng điện hồ quang từ 110 đến 130 A, tốt hơn là 120A, là dải giá trị đảm bảo nguồn hồ quang hoạt động ổn định, không tạo ra trên bề mặt màng ZrN các hạt macro (macro particle) với số lượng nhiều và kích thước lớn, làm giảm hệ số phản xạ của màng ZrN.

Điện áp thiên áp phôi thép nằm trong khoảng từ -18 đến -22V, tốt hơn là - 20V. Khoảng giá trị điện áp này đảm bảo màng ZrN có hệ số phản xạ cao, đồng thời ứng suất dư trong màng không quá lớn. Giá trị điện áp thiên áp lớn hơn -22V hệ số phản xạ của màng không được cải thiện nhiều, nhưng màng dễ bị bong tróc khỏi phôi thép (đế mạ) do ứng suất dư lớn.

Thời gian lắng đọng màng ZrN trong khoảng từ 6 đến 8 phút, tốt hơn là 7 phút sẽ thu được lớp màng có độ dày nằm trong khoảng từ 450nm đến 550 nm đáp ứng yêu cầu chế tạo gương. Chiều dày nhỏ hơn 450nm, màng ZrN chưa đủ độ bền cơ cần thiết. Chiều dày màng lớn hơn 550nm, có nguy cơ ứng suất dư trong màng lớn, ảnh hưởng đến độ bám dính của màng ZrN với phôi thép.

+ Phôi thép được mài, đánh bóng đạt chất lượng quang học (độ phẳng quang học lớn hơn hoặc bằng $\lambda/3$ tại bước sóng $\lambda = 633\text{nm}$, và độ nhám bề mặt R_z nằm trong khoảng từ $0,04$ đến $0,06\mu\text{m}$).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện sơ lược hệ thống mạ bốc bay hồ quang chân không được dùng trong phương pháp theo sáng chế.

Hình 2 là hình vẽ thể hiện sơ lược cấu tạo của đầu hồ quang của hệ thống trên Hình 1.

Hình 3 là hình vẽ thể hiện cấu tạo đầu plasma catot rỗng của nguồn plasma catot rỗng.

Hình 4 là hình vẽ thể hiện kết quả đo phổ phản xạ màng ZrN trong vùng bước sóng 1600nm tới 3000nm theo ví dụ thực hiện sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hình vẽ từ Hình 1 đến Hình 3 thể hiện hệ thống mạ bốc bay hồ quang chân không được dùng trong quy trình theo sáng chế. Hệ thống này bao gồm:

buồng mạ chân không 1 là buồng kín, trong đó chứa phôi thép cần mạ, theo một phương án, buồng mạ này có thể thiết lập áp suất khí rất thấp $<10^{-3}$ Pa (chân không);

hệ thống bơm chân không 2, cùng với các van và các đầu đo chân không (không được thể hiện trên hình vẽ), để tạo ra môi trường chân không và hiển thị mức chân không đạt được trong buồng mạ chân không 1;

đầu hồ quang 3 bao gồm bia hồ quang 3a (hay còn gọi là bia vật liệu tạo màng) dùng để phát hồ quang và bốc bay vật liệu từ bia và vành che bia hồ quang 3b bao quanh bia hồ quang 3a;

nguồn điện hồ quang 4 để cấp điện cho đầu hồ quang 3;

nguồn điện thiên áp phôi thép 5 để tạo điện áp âm chênh lệch giữa phôi thép (để mạ) và plasma, giúp tăng cường năng lượng của các ion dương bắn phá vào màng đang lắng đọng, nhằm cải thiện vi cấu trúc của màng;

nguồn plasma catot rỗng bao gồm đầu plasma catot rỗng 6 và nguồn điện catot rỗng 7 để cấp điện cho đầu plasma catot rỗng 6, trong đó đầu plasma catot rỗng 6 dùng để nung nóng phôi thép cần mạ bên trong buồng mạ chân không 1 đến nhiệt độ cần thiết và làm sạch bề mặt phôi thép cần mạ bằng bắn phá ion; và

khối cấp khí công tác 8 để cấp khí Ar và khí phản ứng N_2 từ nguồn cấp khí (không được thể hiện trên hình vẽ) qua nguồn plasma catot rỗng (đầu plasma catot rỗng 6) vào buồng mạ chân không 1 trong quá trình mạ với lưu lượng được kiểm soát rất chính xác thông qua các cơ cấu điều khiển lưu lượng tương ứng (không được thể hiện trên hình vẽ).

