

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1019781

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1019781

(51) Int.Cl.⁷
C23C16/517, C23C16/452, C23C16/30

(22) Ingediend: 18.01.2002

(41) Ingeschreven:
21.07.2003

(47) Dagtekening:
21.07.2003

(45) Uitgegeven:
01.09.2003 I.E. 2003/09

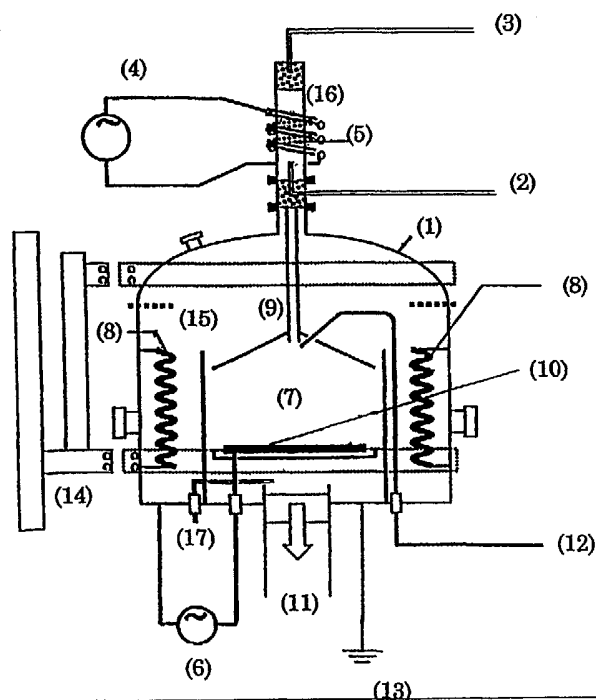
(73) Octrooihouder(s):
**Nederlandse Organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek
TNO te Delft.
Technische Universiteit Eindhoven te
Eindhoven.**

(72) Uitvinder(s):
**Joannes Leonard Linden te Eindhoven
Gregory Robert Alcott te Geldrop
Edward Aloys Gérard Hamers te Eindhoven
Mauritius Cornelis Maria van de Sanden te
Tilburg**

(74) Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

(54) Deklaag alsmede werkwijzen en inrichtingen voor de vervaardiging daarvan.

(57) De onderhavige uitvinding beschrijft een werkwijze voor het aanbrengen van een hybride deklaag op een ondergrond. Een deklaag volgens de uitvinding wordt gevormd door een anorganische component en een organische component. Deze deklaag heeft daardoor het hybride karakter waarin de voordelen van o.a. hardheid zijn gecombineerd met flexibiliteit. Ook beschrijft de uitvinding een inrichting voor het vervaardigen van een hybride deklaag.



NL C 1019781

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Deklaag alsmede werkwijzen en inrichtingen voor de vervaardiging daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op werkwijzen voor de vervaardiging van hybride deklagen alsmede op inrichtingen voor de vervaardiging daarvan.

Hybride materialen die zijn opgebouwd uit anorganische en
5 organische componenten vormen een zeer belangrijke ontwikkeling binnen de materiaaltechnologie. Deze materialen combineren de gunstige eigenschappen van anorganische en keramische materialen, zoals hoge mechanische sterkte en een hoge mate van slijt- en krasvastheid, met de gunstige eigenschappen als een hoge mate van flexibiliteit en stootvastheid
10 van organische materialen. Hybride materialen worden gevormd uit anorganische en organische componenten door deze chemisch met elkaar te verbinden op moleculair niveau. Zij kunnen zijn opgebouwd als met elkaar verweven netwerken, als met elkaar verweven netwerken die onderling zijn verbonden door covalente chemische bindingen en als met elkaar verweven
15 netwerken met daarin homogeen verdeelde al dan niet covalent gebonden nanodeeltjes van bijvoorbeeld silicium-, aluminium-, zirconium-, cesium-, molybdeen- of titaniumoxiden, en/of -nitrides en/of -carbides.

Deklagen vervaardigd uit hybride materialen kennen een veelheid aan toepassingen. Het is mogelijk deze materialen gepatroneerd of volledig
20 bedekkend aan te brengen. De combinatie van flexibiliteit en hardheid maken hen ideaal als deklagen voor plastics, in het bijzonder plastics uit de opthalmische industrie. De lage permeabiliteit (zuurstof, water) van hybride materialen voorziet in uitstekende barrières voor verpakking van voedingsmiddelen en door aanpassing van het organische netwerk kunnen
25 anti-aanhechttingslagen voor toepassing in badkamers of op keukengerei worden vervaardigd.

Op dit moment worden hybride deklagen vervaardigd door middel van natchemische technieken en afgezet op het voorwerp van interesse, een ondergrond of substraat, door middel van onderdompeling, opspuiten, "flow-coaten" of "spin-coaten". Deze werkwijzen voor de vervaardiging van hybride deklagen vergen echter verscheidene processtappen, lange
5 uithardingsperioden, langdurige verduurzamingsstappen en het gebruik van grote hoeveelheden aan oplosmiddelen.

Bij het gebruik van CVD (chemical vapour deposition) volgens de stand der techniek is het moeilijk om een hybride materiaal van een
10 gewenste samenstelling onder gecontroleerde omstandigheden als deklaag op een ondergrond af te zetten. De activering in een chemische damp van de afzonderlijke componenten vereist volledig verschillende omstandigheden voor de anorganische en voor de organische component. Het verkrijgen van een volledig geïntegreerd netwerk van beide componenten is hierdoor erg
15 moeilijk.

De onderhavige uitvinding heeft als doel om te voorzien in werkwijzen voor het aanbrengen van een hybride deklaag die de problemen van de stand der techniek ondervangen.

Verrassenderwijs is gevonden dat een verbetering voor de
20 natchemische bekledingsmethode uit de stand der techniek kan worden verkregen door gebruik te maken van plasma geactiveerde afzetting van het hybride materiaal vanuit een chemische dampfase door gebruik te maken van twee afzonderlijke plasma's. Een hybride deklaag bestaande uit een organische en een anorganische component met verbeterde slijtage
25 eigenschappen kon verrassenderwijs worden vervaardigd door een proces van chemische damp afzetting of CVD met twee afzonderlijke plasma's.

Werkwijze voor het aanbrengen van een hybride deklaag op een ondergrond, welke deklaag een anorganische en een organische component omvat en waarbij precursors voor deze componenten in afzonderlijke
30 plasmabronnen voor plasma geactiveerde afzetting van een chemische

dampfase worden geactiveerd en waarbij genoemde geactiveerde precursors worden gecombineerd voordat zij worden afgezet op de ondergrond vanuit de chemische dampfase ter vorming van de deklaag.

