

**Eljárás és készítmény fluorid rétegeken hidrofób rétegek
kialakítására**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás alkáliföldfém-fluorid vagy alkálifém-fluorid réteget tartalmazó optikai szubsztrátumokon hidrofób rétegek kialakítására, ahol a külső réteg alkáliföldfém-fluorid vagy alkálifém-fluorid oly módon, hogy nagyvákuumban termikus gőzöléssel polifluorszénhidrogéneket visznek fel.

A találmány vonatkozik továbbá a hidrofób rétegek kialakítására szolgáló készítményre, a polifluorszénhidrogének alkalmazására a hidrofób rétegek kialakításánál, valamint az ilyen hidrofób réteget tartalmazó optikai szubsztrátumra.

P 0 2 0 1 3 2 3

ÖZZÉTÉTELI
MŰHELDÁNY



41

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Budapest

Eljárás és készítmény fluorid rétegeken hidrofób rétegek kialakítására

A találmány tárgya eljárás és készítmény hidrofób rétegek kialakítására fluorid szubsztrátumokon vagy vákuum gőzöléssel felvitt fluorid rétegeken.

Az optikában a különböző optikai komponensekre, így például lencsékre, szemüveg lencsékre, objektívokra, látcsövekre, prizmákra és tükrökre anti-reflexió (visszatükröződést gátló) rétegeket visznek fel a tükröződés csökkentésére. Az ásványi üvegekből kialakított szubsztrátumokat gyakran magnézium-fluorid bevonattal látják el vagy egy hármas réteggel, amelyek egymást követő sorrendben a következőket tartalmazzák: alumínium-oxid – cirkónium-oxid vagy nagy törésmutatójú kevert oxidok, így például titánium-oxid/lantán-oxid – magnézium-fluorid. Azonban, ezek a rétegek igen érzékenyek szennyeződésre, így például az ujjnyomokra. Továbbá, nehézkes a felületek tisztítása, mivel a gőzöléssel felvitt magnézium rétegek bizonyos mértékig durvák.

Azonban, a különböző fluoridokból, így például magnézium-fluoridból, kalcium-fluoridból, bárium-fluoridból vagy lítium-fluoridból kialakított üvegeket szintén gyakran alkalmazzák az optikában. Ezen komponensek felülete hasonlóan védett

2002. május 2.
Bm2

95473-903 OE/Hoj



kell, hogy legyen szennyeződéssel, karcolással és víz adszorpcióval szemben egy felvitt bevonati réteggel.

Az optikai komponensek esetén alkalmazott víz- és szennylepergető bevonatok ismertek. A DE 195 39 7879 számú szabadalmi leírásban eljárást és készítményt ismertetnek optikai szubsztrátumoknál vízlepergető bevonatok kialakítására, ezt fluorozott organoszilán vegyületek nagyvákumban végzett termikus gőzölésével alakítják ki. Oxid rétegek esetében erősen tapadó és tartós védőréteget nyernek, ami igen jól ellenáll törölgetésnek és karcolásnak nagy stabilitású meleg, nedves levegővel, fiziológiai sóoldattal és UV besugárzással szemben.

A DE 198 25 100 számú szabadalmi leírásban, amelyet a jelen bejelentés elsőbbségi napja előtt még nem publikáltak, készítményt ismertetnek optikai rétegeken vízlepergető bevonatos kialakítására, amely bevonat egy porózus, elektromosan vezető keveréket és egy fluorozott organoszilánt tartalmaz. Ezen készítmény előnye, hogy az elektromos vezetőképességének köszönhetően probléma nélkül alkalmazható elektronsugaras párologtatóban és a a szerves szilícium vegyületek precízen szabályozható párologtatását teszik lehetővé.

Ezen eljárás és készítmény hátránya azonban, hogy nem alkalmazható magnézium-fluorid és más alkáliföldfém vagy alkálifém-fluorid rétegeken erősen tapadó bevonatok kialakítására.

A bevonó technológiákkal kapcsolatos ismert továbbá a víz- és szennylepergető felületeket kialakító polifluor-szénhidrogének tulajdonsága. Ezen vegyületek nagy kémiai és hőellenálló képessége miatt ezeket kémiai készülékek kialakí-



tásánál alkalmazzák. Kísérletek történtek továbbá polifluorszénhidrogének alkalmazására optikai szubsztrátumokon interferencia rétegek kialakítására.

R. Chow és munkatársai (R. Chow és mtársai, Proc. SPIE 2253 (1994) 512) kísérletet tettek interferencia rétegek kialakítására PTFE kopolimer nagyvákuumban csónakból való elpárolgatásával. A kapott rétegeket úgy írják le, hogy igen lágy, hőérzékeny rétegek és nem alkalmasak interferencia réteggént.

A találmányunk célja eljárás és készítmény biztosítása, amellyel lehetővé válik erősen tapadó, törlésbiztos víz- és szennylepergető rétegek kialakítása alkáliföldfém-fluorid és alkálifém-fluorid rétegeken.