Bia hồ quang 3a được sử dụng có thể là bia trụ hoặc bia phẳng. Hiện nay, hầu hết đầu hồ quang sử dụng bia trụ do hiệu quả kinh tế-kỹ thuật của loại bia này lớn hơn so với bia phẳng. Theo một phương án thực hiện để minh họa sáng chế, đầu hồ quang 3 sử dụng bia trụ làm từ Zr có độ tinh khiết 99,99% và có kích thước $\varnothing 65 \times 12 \text{mm}$.

Nguồn plasma catot rỗng là nguồn tạo ra plasma dựa vào hiệu ứng phát xạ nhiệt điện tử. Nguồn plasma catot rỗng này bao gồm đầu plasma catot rỗng 6 với đặc điểm như được thể hiện trên Hình 3, bao gồm ống catot 6.1 là ống kim loại chịu nhiệt rỗng, ví dụ bằng tantan, tungsten, một đầu hở để bơm khí vào, một đầu được bịt chỉ để một lỗ thoát nhỏ 6.2. Trong ống catot 6.1 có đặt ống phát xạ hình trụ 6.3, sát vào lỗ thoát 6.2. Ống phát xạ này dùng để phát xạ điện tử, được làm từ vật liệu có hiệu suất phát xạ nhiệt điện tử cao. Ống catot 6.1 được bọc xung quanh bằng dây nung điện trở 6.4. Khi có dòng điện cường độ lớn đi qua, dây nung bị đốt nóng, làm tăng nhiệt độ ống phát xạ tới nhiệt độ phát xạ điện tử thì bắt đầu quá trình phát xạ. Điện tử được phát ra từ ống phát xạ sẽ ion hóa khí được bơm vào ống catot và tạo ra plasma trong lòng ống catot và sau đó thoát qua lỗ thoát nhỏ 6.2 thành luồng plasma.

Sau đây, quy trình theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết có dựa vào các hình vẽ từ Hình 1 đến Hình 3.

Quy trình mạ màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép theo sáng chế bao gồm các bước:

Bước 1: mài phẳng và đánh bóng quang học phôi thép để thu được độ phẳng quang học lớn hơn hoặc bằng $\lambda/3$ tại bước sóng $\lambda = 633 \text{nm}$, và độ nhám bề mặt Rz nằm trong khoảng từ $0,04$ đến $0,06 \mu\text{m}$, tốt hơn là $Rz = 0,05 \mu\text{m}$.

Nếu độ phẳng phôi thép không đạt $\lambda/3$, thì kết quả đo hệ số phản xạ trên máy quang phổ có thể không đủ độ chính xác. Độ nhám bề mặt Rz nhỏ hơn $0,04 \mu\text{m}$ là không cần thiết, hơn nữa sẽ tốn kém nhiều hơn chi phí để đạt được giá trị đó. Nếu độ nhám bề mặt Rz lớn hơn $0,06 \mu\text{m}$, thì hệ số phản xạ có thể không đạt yêu cầu.

Bước 2: làm sạch (tẩy rửa) phôi thép thu được từ bước 1 bằng dung dịch tẩy trong bể rung siêu âm trong thời gian từ 10 đến 20 phút, tốt hơn là 15 phút, sau đó tráng sạch

phôi thép bằng nước khử ion, và lau khô bằng giấy lau quang học. Theo một phương án để làm ví dụ, dung dịch tẩy chứa 85% dietyl ete + 15% cồn etanol. Cồn etanol và dietyl ete được sử dụng có nồng độ khoảng 99%.

Bước 3: bố trí phôi thép thu được từ bước 2 trên giá đỡ trong buồng mạ chân không 1, sao cho phôi thép có bề mặt đối diện cách bia hồ quang 3a với khoảng cách nằm trong khoảng từ 200 đến 300 mm, tốt hơn là 250mm, hút chân không buồng mạ chân không 1 sao cho buồng này có áp suất chân không nằm trong khoảng từ $1,5 \times 10^{-5}$ đến $3,0 \times 10^{-5}$ mbar ($1,5 \times 10^{-3}$ đến $3,0 \times 10^{-3}$ Pa), tốt hơn là $2,0 \times 10^{-5}$ mbar ($2,0 \times 10^{-3}$ Pa).