De onderhavige uitvinding heeft verder betrekking op een
5 werkwijze voor het aanbrengen van een hybride deklaag op een ondergrond, welke deklaag een anorganische en een organische component omvat en waarbij precursors voor deze componenten in afzonderlijke plasmabronnen voor plasma geactiveerde afzetting van een chemische dampfase worden geactiveerd en waarbij één van beide geactiveerde precursors het plasma
10 voor activering van de andere precursor passeert waarna genoemde geactiveerde precursors worden gecombineerd voordat zij worden afgezet op de ondergrond vanuit de chemische dampfase ter vorming van de deklaag.

Verder heeft de uitvinding betrekking op een hybride deklaag die wordt verkregen volgens een werkwijze van de uitvinding en op
15 voortbrengsels die een dergelijke hybride deklaag omvatten.

De uitvinding verschaft tevens een inrichting voor het aanbrengen van een hybride deklaag van een anorganische en een organische component op een ondergrond middels plasma geactiveerde afzetting van een chemische dampfase, die een reactorruimte voorzien van een drager
20 voor een ondergrond, en ten minste twee gescheiden plasmabronnen voor vorming van de anorganische en de organische component omvat, waarbij de gescheiden plasmabronnen zodanig in de procesrichting gesitueerd zijn dat beide geactiveerde precursors worden gecombineerd alvorens op de drager te worden afgezet.

25 Bovendien verschaft de uitvinding een inrichting voor het aanbrengen van een hybride deklaag van een anorganische en een organische component op een ondergrond middels plasma geactiveerde afzetting van een chemische dampfase, die een reactorruimte voorzien van een drager voor een ondergrond, en ten minste twee gescheiden
30 plasmabronnen voor vorming van de anorganische en de organische

component omvat, waarbij de gescheiden plasmabronnen zodanig in de procesrichting gesitueerd zijn dat één van beide geactiveerde precursors het plasma voor activering van de andere precursor passeert alvorens op de drager te worden afgezet.

- 5 Een deklaag volgens de uitvinding wordt gevormd door een geïntegreerd netwerk van een anorganische component en een organische component. Deze deklaag heeft daardoor het hybride karakter waarin de voordelen van hardheid zijn gecombineerd met een hoge mate van flexibiliteit. Een hybride deklaag vervaardigd volgens een werkwijze van de uitvinding kan zijn opgebouwd als met elkaar verweven netwerken, als met
10 elkaar verweven netwerken die onderling zijn verbonden door covalente chemische bindingen of als met elkaar verweven netwerken met daarin homogeen verdeelde al dan niet covalent gebonden nanodeeltjes van bijvoorbeeld siliciumoxiden, metaaloxiden, siliciumcarbides, metaalcarbides,
15 siliciumnitrides en/of metaalnitrides of combinaties daarvan.

- Hybride materialen volgens de onderhavige uitvinding kunnen zijn opgebouwd uit een grote verscheidenheid aan anorganische en organische componenten die chemisch aan elkaar zijn gebonden op moleculair niveau. Zo kan een hybride deklaag volgens de uitvinding een anorganisch
20 (bijvoorbeeld glasachtig) netwerk omvatten dat is gemodificeerd met organische restgroepen. Een dergelijke structuur wordt ook wel Ormocer genoemd. Een hybride deklaag volgens de uitvinding met de structuur die als Ormocer wordt aangeduid kan een organisch gemodificeerde matrix omvatten op basis van een metaaloxide, -carbide en/of -nitride of een
25 siliciumoxide, -carbide en/of -nitride. Door het karakter van de plasma geactiveerde afzetting volgens de uitvinding kan de organische restgroep iedere willekeurige vorm aannemen waarin koolstof, silicium en optioneel zuurstof atomen of koolstof, metaal en optioneel zuurstof atomen met elkaar gecombineerd zijn.

Voor het metaal kan ieder willekeurig metaal gekozen worden. Bij voorkeur wordt het metaal gekozen uit de groep bestaande uit aluminium, cadmium, cerium, chroom, kobalt, goud, koper, lanthaan, lood, mangaan, molybdeen, nikkel, osmium, palladium, platina, tin, titanium, vanadium, wolfraam, ijzer, zilver, zink, zirkonium, alkalimetalen en aardalkalimetalen. Bij grotere voorkeur is het metaal Al, Mo, Ti, Zr, Cs, Pt of Sn.

Een alternatieve deklaag die tot stand kan komen door toepassing van een werkwijze volgens de uitvinding omvat organische polymeren die met elkaar zijn verbonden tot een continue of discontinue matrix en dat verder anorganische zeer kleine deeltjes van metaal- of siliciumoxiden of anorganische netwerk structuren omvat. Een dergelijke deklaag structuur wordt ook wel een Ceramer genoemd.

Een verdere alternatieve deklaag die tot stand kan komen door toepassing van een werkwijze volgens de uitvinding omvat de anorganische netwerkstructuur met organische restgroepen van de structuur die zijn gebaseerd op een Ormocer maar waarin verder zeer kleine anorganische deeltjes van metaal- of siliciumoxiden al dan niet chemisch gebonden aanwezig zijn. Een dergelijke structuur wordt ook wel aangeduid met de term Nanomer.

De verschillende bestanddelen of componenten van een hybride deklaag volgens de uitvinding worden bij voorkeur gevormd uit precursormoleculen in een proces van precursor-activering. Tijdens deze activering worden de precursormoleculen gedissocieerd. Dissociatie van de precursors kan geschieden door middel van thermische dissociatie, laser dissociatie of andere geschikte werkwijzen die bekend zijn in het vakgebied. Bijzondere voorkeur gaat uit naar een werkwijze waarbij de precursor moleculen middels een plasma worden geactiveerd. Volgens de onderhavige uitvinding vindt de activering van de organische en anorganische precursors bij grote voorkeur plaats in afzonderlijke plasma's.

Voor de vorming van een anorganische component zal in veel gevallen een precursor voor een metaaloxide, -nitride of -carbide of een siliciumoxide, -nitride of -carbide toegepast worden. Aangezien in het plasma sterke dissociatieve activering plaatsvindt kunnen als precursor

5 voor een anorganische component verbindingen die een directe metaal-koolstof-, een metaal-waterstof-, een metaal-stikstof-, een metaal-halogenide, of een metaal-zuurstof binding omvatten, zoals organometaal of metaal organische verbindingen, metaalalkoxyden, metaalhalogeniden, metaalcarboxylaten, of metaal- β -diketonaten gekozen worden. Ook is het

10 mogelijk om als precursor voor een anorganische component verbindingen die een directe silicium-koolstof-, een silicium-waterstof-, een silicium-stikstof-, een silicium-halogenide-, of een silicium-zuurstofbinding omvatten toe te passen, zoals organosiliciumverbindingen, siliciumalkoxyden, siliciumhalogeniden, siloxanen, silanen, silazanen, siliciumcarboxylaten, of

15 silicium- β -diketonaten.