A célkitűzést a találmány szerinti eljárással biztosítjuk, amely eljárással hidrofób bevonatokat alakítunk ki optikai szubsztrátumokon, amelyek alkáliföldfém-fluorid és alkálifém-fluorid réteget hordoznak legkülső réteggént vagy amely réteg alkáliföldfém-fluoridokat vagy alkálifém-fluoridokat tartalmaz, amelyek polifluorszénhidrogének nagyvákuumban végzett termikus gőzölésével vannak felvíve.

A célkitűzést továbbá elérhetjük a találmány szerinti készítménnyel, amely alkáliföldfém-fluorid és alkálifém-fluorid rétegeken hidrofób rétegek kialakítására alkalmas, és amely egy porózus, szervesetlen keveréket és polifluorszénhidrogént tartalmaz és a következők szerint van előállítva:

- a) egy fém-oxidot vagy egy szilikátot polifluorszénhidrogén vizes szuszpenziójával elkeverjük víz adagolásával, 99:1 és 80:20 arányban,



- b) a kapott pasztaszerű anyagot 60-120°C-on megszáritjuk, majd ezt követően az anyagot 250-400°C hőmérsékleten levegőn szárítjuk, és
- c) a kapott szilárd anyagot granuláljuk és tablettázzuk.

A találmány szerinti célkitűzést továbbá elérhetjük egy készítménnyel alkáliföldfém-fluorid és alkálifém-fluorid rétegeken hidrofób rétegek kialakítására, amely készítmény porózus, elektromosan vezető keveréket és egy polifluorszénhidrogént tartalmaz és a következők szerint van előállítva:

- a) elkeverünk egy fém-oxidot vagy egy szilikátot egy fém-porral és polifluorszénhidrogén vizes szuszpenziójával víz adagolása mellett, 90:10:1 és 20:80:30 arányban,
- b) a kapott pasztaszerű anyagot 60-120°C-on melegítjük, majd 250-400°C hőmérsékleten levegőn hőkezeljük, és
- c) a kapott szilárd anyagot granuláljuk és tablettázzuk.

A találmány vonatkozik továbbá az optikai szubsztrátumokra, amelyek nagyvákuumban végzett gőzöléssel felvitt bevonatot tartalmaznak, amelynél a találmány szerinti készítményt alkalmazzuk.

A találmány vonatkozik továbbá polifluorszénhidrogének alkalmazására alkáliföldfém-fluoridokat és alkálifém-fluoridokat tartalmazó optikai szubsztrátumokon hidrofób rétegek kialakítására.

A találmány vonatkozik továbbá optikai szubsztrátumokon hidrofób bevonatok kialakításánál polifluorszénhidrogének alkalmazására, amely szubsztrátumokat előzőleg vékony rétegű felületi bevonattal és/vagy visszatükröződés csökkentésére



szolgáló bevonattal láttunk el és a legkülső réteg alkálifém-fluoridokat és alkáliföldfém-fluoridokat tartalmaz.

A felhasználásra kerülő polifluorszénhidrogének ismertek és kereskedelmi forgalomban beszerezhetők. Előnyös a politetrafluoretilén (PTFE) és a perfluoralkoxi polimerek (PFA-k). Ez utóbbit tetrafluoretilén és perfluoralkoxi vinil-éterek kopolimerizálásával lehet előállítani.

Azt találtuk, hogy a perfluor-szénhidrogének könnyen elpárologtathatók nagyvákuumban 400-500°C hőmérsékleten 10^{-3} - 10^{-5} mbar közötti nyomáson, amely során az anyag a szubsztrátumon vékony réteget alkotva kicsapódik. A réteg vastagsága 5-20 nm.

A találmány szerinti eljárást kivitelezhetjük nagyvákuumos gőzölő berendezéssel, amelyek szokásosak az optikai rétegek, így különösen például az anti-reflexiós rétegek vagy a felület keményítő bevonó rétegek kialakításánál. A polifluorszénhidrogéneket a berendezésbe alkalmas formában és módon visszük be, például granulátum formájában a szokásos vákuum gőzölő anyagok mellett. A polifluorszénhidrogéneket a szokásos csónakból párologtatjuk el, amelyet közvetlen árambevezetéssel vagy elektronsugárral végzett bombázással melegítünk. Előnyösen a gőzléses lépést közvetlenül a megelőző gőzléses lépés után végezzük, így például az anti-reflexiós réteg felvitele után. Különösen tartós réteget kapunk, ha a szubsztrátumot mintegy 300°C értékig terjedő hőmérsékletig melegítjük.