Nếu khoảng cách giữa phôi thép và bia hồ quang nhỏ hơn 200 mm, thì trong quá trình lắng đọng màng ZrN, sẽ có nhiều vi hạt kích thước hàng chục micromet bắn ra từ bia hồ quang bám lên bề mặt phôi, làm tăng độ nhám bề mặt màng ZrN, giảm hệ số phản xạ của màng ZrN. Nếu khoảng cách giữa phôi thép và bia hồ quang lớn hơn 300 mm, thì tốc độ lắng đọng màng ZrN trên bề mặt phôi giảm, đồng thời năng lượng bắn phá bề mặt màng giảm, dẫn đến hệ quả là hệ số phản xạ màng ZrN giảm.

Áp suất chân không cần duy trì trong khoảng từ $1,5 \times 10^{-5}$ đến $3,0 \times 10^{-5}$ mbar ($1,5 \times 10^{-3}$ đến $3,0 \times 10^{-3}$ Pa), tương ứng với thành phần các khí dư trong buồng chân không là đủ nhỏ, đủ đảm bảo cho chất lượng lớp màng ZrN. Việc giảm áp suất chân không thấp hơn $1,5 \times 10^{-5}$ mbar ($1,5 \times 10^{-3}$ Pa) là không cần thiết, và tránh được những chi phí không cần thiết.

Bước 4: bắn phá điện tử để nung nóng phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar có độ tinh khiết 99,999% đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm, tốt hơn là 60 sccm, thiết lập điện áp phôi thép bằng 0V, sử dụng chùm điện tử tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm nung nóng nó tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C, tốt hơn là 300°C, thời gian bắn phá nằm trong khoảng từ 25 đến 35 phút, tốt hơn là 30 phút.

Lưu lượng khí Ar cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm đảm bảo nguồn plasma catot rỗng hoạt động ổn định. Giá trị lưu lượng khí bằng 60sccm được tìm ra qua quy hoạch thực nghiệm.

Nếu nhiệt độ phôi thép thấp hơn 250°C, thì mật độ xếp chặt của màng ZrN không đủ, dẫn tới hệ số phản xạ không đạt. Nếu nhiệt độ phôi thép cao hơn 350°C, thì không cải thiện thêm hệ số phản xạ, mà lại có thể gây biến dạng phôi thép.

Bước 5: bắn phá ion để làm sạch bề mặt phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không 1, lưu lượng khí cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm, tốt hơn là 60 sccm, thiết lập điện áp phôi thép nằm trong khoảng từ -90 đến -110 V, tốt hơn là -100 V, sử dụng chùm ion tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm làm sạch bề mặt phôi thép, thời gian bắn phá ion nằm trong khoảng từ 8 đến 12 phút, tốt hơn là 10 phút. Bước này vẫn tiến hành ở nhiệt độ phôi thép như nêu ở bước 4.

Lưu lượng khí Ar cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm đảm bảo nguồn plasma catot rỗng hoạt động ổn định. Giá trị lưu lượng khí bằng 60sccm được tìm ra qua quy hoạch thực nghiệm.

Nếu thiết lập điện áp phôi thép cao hơn -110V, thì dễ phát sinh hồ quang trên bề mặt phôi thép, gây ra các vết ăn mòn làm hỏng bề mặt phôi thép. Nếu thiết lập điện áp phôi thép nhỏ hơn -90V, năng lượng ion bắn phá không đủ lớn, chất lượng làm sạch bề mặt phôi thép không đảm bảo.

Bước 6: lắng đọng màng ZrN lên bề mặt phôi thép bằng cách trong khi duy trì hoạt động của nguồn plasma catot rỗng từ bước 5, trong điều kiện lưu lượng khí công tác Ar duy trì ở mức nằm trong khoảng từ 8sccm đến 14sccm, tốt hơn là 10sccm, thì cấp khí phản ứng N_2 có độ tinh khiết 99,999% vào buồng mạ chân không với lưu lượng nằm trong khoảng từ 330 đến 370 sccm, tốt hơn là 350 sccm, áp suất khí trong buồng mạ nằm trong khoảng từ $6,3 \times 10^{-3}$ đến $8,5 \times 10^{-3}$ mbar ($6,3 \times 10^{-1}$ đến $8,5 \times 10^{-1}$ Pa), tốt hơn là $7,9 \times 10^{-3}$ mbar ($7,9 \times 10^{-1}$ Pa), sử dụng nguồn hồ quang công suất nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2 kW, tốt hơn là 2kW, cường độ dòng điện nằm trong khoảng từ 110 đến 130 A, tốt hơn là 120A, để làm bay hơi Zr từ bia hồ quang, thiết lập điện áp thiên áp phôi thép nằm trong khoảng từ -18 đến -22 V, tốt hơn là -20V, để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng đọng ZrN lên bề mặt phôi thép, thời gian lắng đọng ZrN nằm trong khoảng từ 6 đến 8 phút, tốt hơn là 7 phút. Bước này vẫn tiến hành ở nhiệt độ phôi thép như nêu ở bước 4.