In geval een organometaalverbinding wordt gekozen kan voor het metaal ieder willekeurig metaal gekozen worden. Bij voorkeur wordt het metaal gekozen uit de groep bestaande uit aluminium-, cadmium-, cerium-, chroom-, kobalt-, goud-, koper-, lanthaan-, lood-, mangaan-, molybdeen-,

20 nikkel-, osmium-, palladium-, platina-, tin-, titanium-, vanadium-, wolfram-, ijzer-, zilver-, zink-, zirkonium-, alkalimetaal- en aardalkalimetaal. Bij voorkeur wordt de metaalverbinding gekozen uit de groep bestaande uit een metaalalkoxyde, -carboxylaat of - β -diketonaat. Bij grotere voorkeur is de organometaalverbinding een metaalalkoxyde,

25 -carboxylaat of β -diketonaat waarin het metaal Al, Mo, Ti, Zr, Cs, Pt of Sn is.

Bij voorkeur wordt een deel van de anorganische component in de vorm van nanodeeltjes afgezet. Deze nanodeeltjes worden gevormd door in hoofdzaak volledige dissociatie van de anorganische precursors, zoals

30 bijvoorbeeld de metaal- of siliciumalkoxyden, en condensatie van

geactiveerde moleculen tot nagenoeg kristallijne nanodeeltjes. Eenmaal ingevangen en al dan niet covalent gebonden in de hybride deklaag kunnen deze nanodeeltjes het voordeel bieden dat zij de hybride deklaag zeer hoge krasbestendigheid meegeven. Bij voorkeur worden in een uitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding nanodeeltjes gevormd met een diameter tussen 1 en 200 nm. Bij grotere voorkeur bezitten de nanodeeltjes een diameter tussen 1 en 50 nm.

Wanneer een organisch molecuul wordt geïntroduceerd in een plasma, wint het monomeer energie vanuit het plasma door niet-elastische botsingen en wordt het geactiveerd en gefragmenteerd in geactiveerde kleinere moleculen. De geactiveerde monomeren combineren met elkaar onder vorming van grotere moleculen hetgeen uiteindelijk resulteert in een polymeer. Omdat het plasma de meeste organische verbindingen zal fragmenteren, kunnen plasma polymeren vanuit vrijwel iedere organische monomeer worden afgezet. Plasma polymeren zijn in de meeste gevallen in hoge mate vertakt en verknoopt, in de meeste gevallen zijn zij onoplosbaar en hechten zij aan vaste oppervlakken. De chemische en fysische eigenschappen van de plasma polymeren zijn afhankelijk van de gebruikte precursor, die meestal in gas- of dampvorm in het plasma wordt ingevoerd, en het type ontlading (bijvoorbeeld gelijkstroom, radiofrequentie golven of microgolven) en het ingevoerde energie vermogen.

Als precursor voor een organische component kan een veelheid aan organische verbindingen worden toegepast. In feite kunnen in essentie alle denkbare organische stoffen als precursor in het organische plasma worden geactiveerd en zullen de componenten die daaruit worden gevormd in deklagen volgens de onderhavige uitvinding toegepast kunnen worden.

Als precursor voor een organische component zijn in het algemeen alkanen, alkynen, alkenen, arenen en optioneel geheel of gedeeltelijk (cyclo)alkyl-, aryl-, aralkyl-, allyl-, methoxy-, halogeen-, hydroxy-, amino-, nitro-, cyano-, epoxy, glycidoxy, (meth)acrylato gesubstitueerde derivaten

daarvan geschikt voor toepassing in de onderhavige uitvinding. Bij voorkeur worden korte keten alkanen (C_{1-6}), acrylaat, styreen of koolstof-fluor verbindingen (CF_4 , C_2F_4 , C_2F_6 en C_4F_{10}) toegepast als organische precursor.

In der onderhavige beschrijving worden met de term alkanen
 5 acyclische, vertakte of onvertakte koolwaterstof met de algemene formule C_nH_{2n+2} bedoeld met van 1 tot 10, bij voorkeur van 1 tot 8 koolstof atomen, zoals ethaan, methaan, propaan en pentaan.

Met de term alkenen worden acyclische vertakte of onvertakte koolwaterstof met één dubbele koolstof-koolstof binding en een algemene
 10 formule van C_nH_{2n} bedoeld met van 1 tot 10, bij voorkeur van 1 tot 8 koolstof atomen. Ook de acyclische vertakte of onvertakte koolwaterstof met meer dan één dubbele koolstof-koolstof binding zoals alkadiënen, alkatriënen, etc. zijn bedoeld hierbij te zijn inbegrepen.

Met de term alkynen worden acyclische vertakte of onvertakte
 15 koolwaterstoffen met een drievoudige koolstof-koolstof binding en met de algemene formule C_nH_{2n-2} bedoeld met van 1 tot 10, bij voorkeur van 1 tot 8 koolstof atomen. Ook de acyclische vertakte of onvertakte koolwaterstoffen met meer dan één drievoudige koolstof-koolstof binding, zoals de alkadiynen, alkatriynen, etc zijn bedoeld hierbij te zijn inbegrepen.

20 In de onderhavige beschrijving verwijst de term alkyl groep naar een rechte keten of vertakte keten alkyl radicaal met van 1 tot 10, bij voorkeur van 1 tot 8 koolstof atomen. De term (cyclo)alkyl groep verwijst naar een alkyl groep of een cyclisch alkyl radicaal. Onder deze laatste vallen ook verzadigde of gedeeltelijk verzadigde monocyclische, bicyclische or
 25 tricyclische alkyl radicalen waarin iedere cyclische groep 3 tot 8 koolstof atomen bevat. Voorbeelden van zulke radicalen zijn methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, iso-amyl, hexyl, octyl, cyclopentyl, cyclopentenyl, cyclohexenyl, cyclohexyl, cyclopentadienyl en cycloctadienyl.

De term aromatische groep verwijst naar arenen en gesubstitueerde derivaten daarvan, zoals benzeen, naftaleen, toluen en dient te worden begrepen als omvattende de heteroaromatische structuren, zoals thiofeen and pyridine. Arenen verwijzen naar de monocyclische en polycyclische aromatische koolwaterstoffen. De term aryl verwijst naar een aromatisch of heteroaromatisch ring systeem verkregen vanuit arenen door verwijdering van een waterstof atoom van een ring koolstof atoom, zoals een fenyl, naftyl or anthraceen groep, optioneel gesubstitueerd met alkyl, methoxy, halogeen, hydroxy, amino, nitro, of cyano.

De term aralkyl betekent een alkyl zoals hierboven gedefinieerd waarin één waterstof atoom is vervangen door een aryl groep zoals hierboven gedefinieerd. Allyl verwijst naar propeen radicalen $(CH_2)_2CH$. Halogeen verwijst naar fluor, broom, jood of chloor.

Organosiliciumverbindingen, zoals polydimethylsiloxanen (PDMS) met eindstandige trimethylsiloxyl, hydroxy of hydridegroepen, hexamethyldisilazaan (HMDSN), hexamethyldisiloxaan (HMDSO), 1,3-divinyltetramethyldisiloxaan (DVS), vinylpentamethyldisiloxaan (VpMDSO), 1,1,3,3-tetramethyldisiloxaan (TMDSO), 1, 3, 5, 7-tetramethylcyclotetrasiloxaan (TMTSO), 2,4,6,8-tetravinyl-2, 4, 6, 8-tetramethylcyclotetrasiloxaan (TVTMTSO), diacetoxy-di-tert-butoxysilaan (DADBS), triethoxysilaan (TRIES) methyltrimethoxysilaan (MTS), 1,2-bis(trimethylsilyloxy)ethaan (TMSE), tetramethoxysilaan (TMOS), tetraethoxysilaan (TEOS), octamethyltrisiloxaan (OMCTS), of tripropylsilaan (TPS), organometaalverbindingen en metaal organische verbindingen vinden eveneens zeer geschikte toepassing in uitvoeringsvormen volgens de onderhavige uitvinding en kunnen met voordeel worden gebruikt als precursor van de organische alsook van de anorganische component.

Poly(p-xylyleen), of paryleen-N, kan eveneens met voordeel worden toegepast als precursor voor de organische component, evenals dimeren,

zoals di-p-xylyleen, of monomeren, zoals p-xylyleen, en optioneel gefunctionaliseerde verbindingen daaruit verkregen of daarvan afgeleid.

- Met optioneel gefunctionaliseerd wordt bedoeld dat deze verbindingen chemisch kunnen zijn gederivatiseerd waardoor zij,
- 5 geïncorporeerd in de deklaag, deze deklaag een functionele eigenschap zoals biocompatibiliteit, hydrofobiciteit, anti-reflectie of anti-aanbak eigenschappen verschaffen. Dit kan bijvoorbeeld worden gerealiseerd door het gebruik van halogeen gefunctionaliseerde derivaten, waarbij de uitgangsverbindingen zijn gehalogeneerd met bijvoorbeeld fluor of chloor.
- 10 Voorbeelden van gefunctionaliseerde verbindingen die kunnen worden toegepast als precursor voor de organische component zijn PPXC ($[-CH_2-C_6H_3Cl-CH_2-]_2$ als dimeer), en AF-4 ($CF_3-C_6H_4-CF_3$).

- De verhouding anorganische precursor/organische precursor kan worden gevarieerd, om een meer of minder flexibel materiaal te
- 15 verkrijgen.

- In de onderhavige uitvinding wordt met een plasma een gas- of dampvormige samenstelling van bestanddelen bedoeld die onder invloed van elektrische energie opgewekt door een plasmabron tot (gas-)ontlading is gebracht. De ruimte waarin deze ontleding wordt teweegebracht wordt
- 20 begrensd door een elektrische veld dat wordt opgewekt door een elektrische krachtbron en door een eventueel aanwezige fysische afscheiding, zoals bijvoorbeeld een glazen buis en wordt een plasmabron genoemd.

- In ruimere zin wordt met plasmabron in de onderhavige uitvinding een elektrische krachtbron en de elektroden ter opwekking van een
- 25 elektrisch veld alsmede de door dit veld begrensde ruimte ter ontleding en activering van een gas- of dampvormige samenstelling van bestanddelen en een eventueel aanwezige fysische afscheiding bedoeld. Indien in de onderhavige beschrijving eigenschappen of uitvoeringsvormen aan de plasma's worden toebedeeld gelden deze eigenschappen of

uitvoeringsvormen eveneens voor de plasmabron voor zover zij daarop betrekking hebben, en *vice versa*.

In de onderhavige uitvinding worden bij voorkeur ten minste twee plasmabronnen van verschillende aard toegepast. Zo wordt bij voorkeur
 5 naast een hoge elektronendichtheid plasmabron een lage elektronendichtheid plasmabron toegepast. Echter, twee of meer plasmabronnen van hetzelfde type kunnen eveneens in de onderhavige uitvinding worden toegepast.

Een hoge elektronendichtheid plasmabron heeft kenmerkend een
 10 elektronendichtheid tussen 5×10^{16} - 5×10^{19} elektronen/m³. Een voorbeeld van een dergelijke plasmabron is een ICP (inductively coupled plasma) plasmabron of een ECR (Electron Cyclotron Resonance). Een lage elektronendichtheid plasmabron heeft kenmerkend een elektronendichtheid tussen 5×10^{10} - 5×10^{16} elektronen/m³. Een voorbeeld van een lage
 15 elektronendichtheid plasmabron is een CCP (capacitively coupled plasma) plasmabron of een DC (direct current) plasma bron.

Elektronen dichtheden kunnen bepaald worden met daartoe bekende methodieken zoals de Langmuir sonde methode, microwave of laser interferometry, of Thomson scattering.

20 Een plasmasamenstelling wordt in onderhavige beschrijving gedefinieerd als een gas- of dampvormige samenstelling die aan het elektrisch veld opgewekt door de plasmabron wordt toegevoerd ter verkrijging van het plasma ongeacht of deze samenstelling reeds tot ontlading is gebracht.

25 Een algemene uitvoeringsvorm van een inrichting volgens de uitvinding ter vervaardiging van een hybride deklaag omvat een reactorruimte waarin de chemische opdamming op het substraat plaatsvindt en die is begrensd door een reactorvat. De reactorruimte is voorzien van een drager voor een ondergrond of substraat. De inrichting omvat verder ten

minste twee gescheiden plasmabronnen voor de activering van de anorganische en organische precursorcomponenten.

Verschillende voorkeursuitvoeringsvormen van een dergelijke inrichting zijn geschikt voor het vervaardigen van hybride deklagen volgens de uitvinding. Een voorkeursuitvoeringsvorm is weergegeven in figuur 1. Hierin is een reactorvat (1) aan de bovenzijde voorzien van een afgesloten glazen buis (16) en een open verbinding (9) wordt aangebracht tussen de reactorruimte (15) en de ruimte begrensd door de glazen buis (16).