Nếu lưu lượng khí Ar cấp vào nhỏ hơn 8sccm, thì nguồn plasma catot rỗng sẽ hoạt động không ổn định. Nếu lưu lượng khí Ar lớn hơn 14sccm sẽ làm áp suất khí dư tổng cộng trong buồng chân không cao quá mức, ảnh hưởng đến chất lượng màng ZrN.

Đối với khí N_2 , lưu lượng khí N_2 cấp vào nằm trong khoảng từ 330sccm đến 370sccm đảm bảo màng ZrN có thành phần hóa học hợp thức, ngoài vùng này thì thành phần và cấu trúc màng không phù hợp.

Áp suất khí trong buồng mạ được thiết lập nằm trong khoảng từ $6,3 \times 10^{-3}$ đến $8,5 \times 10^{-3}$ mbar ($6,3 \times 10^{-1}$ đến $8,5 \times 10^{-1}$ Pa) là điều kiện cần thiết để màng ZrN có vi cấu trúc phù hợp, đảm bảo đạt hệ số phản xạ cao.

Công suất nguồn điện hồ quang được thiết lập nằm trong khoảng từ 1,9KW đến 2,2KW là phù hợp với kích thước của đầu hồ quang được sử dụng.

Nếu dòng hồ quang thấp hơn 110A, thì đầu hồ quang hoạt động không ổn định. Nếu dòng hồ quang lớn hơn 130A, thì đầu hồ quang phát xạ quá mạnh, tạo ra nhiều vi hạt trên bề mặt màng ZrN, làm giảm hệ số phản xạ.

Nếu thiết lập điện áp thiên áp phôi thép thấp hơn -18V, thì hệ số phản xạ của màng ZrN không đạt yêu cầu lớn hơn 85%. Nếu điện áp thiên áp phôi thép cao hơn -22V, thì hệ số phản xạ không đạt yêu cầu lớn hơn 85% và màng ZrN dễ bị bong tróc.

Nếu thời gian lắng đọng ZrN nhỏ hơn 6 phút, thì màng không đạt đủ chiều dày cần thiết (~500nm) để có độ bền cơ đủ yêu cầu. Nếu cao hơn 8 phút, thì không cần thiết, ứng suất trong màng lớn hơn và có thể gây ra bong tróc.

Kết thúc quá trình mạ, chờ mẫu nguội tự nhiên, xả khí lấy mẫu.

Bằng quy trình theo sáng chế, có thể thu được lớp màng ZrN trên bề mặt phôi thép có độ dày nằm trong khoảng từ 450 đến 550 nm, tốt hơn là 500 nm.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến phôi thép bao gồm màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi, thu được từ quy trình theo sáng chế, màng ZrN này có hệ số phản xạ cao trên 85% trong vùng hồng ngoại 1,8-3 μm . Phôi thép có màng mỏng này được dùng để chế tạo gương phản xạ quang học trong vùng hồng ngoại.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập đến màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép, thu được từ quy trình theo sáng chế, màng ZrN này có hệ số phản xạ cao trên 85% trong vùng hồng ngoại 1,8-3 μm . Phôi thép có màng mỏng này được dùng để chế tạo gương phản xạ quang học trong vùng hồng ngoại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Khảo sát hệ số phản xạ của màng ZrN trên nền thép phẳng, thu được theo quy trình sau:

Bước 1: mài phẳng và đánh bóng quang học phôi thép, được làm từ thép hợp kim (Fe 46,6%, Co 30,5%, Ni 15,2%, Al 7,7%), phôi có kính thước $\varnothing 30 \times 6$ mm, để thu được độ phẳng quang học bằng $\lambda/3$ tại bước sóng $\lambda = 633\text{nm}$, và độ nhám bề mặt $R_z = 0,05\mu\text{m}$.