Rond de glazen buis (16) wordt een elektrische wikkeling aangebracht die is aangesloten op een eerste elektrische krachtbron. Deze plasmabron (4) kan verder zijn voorzien van een eerste precursor ingang (2) en een tweede precursor ingang (3) waardoor aanvoer van een precursor van een anorganische component, argongas en optioneel zuurstof plaats kan vinden.

In reactorruimte (15) kan middels een tweede plasmabron (6) een plasma gesitueerd zijn door aanbrenging van elektroden (1, 10) waarbij één van de elektroden (10) tevens drager voor een substraat (10) is. Deze plasmabron kan worden voorzien van een eigen precursor ingang (12).

De gehele opstelling kan worden opgehangen via een ophanginrichting (14) en voorzien van een aarding (13). Middels de verwarmingselementen (8) kan de temperatuur van de reactor eventueel worden verhoogd. Bij aanschakeling van de eerste elektrische krachtbron wordt in een hoge elektronendichtheid plasmabron (4) een plasma (5) opgewekt ter activering van de precursor van een anorganische component. Bij aanschakeling van een tweede elektrische krachtbron wordt in de lage elektronendichtheid plasmabron (6) een plasma (7) opgewekt ter activering van een precursor voor een organische component. Door de toevoer van gas door precursor ingangen (2) en/of (3) en door gelijktijdige afzuiging van chemische dampen door afvoer (11) kan het plasma van de hoge elektronendichtheid plasmabron (5) zich verplaatsen richting reactorruimte

(15) waar het direct wordt ingevangen in het lage elektronendichtheid plasma (7). Hier kan een verdere reactie van het hoge elektronendichtheid plasma plaatsvinden waardoor additionele energie aan de anorganische component kan worden toegevoerd. Het substraat dat is aangebracht op drager (10) wordt als gevolg hiervan bedekt met een combinatie van
 5 organische en anorganische componenten en de additionele energie-toevoer zorgt voor een verdere verdichting van de groeiende deklaag. Een zekere fractie van de anorganische component zal zijn gecondenseerd tot zeer kleine deeltjes en zal als zodanig worden afgezet.

10 Deze uitvoeringsvorm betreft echter één van de mogelijke uitvoeringsvormen en dient niet als beperkend voor de omvang van de onderhavige uitvinding te worden opgevat. Het zal de vakman duidelijk zijn dat variaties op de hierboven omschreven inrichting mogelijk zijn. Zo is het mogelijk om het hoge elektronendichtheid plasma en het lage
 15 elektronendichtheid plasma los te koppelen. De uitvoering van de elektrische krachtbronnen, de wijze waarop de elektrische krachtbron is ingericht en de ladingdragers onderling zijn gekoppeld, en de afstand tussen plasma en drager voor het substraat, is niet bepalend en kan worden aangepast. Geschikte configuraties voor het verkrijgen van gewenste
 20 materiaaleigenschappen kunnen door middel van optimalisering worden bepaald.

Bij voorkeur zijn de toegepaste gekoppelde plasma's hoogfrequent. Een frequentie van tussen 0,01 MHz en 10 GHz is in dit verband zeer geschikt voor het opwekken van ontlading in de plasma's. Bij grote voorkeur
 25 wordt een frequentie van tussen 1 en 50 MHz toegepast.

De plasma's kunnen in de directe nabijheid van het substraat zijn gesitueerd of op enige afstand daarvan. De situering waarbij het substraat direct tussen de twee elektrodes (1,10) van de lage elektronendichtheid plasmabron (6) of in het elektrisch veld van een hoge elektronendichtheid
 30 plasmabron (4) is opgesteld, in welke gevallen van een direct plasma wordt

gesproken, resulteert in een hogere thermische belasting op het substraat onder invloed van blootstelling aan hoog energetische deeltjes. Hoewel niet alle substraten geschikt zijn voor hoge thermische belasting, kunnen directe plasma's toch met groot voordeel worden toegepast in de onderhavige
5 uitvinding.

Bij voorkeur is in een inrichting volgens de uitvinding ten minste één plasmabron op enige afstand van het substraat gesitueerd. Dergelijke afgelegen of "remote" plasma's vinden daarom bijzonder geschikte toepassing in de onderhavige uitvinding.

10 Om de in het "remote" plasma geactiveerde deeltjes naar het substraat te voeren is het praktisch dat een inrichting volgens de uitvinding is voorzien van transportmiddelen voor een dampfase. Dergelijke middelen kunnen "passieve" middelen omvatten zoals zwaartekracht, waarbij het "remote" plasma, het substraat en in het zwaartekrachtveld in één lijn
15 liggen. Ook kunnen actieve transportmiddelen voor een dampfase in een inrichting volgens de uitvinding worden opgenomen. Dergelijke actieve systemen kunnen bestaan uit een drukgradiënt of een actieve lucht-, damp- of gasstroom in de procesrichting. Met de procesrichting wordt in dit verband de richting bedoeld die een plasma-geactiveerd deeltje moet
20 afleggen om het substraat te bereiken en zich daarop af te zetten.

Een actieve lucht- of gasstroom kan worden opgewekt door lucht, damp of gas met overdruk de inrichting in te leiden. Hiertoe kan een dragergas zoals N_2 , argon, of enig ander geschikt, niet reactief gas of een bij de activeringsreactie betrokken gas zoals zuurstof worden toegepast.

25 Alternatief kan een actieve lucht-, damp- of gasstroom worden opgewekt door lucht, damp of gas uit de inrichting weg te zuigen. De wijze waarop de drukgradiënt of de actieve lucht-, damp- of gasstroom wordt verkregen is niet van overwegend belang in werkwijzen en inrichtingen van de uitvinding. Bij voorkeur worden transportmiddelen voor een dampfase
30 gerealiseerd door gas met overdruk de inrichting in te leiden en

tegelijkertijd damp uit de inrichting weg te zuigen waardoor een verlaagde druk, ten opzicht van atmosferische druk, in de inrichting ontstaat. Dit bevordert tevens een stabiele plasma ontlading. Een druk tussen 0,01 en 1000 mbara vindt geschikte toepassing in uitvoeringsvormen volgens de
5 onderhavige uitvinding. Goede resultaten zijn verkregen bij een druk in de inrichting tussen de 0,1 en 50 mbara.

De plasma's die in de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast zijn erop gericht om uit precursormoleculen reactieve tussenproducten te vormen die afgezet kunnen worden op het substraat.
10 Afhankelijk van de aan de plasmabron toegevoerde energie zal de precursor worden geactiveerd tot een gereageerd en gedissocieerd tussenproduct. De mate van dissociatie is in te stellen door de hoogte van de plasmabronenergie te kiezen. Geschikte vermogens in plasma's die worden toegepast in uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding bevinden
15 zich in het algemeen tussen 10 en 2500 Watt met spanningen variërend tussen de 0,001 en 5000 Volt.

Bij voorkeur wordt het plasma gepulst om de daarin gevangen deeltjes te bevrijden uit het plasmavolume en afzetting op het te bedekken substraat te bewerkstelligen. Bij voorkeur wordt een pulsfrequentie van 1
20 tot 100 Hz toegepast. Grotere voorkeur gaat uit naar toepassing van een puls van ongeveer 25 Hz (met een duty cycle tussen 5 en 10%).

Concentraties van precursors in een plasmasamenstelling volgens de uitvinding bevinden zich over het algemeen tussen 1 en 25 volume%. Eventueel kan additioneel zuurstof aan de plasmasamenstelling worden
25 toegevoerd tot een concentratie van ongeveer 80%.

Behalve precursormoleculen omvat de plasmasamenstelling een niet-reactief dragergas zoals N_2 of een edelgas zoals argon, helium, neon, krypton, radon en/of xenon of een combinatie van deze gassen ter aanvulling van het volume. Het plasmavolume wordt bij voorkeur aangevuld met
30 argongas. De vorming van het anorganisch precursor plasma komt bij

voorkeur tot stand door het mengsel van zuurstof, precursormoleculen en argongas in een plasmabron tot elektrische ontlading te brengen. De hierdoor plaatsvindende reacties leiden tot dissociatie of activering van de precursormoleculen.

- 5 Bij het verlaten van het plasma verplaatsen de geactiveerde tussenproducten zich bij voorkeur in hoofdzaak richting het substraat waarop zij zich kunnen afzetten en zomogelijk in hoofdzaak polymeriseren/condenseren. Een aanzienlijk voordeel van de onderhavige uitvinding is dat het volgens de voorgestelde werkwijze mogelijk is om de
10 samenstelling en daarmee de eigenschappen van de hybride deklaag naar iedere gewenste specificatie of toepassing aan te passen.

- De verhouding van anorganische ten opzichte van organische componenten, de dichtheid van het hybride materiaal dat op deze wijze wordt vervaardigd en de aan- of afwezigheid van nanodeeltjes, kunnen
15 volledig worden gecontroleerd. Op deze manier kunnen vele verschillende specifieke eigenschappen aan het materiaal worden meegegeven. Ook kunnen aan de verschillende plasma's additieven worden toegevoegd waarmee specifieke eigenschappen aan een deklaag volgens de uitvinding kunnen worden meegegeven. De volgende eigenschappen kunnen worden
20 onderkend en specifiek worden meegegeven:
- Een vuilafstotende werking kan worden bereikt door gebruik of toevoeging van halogeniden in het plasma doordat deze de oppervlakte-energie van de uiteindelijke deklaag zullen verminderen.
 - Een hoge mate van slijtvastheid kan worden bereikt door het
25 incorporeren van nanodeeltjes van silicium- of metaaloxiden in de deklaag.
 - Verhoogde barrièrewerking kan worden bereikt door een zo groot mogelijke hoeveelheid anorganisch materiaal af te zetten. Tevens bestaat de mogelijkheid om alterneterend organisch en anorganische

laagjes op elkaar te stapelen en op deze wijze de barrière werking te verhogen.

- De kleur van de deklaag kan worden gevarieerd door het toepassen van specifieke laagdikten of door het opdampen van pigmenten.
- 5 - De structuur of de porositeit van de deklaag kan zo nodig naar wens worden aangepast door de plasma parameters dusdanig te kiezen dat meer of minder een bias spanning op de substraat wordt gecreëerd. Tevens is het mogelijk om uit te gaan van een DC (direct current) plasma bron.
- 10 - De hydrophobiciteit of hydrofiel karakter van de deklaag is te variëren door het gebruik van respectievelijk koolstof-fluor verbindingen en het toevoegen van extra waterstofatomen in de vorm van H_2 gas aan een plasma. Zo kan bijvoorbeeld worden bereikt dat optische materialen (brillenglazen, lenzen) minder snel beslagen
- 15 raken.

Ieder willekeurig substraat is geschikt om te worden bekleed met een deklaag volgens de uitvinding mits de geactiveerde tussenproducten zich daaraan kunnen aanhechten. Geschikte ondergronden of substraten voor het aanbrengen van een deklaag volgens de onderhavige uitvinding zijn

20 ondergronden van plastic, waaronder glasvervangend plastic. Zulke glasvervangende plastics kunnen worden toegepast ter vervanging van brillenglas, in zonnecellen en als materiaal voor lenzen en autokoplampglas. Ook metaal-, glas-, keramiek-, papier- of textielondergronden kunnen worden bekleed met een deklaag volgens de uitvinding.

25 Een deklaag volgens de uitvinding vindt eveneens geschikte toepassing als barrière coating zoals die bijvoorbeeld worden toegepast in P-LED's (polymere light emitting diode) in de halfgeleider industrie, maar ook in verpakkingsmateriaal in de voedingsmiddelenindustrie, zoals verbeterde PET-flessen of chipszakken. Nagenoeg iedere toepassing waar een materiaal

30 een hogere slijtvastheid of krasbestendigheid is gewenst kan voordeel

ondervinden van de deklaag en de werkwijze van bereiding welke wordt voorzien in de onderhavige uitvinding.

De dikte van de deklaag kan worden aangepast door de opdamptijd (de periode waarin het substraat aan de chemische dampfase wordt
5 blootgesteld) te variëren. Dikkere deklagen worden bereikt na langere opdamptijden. Eventueel kan de afzetsnelheid van de verschillende geactiveerde componenten verhoogd worden door meer energie aan de plasma's toe te voeren of door de gas- of dampstroom door de inrichting te verhogen.

10 Het substraat kan optioneel worden schoongemaakt of anderszins worden behandeld om de aanhechting van geactiveerde tussenproducten en daarmee de gehele deklaag te verbeteren. Dergelijke behandelingsmethoden zijn bekend in het vakgebied en omvatten behandeling met bijvoorbeeld HF, NH_4OH of H_2SO_4 , of met behulp van een plasma volgens daartoe bekende
15 werkwijzen.

Voorbeeld 1.

Werkwijze voor CVD van een hybride deklaag.

20 Met behulp van een inrichting zoals weergegeven in figuur 1 werd een hybride deklaag vervaardigd op een kunststof ondergrond b.v. PC (polycarbonaat) of ABS (acrilonitryl butadien styreen). Als precursor voor de anorganische component werd tetraethoxysilaan gebruikt. Een hoge elektronendichtheid plasma ter activering van deze component werd
25 samengesteld op basis van 4 % precursor, 40% zuurstof, aangevuld met argon en een totale flow van 0.5 SLM (Standaard liter per minuut).