Bước 2: làm sạch phôi thép thu được từ bước 1 bằng dung dịch tẩy chứa 85% dietyl ete có độ tinh khiết 99% + 15% cồn etanol 99,5% trong bể rung siêu âm trong thời gian 15 phút, sau đó tráng sạch phôi thép bằng nước khử ion, và lau khô bằng giấy lau quang học.

Bước 3: bố trí phôi thép thu được từ bước 2 trên giá đỡ trong buồng mạ chân không, sao cho phôi thép có bề mặt đối diện cách bia hồ quang với khoảng cách là 250mm, hút chân không buồng mạ chân không sao cho buồng này có áp suất chân không là $2,0 \times 10^{-5}$ mbar ($2,0 \times 10^{-3}$ Pa), bia hồ quang làm từ Zr có độ tinh khiết 99,99% và có kích thước $\varnothing 65 \times 12$ mm.

Bước 4: bắn phá điện tử để nung nóng phôi thép, bằng cách cấp khí công tác Ar có độ tinh khiết 99,999% đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào là 60 sccm, thiết lập điện áp phôi thép bằng 0V, sử dụng chùm điện tử tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm nung nóng nó tới nhiệt độ là 300°C, thời gian bắn phá là 30 phút.

Bước 5: bắn phá ion để làm sạch bề mặt phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào là 60 sccm, thiết lập điện áp phôi thép là -100 V, sử dụng chùm ion tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm làm sạch bề mặt phôi thép, thời gian bắn phá ion là 10 phút.

Bước 6: lắng đọng màng ZrN lên bề mặt phôi thép bằng cách trong khi duy trì hoạt động của nguồn plasma catot rỗng từ bước 5, trong điều kiện lưu lượng khí công tác Ar duy trì ở mức là 10 sccm, thì cấp khí phản ứng N_2 có độ tinh khiết 99,999% vào buồng mạ chân không với lưu lượng là 350 sccm, áp suất khí trong buồng mạ là $7,9 \times 10^{-3}$ mbar ($7,9 \times 10^{-1}$ Pa), sử dụng nguồn hồ quang công suất là 2kW, cường độ dòng điện là 120A, để làm bay hơi Zr từ bia hồ quang, thiết lập điện áp thiên áp phôi thép là -20V, để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng đọng ZrN lên bề mặt phôi thép, thời gian lắng đọng ZrN là 7 phút.

Theo quy trình nêu trên, thu được lớp màng ZrN trên bề mặt phôi thép có độ dày 500 ± 20 nm.

Hệ số phản xạ (độ phản xạ) của màng ZrN trên phôi thép thu được theo ví dụ này được đo bằng máy quang phổ Jasco 770 UV/VIS/NIR nhờ bộ gá đo phản xạ. Vùng phổ phản xạ đo là vùng bước sóng từ 1600nm tới 3000nm. Như được thể hiện trên Hình 4, hệ số phản xạ đo được có giá trị từ 91% tới 92% trong vùng bước sóng từ 1600nm tới 3000nm.

Phôi thép có màng mỏng có hệ số phản xạ cao như vậy là thích hợp để chế tạo gương phản xạ quang học trong vùng hồng ngoại.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình mạ màng ZrN phản xạ quang học trên bề mặt phôi thép, bằng phương pháp bốc bay hồ quang chân không, bao gồm các bước:

bước 1: mài phẳng và đánh bóng quang học phôi thép để thu được độ phẳng quang học lớn hơn hoặc bằng $\lambda/3$ tại bước sóng $\lambda = 633\text{nm}$, và độ nhám bề mặt R_z nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,06 μm ;

bước 2: làm sạch phôi thép thu được từ bước 1 bằng dung dịch tẩy trong bể rung siêu âm trong thời gian từ 10 đến 20 phút, sau đó tráng sạch phôi thép bằng nước khử ion, và lau khô bằng giấy lau quang học;

bước 3: bố trí phôi thép thu được từ bước 2 trên giá đỡ trong buồng mạ chân không, sao cho phôi thép có bề mặt đối diện cách bia hồ quang với khoảng cách nằm trong khoảng từ 200 đến 300 mm, hút chân không buồng mạ chân không sao cho buồng này có áp suất chân không nằm trong khoảng từ $1,5 \times 10^{-5}$ đến $3,0 \times 10^{-5}$ mbar ($1,5 \times 10^{-3}$ đến $3,0 \times 10^{-3}$ Pa);