Als precursor voor de organische component werden afzonderlijk zowel 1,2-bis(trimethylsilyloxy)ethaan (TMSE), tetraethoxysilaan (TEOS) en tri-n-propylsilaan (TPS) gebruikt. Een lage elektronendichtheid plasma
30 ter activering van deze component werd samengesteld op basis van 15 %

precursor (TMSE), 0% zuurstof, aangevuld met argon en een totale flow van 0.1 SLM. Verder omvatte dit plasma producten afkomstig uit het hoge elektronendichtheid plasma.

5 Het hoge elektronendichtheid plasma werd opgewekt door een vermogen van 300 watt in te stellen resulterend in een hoogfrequente wisselspanning van ten hoogste 2000 Volt (RF peak) aan te brengen en zodoende de gassen tot ontlading te laten komen.

10 Het lage elektronendichtheid plasma werd opgewekt door een elektrische spanning van 150 volt (DC bias) aan te leggen tussen de elektrode/drager (10) en de reactoromhulling (1) en deze tot ontlading te laten komen met een frequentie van 13,56 MHz, (ingesteld vermogen van 300 Watt).

15 Het hoge elektronendichtheidsplasma werd gepulst met een frequentie van 25 Hz (met een duty cycle tussen 5 en 10%). De druk in het reactorvat werd verlaagd tot 1,5 mbara.

De reactor opereerde bij kamertemperatuur. Tijdens het opdampproces vond enige opwarming van het substraat plaats ten gevolge van het plasma, maar hogere temperaturen dan 150 °C werden niet geconstateerd.

20 In 10 minuten tijd werd een deklaag verkregen met een laagdikte tussen de 1 en 1,5 micrometer. FTIR analyses laten onder andere Si-C, Si-O en C-H bindingen zien. Taber testen om de slijtage te meten geven een vergelijkbaar resultaat welke worden verkregen met hybride deklagen aangebracht via nat chemische technieken. De transmissie in het zichtbare
25 gebied van de verkregen deklagen is groter dan 70%.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het aanbrengen van een hybride deklaag op een ondergrond, welke deklaag een anorganische en een organische component omvat en waarbij precursors voor deze componenten in afzonderlijke plasmabronnen voor plasma geactiveerde afzetting van een chemische dampfase worden geactiveerd en waarbij genoemde geactiveerde precursors worden gecombineerd voordat zij worden afgezet op de ondergrond vanuit de chemische dampfase ter vorming van de deklaag.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij één van beide geactiveerde precursors het plasma voor activering van de andere precursor passeert waarna genoemde geactiveerde precursors worden gecombineerd.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij de geactiveerde anorganische precursor het plasma voor activering van de organische precursor passeert.
4. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij de geactiveerde organische precursor het plasma voor activering van de anorganische precursor passeert.
5. Werkwijze één van de voorgaande conclusies, waarbij de anorganische component wordt opgewekt in een hoge elektronendichtheid hoogfrequent plasma.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij het hoge elektronendichtheid hoogfrequent plasma gepulseerd wordt.
7. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de organische component wordt opgewekt in een lage elektronendichtheid hoogfrequent plasma.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij het lage elektronendichtheid hoogfrequent plasma gepulseerd wordt.

9. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de precursor voor de anorganische component metaal-koolstof-, metaal-waterstof-, metaal-stikstof-, metaal-halogenide-, en/of metaal-zuurstofbindingen omvat.
- 5 10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij de precursor voor de anorganische component een organometaalverbinding, een metaal organische verbinding, metaalalkoxyde, metaalcarboxylaat, of metaal- β -diketonaat omvat.
11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, waarbij het metaal
- 10 12. aluminium, titanium, zirkonium, molybdeen, cesium, tin en/of platina omvat.
12. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de precursor voor de anorganische component silicium-koolstof-, silicium-waterstof-, silicium-stikstof-, silicium-halogenide-, en/of silicium-
- 15 13. zuurstofbindingen omvat.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, waarbij de precursor voor de anorganische component een organosiliciumverbinding, siliciumalkoxyde, siloxaan, silaan, silazaan, siliciumcarboxylaat, of silicium- β -diketonaat omvat.
- 20 14. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de anorganische component nanodeeltjes omvat.
15. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de precursor voor de organische component alkanen, alkynen, alkenen, arenen en optioneel geheel of gedeeltelijk (cyclo)alkyl-, aryl-, aralkyl-, allyl-,
- 25 16. methoxy-, halogeen-, hydroxy-, amino-, nitro-, of cyano-gesubstitueerde derivaten daarvan omvat.
16. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-14, waarbij de precursor voor de organische component korte keten alkanen, acrylaat, styreen of koolstof-fluor verbindingen omvat.

17. Werkwijze volgens één van de voorgaande 1-14, waarbij de precursor voor de organische component een organosiliciumverbinding, organometaalverbinding, metaal organische verbinding of p-xylyleen, en/of optioneel gefunctionaliseerde verbindingen daarvan afgeleid omvat.
- 5 18. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de afzonderlijke activeringsbronnen zich in een reactor bevinden waarin een druk van tussen 0,01 en 1000 mbara heerst.
19. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de afzonderlijke activeringsbronnen zich in een reactor bevinden waarin een
- 10 van druk 0,1 tot 50 mbara heerst.
20. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies waarbij de plasma's worden gevormd door een mengsel van precursor-materiaal, argongas en optioneel zuurstof tot elektrische ontleding te brengen.
21. Werkwijze volgens één van de conclusies 7-20, waarbij aan het
- 15 lage elektronendichtheid plasma tevens damp afkomstig uit het hoge elektronendichtheid plasma wordt toegevoerd.
22. Werkwijze volgens één van de conclusies 7-20, waarbij aan het hoge elektronendichtheid plasma tevens damp afkomstig uit het lage elektronendichtheid plasma wordt toegevoerd.
- 20 23. Hybride deklaag, verkrijgbaar door een werkwijze volgens één van de conclusies 1-22.
24. Voortbrengsel omvattende een hybride deklaag volgens conclusie 23.
25. Inrichting voor het aanbrengen van een hybride deklaag van een
- 25 anorganische en een organische component op een ondergrond middels plasma geactiveerde afzetting van een chemische dampfase, die een reactorruimte voorzien van een drager voor een ondergrond, en ten minste twee gescheiden plasmabronnen voor vorming van de anorganische en de organische component omvat, waarbij de gescheiden plasmabronnen

zodanig in de procesrichting gesitueerd zijn dat beide geactiveerde precursors worden gecombineerd alvorens op de drager te worden afgezet.