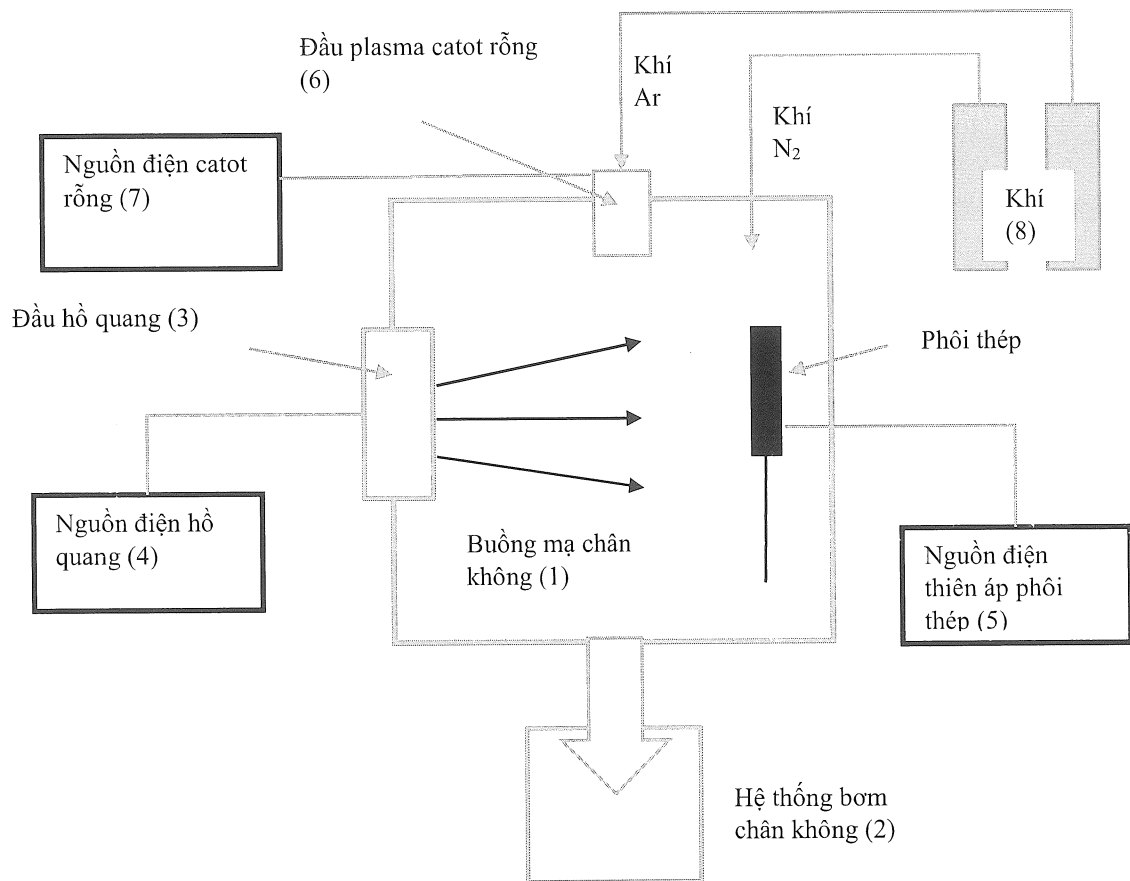
bước 4: bắn phá điện tử để nung nóng phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm (standard cubic centimeters per minute), thiết lập điện áp phôi thép bằng 0V, sử dụng chùm điện tử tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm nung nóng nó tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C, thời gian bắn phá nằm trong khoảng từ 25 đến 35 phút;

bước 5: bắn phá ion để làm sạch bề mặt phôi thép bằng cách cấp khí công tác Ar đi qua nguồn plasma catot rỗng vào buồng mạ chân không, lưu lượng khí cấp vào nằm trong khoảng từ 30sccm đến 70 sccm, thiết lập điện áp phôi thép nằm trong khoảng từ -90 đến -110 V, sử dụng chùm ion tạo ra từ nguồn plasma catot rỗng để bắn phá phôi thép nhằm làm sạch bề mặt phôi thép, thời gian bắn phá ion nằm trong khoảng từ 8 đến 12 phút;

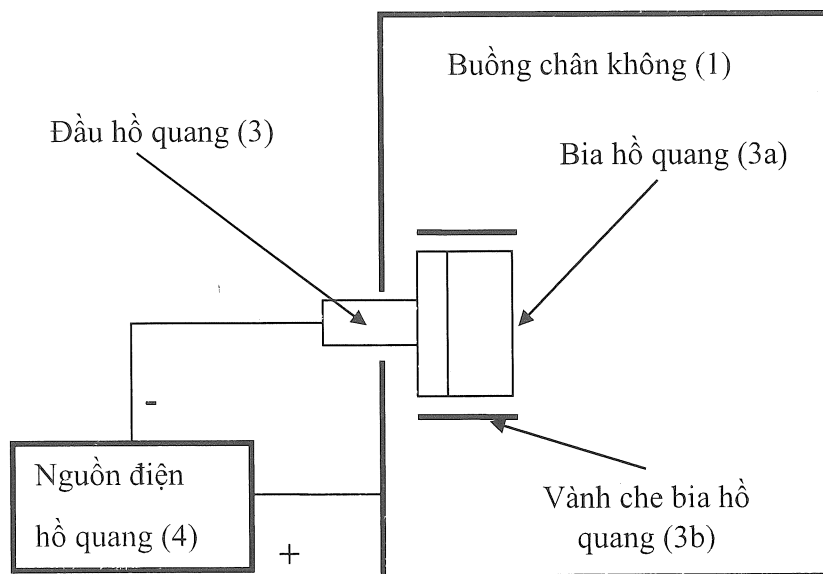
bước 6: lắng đọng màng ZrN lên bề mặt phôi thép bằng cách trong khi duy trì hoạt động của nguồn plasma catot rỗng từ bước 5, trong điều kiện lưu lượng khí công tác Ar duy trì ở mức nằm trong khoảng từ 8sccm đến 14sccm, thì cấp khí phản ứng N_2 vào buồng mạ chân không với lưu lượng nằm trong khoảng từ 330 đến 370 sccm, áp suất khí trong buồng mạ nằm trong khoảng từ $6,3 \times 10^{-3}$ đến $8,5 \times 10^{-3}$ mbar ($6,3 \times 10^{-1}$ đến $8,5 \times 10^{-1}$ Pa), sử dụng nguồn hồ quang công suất nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2 kW, cường độ dòng điện nằm trong khoảng từ 110 đến 130 A, để làm bay hơi Zr từ bia hồ quang, thiết

lập điện áp thiên áp phôi thép nằm trong khoảng từ -18 đến -22 V, để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng đọng ZrN lên bề mặt phôi thép, thời gian lắng đọng ZrN nằm trong khoảng từ 6 đến 8 phút.