26. Inrichting volgens conclusie 25, waarbij de gescheiden plasmabronnen zodanig in de procesrichting gesitueerd zijn dat één van beide geactiveerde precursors het plasma voor activering van de andere precursor passeert alvorens op de drager te worden afgezet.

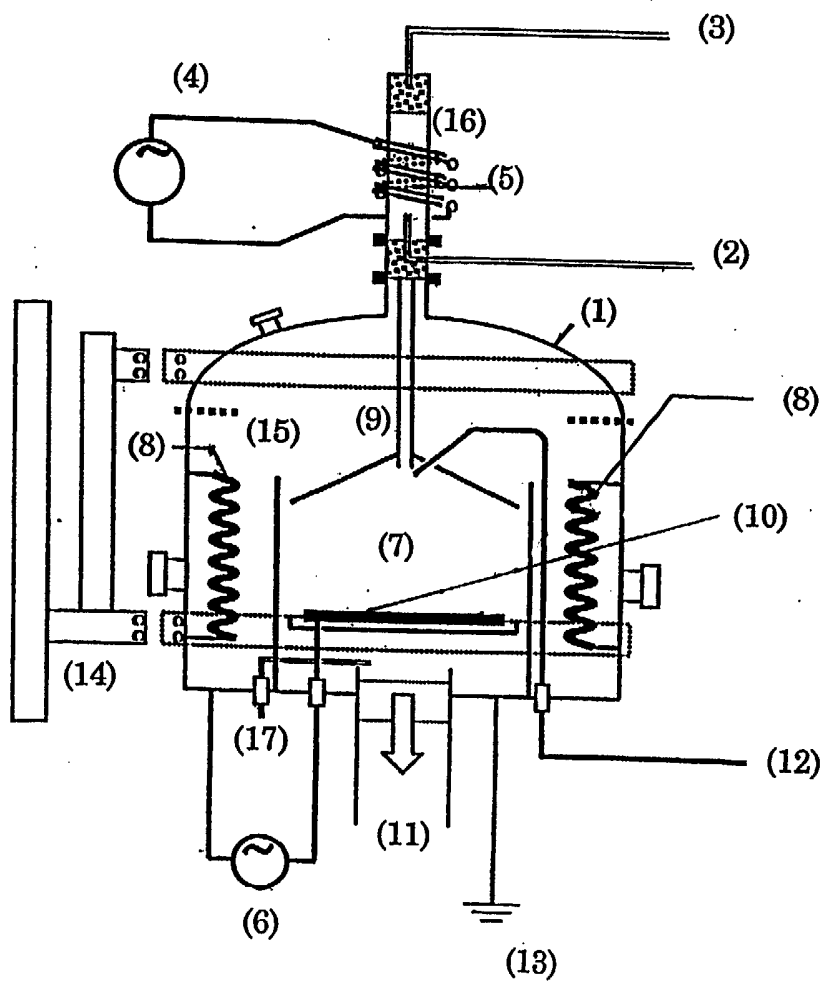
27. Inrichting volgens conclusie 25 of 26, waarbij één van de plasmabronnen zich in de reactorruimte bevindt.

28. Inrichting volgens één van de conclusies 25-27, waarbij één van de plasmabronnen een direct plasma vormt.

29. Inrichting volgens één van de conclusies 25-28, waarin één van de plasmabronnen een plasmabron voor opwekking van een hoge elektronendichtheid hoogfrequent plasma en een andere plasmabron een plasmabron voor opwekking van een lage elektronendichtheid hoogfrequent plasma omvat.

30. Inrichting volgens conclusie 29, waarin de plasmabronnen pulserend zijn.

31. Inrichting volgens één van de conclusies 26-30, welke voorts transportmiddelen voor een dampfase omvat.



Figuur 1.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE P58152NL00	
Nederlands aanvraag nr. 1019781		Indieningsdatum 18 januari 2002	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) TNO			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 38612 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.7: C23C16/517 C23C16/452 C23C16/30			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl.7:		C23C	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1019781

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 7 C23C16/517 C23C16/452 C23C16/30

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 7 C23C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

PAJ, WPI Data, IBM-TDB, EPO-Internal

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO 01 36703 A (NANO SCALE SURFACE SYSTEMS INC ; SILICON VALLEY GROUP (US)) 25 Mei 2001 (2001-05-25)	1-5,7, 12-14, 21-29,31
Y	bladzijde 11, regel 9 -bladzijde 13, regel 30; figuur 3E	6,7, 9-11,20, 30
X	US 5 522 343 A (ARAKI SHIN ET AL) 4 Juni 1996 (1996-06-04) figuren 3-5B; voorbeeld 3	1,2,4, 12-16, 18,19, 23,24

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

*** Speciale categorieën van aangehaalde documenten**

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

G document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

4 Oktober 2002

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Ekhuylt, H

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1019781

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 20, 10 Juli 2001 (2001-07-10) & JP 2001 081570 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD), 27 Maart 2001 (2001-03-27) samenvatting -& US 6 383 896 B1 (KIRIMURA ET AL) 7 Mei 2002 (2002-05-07) voorbeeld 2 ----	25-29, 31
X	US 5 094 879 A (OKANO HARUO ET AL) 10 Maart 1992 (1992-03-10) kolom 6, regel 4 -kolom 7, regel 47; figuren 2,4 ----	1,23-29, 31
Y	FR 2 708 624 A (NEUVILLE STEPHANE) 10 Februari 1995 (1995-02-10) kolom 7, regel 4 - regel 15; conclusie 1 -----	6,7, 9-11,20, 30

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1019781

In het rapport genoemd octrooigescrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)		Datum van publicatie
WO 0136703	A	25-05-2001	AU	1776401 A	30-05-2001
			WO	0136703 A1	25-05-2001
US 5522343	A	04-06-1996	JP	1955646 C	28-07-1995
			JP	2080570 A	20-03-1990
			JP	6089453 B	09-11-1994
			JP	2217475 A	30-08-1990
			US	5741364 A	21-04-1998
			DE	68915088 D1	09-06-1994
			DE	68915088 T2	18-08-1994
			EP	0359264 A2	21-03-1990
			KR	9403787 B1	03-05-1994
			US	5122431 A	16-06-1992
			US	5447816 A	05-09-1995
			JP	3010075 A	17-01-1991
JP 2001081570	A	27-03-2001	US	6383896 B1	07-05-2002
US 5094879	A	10-03-1992	DE	4020816 A1	03-01-1991
			JP	3111578 A	13-05-1991
			KR	9306301 B1	12-07-1993
			US	5658389 A	19-08-1997
FR 2708624	A	10-02-1995	FR	2708624 A1	10-02-1995