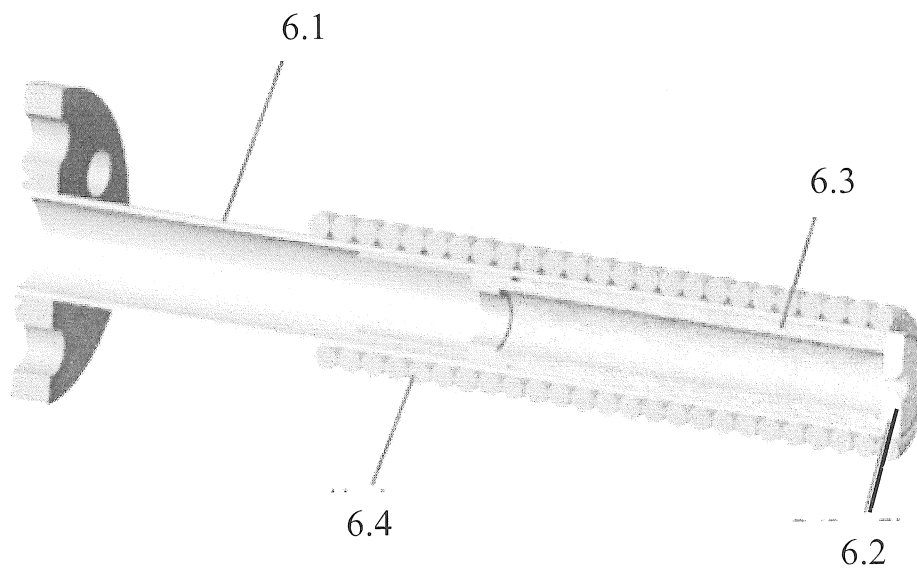
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó phôi thép làm từ thép hợp kim.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó độ nhám bề mặt Rz của phôi thép thu được ở bước 1 là $0,05\mu\text{m}$.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch tẩy được dùng để làm sạch phôi thép ở bước 2 chứa 85% dietyl ete + 15% cồn etanol, và thời gian rung siêu âm làm sạch ở bước 2 là 15 phút.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tại bước 3, phôi thép có bề mặt đối diện cách bia hồ quang 250mm, buồng mạ chân không được hút chân không sao cho buồng này có áp suất chân không là $2,0 \times 10^{-5}$ mbar ($2,0 \times 10^{-3}$ Pa), và bia hồ quang làm từ Zr có kích thước $\varnothing 65 \times 12$ mm.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước 4, khí công tác Ar được cấp với lưu lượng là 60 sccm, phôi thép được bắn phá để nung nóng nó tới nhiệt độ 300°C , và thời gian bắn phá là 30 phút.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước 5, khí công tác Ar được cấp với lưu lượng là 60 sccm, điện áp phôi thép được thiết lập là -100 V, phôi thép được bắn phá để làm sạch bề mặt trong 10 phút.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước 6, lắng đọng màng ZrN lên bề mặt phôi thép bằng cách trong khi duy trì hoạt động của nguồn plasma catot rỗng từ bước 5, trong điều kiện lưu lượng khí công tác Ar duy trì ở mức là 10 sccm, thì cấp khí phản ứng N_2 vào buồng mạ chân không với lưu lượng là 350 sccm, áp suất khí trong buồng mạ là $7,9 \times 10^{-3}$ mbar ($7,9 \times 10^{-1}$ Pa), sử dụng nguồn hồ quang công suất là 2kW, cường độ dòng điện là 120A, để làm bay hơi Zr từ bia hồ quang, thiết lập điện áp thiên áp phôi thép là -20V, để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng đọng ZrN lên bề mặt phôi thép, thời gian lắng đọng ZrN là 7 phút.



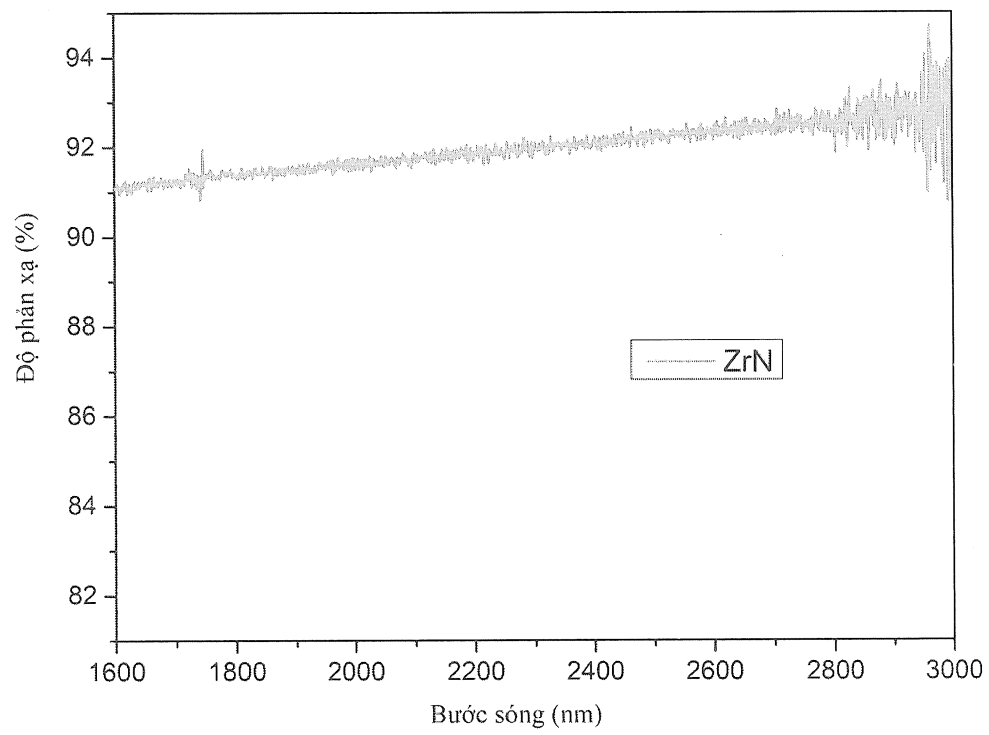
Hình 1



Hình 2



Hình 3

**Hình 4**