A hidrofób réteget felvihetjük interferencia rétegekre is, például anti-reflexiós rétegekre, szűrő rétegekre, sugárosztókra vagy más optikai komponensekre vagy rétegekre. Ezek a réte-



gek vagy egyetlen kis törésmutatójú magnézium-fluorid rétegek vagy egy másik alkálifém-fluoridból vagy alkáliföldfém-fluoridból álló rétegek vagy nagy és kis törésmutatójú rétegek egymás utánisága, ahol a legkülsőbb réteget alkotja a magnézium-fluorid vagy más alkálifém-fluorid vagy alkáliföldfém-fluorid. A hidrofób réteget továbbá felvihetjük fluoridok egykristály lemezére is, amely fluorid lehet magnézium-fluorid, bárium-fluorid vagy lítium-fluorid, például optikai ablakok esetében. Miután a bevonó réteget felvittük, a szubsztrátum további előkezelése a polifluorszénhidrogénekkel való gőzölés előtt nem szükséges.

A polifluorszénhidrogéneket általában a gőzölő egységbe a szokásos csónakokba adagoljuk. A polifluorszénhidrogéneket a gőzölő egységbe különösen előnyösen egy sajtoló, porózus, szervetlen keverékben visszük be.

Azt találtuk, hogy a fém-oxidokat vagy szilikátokat és ezek mellett még fémport tartalmazó porózus keverékek (sajtott tabletták) különösen alkalmas hordozók a polifluorszénhidrogénekhez és a polifluorszénhidrogéneket ezen hordozóanyagról igen könnyen, melegítéssel szabályozható módon tudjuk elpárologtatni, különösen elektronsugár alkalmazásánál. A találmány értelmében az említett "keverék", "sajtott tabletta" jelentése egy granulátum, amelynek részecskemérete 1-4 mm vagy egy tabletta, amelynek átmérője 5-25 mm és vastagsága 3-15 mm.

A porózus tabletták kialakításához alkalmazott fém-oxid lehet szilícium-dioxid, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, magnézium-oxid vagy ezek keveréke. A felhasznált szilikát lehet



valamely alumínium-szilikát, előnyösen mullit. A tablettá 15-90 tömeg% ilyen fém-oxidot vagy szilikátot tartalmaz. A fém-oxidok vagy szilikátok részecskemérete 0,5-50 μm .

A porózus tabletták második komponense egy fémpor, amely szilícium, titán vagy króm. A fémpor részecskemérete 5-50 μm . A tablettá 10-65 tömeg% ilyen fémet tartalmaz.

A polifluorszénhidrogéneket alkalmazhatjuk por vagy vizes szuszpenzió formájában, előnyös azonban a vizes szuszpenzió, mivel ez kereskedelmi forgalomban beszerezhető és könnyebb homogén keveréket előállítani vele két további komponenssel. A polifluorszénhidrogének mennyisége a tablettában 1-25 tömeg%, előnyösen 5-15 tömeg%.

A találmány szerinti eljárást alkalmazhatjuk alkáliföldfém-fluorid és alkálifém-fluorid rétegeken erősen tapadó és törlésnek ellenálló hidrofób rétegek kialakítására. A kialakított rétegek esetében a vízzel a nedvesedési szög értéke 100-130°. A vízcseppek a rétegről gyöngy formájában peregnek le. A szennyeződések, így például az ujjnyomok könnyen letörölhetők.

A következő példákkal a találmány szerinti megoldást mutatjuk be közelebbről a korlátozás szándéka nélkül.

1. példa

Keveréket állítunk elő 90 tömeg% mullitból (alumínium-szilikát) és 10 tömeg% PFA-ból. A PFA-t vizes szuszpenzió formájában alkalmazzuk, amelynek szilárdanyag tartalma 50 tömeg%. Az elkeverhetőség fokozására a vizet addig adagoljuk a keverékhez, amíg pasztaszerű anyagot nyerünk. A kapott anyagot ezután szárítjuk, majd 350°C-on levegőn hőkezeljük. A



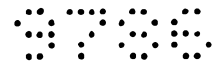
kapott keveréket granuláljuk, tablettázzuk, így 13 mm átmérőjű és 7 mm vastagságú tablettákat nyerünk.

2. példa

Keveréket állítunk elő 54 tömeg% mullitból, 36 tömeg% szilícium porból és 10 tömeg% PFA-ból por formában. Az elkeverhetőség javítására a keverékhez vizet adagolunk, amíg pasztaszerű anyagot nyerünk. A kapott anyagot 80°C-on szárítjuk, majd granuláljuk és tablettázzuk.

3. példa

Egy szokásos gőzölő egységbe (L560, gyártó Leybold Systems) beépítjük a bevonni kívánt üveglemezt, az üveglemezt a bevitel előtt megtisztítjuk és a szubsztrátum hordozóra viszszük és 280°C-ra melegítjük. A berendezést ezután 2×10^{-5} mbar értékig evakuáljuk. Ezután felviszünk egy anti-reflexiós réteget, amely alumínium-oxidot (rétegvastagság 78 nm), cirkónium-oxidot (rétegvastagság 124 nm) és magnézium-fluoridot (rétegvastagság 92 nm) tartalmaz. Ezután bevisszük az 1. példa szerint előállított tablettát a párologtató berendezésbe egy csőnakban és 480°C-ra melegítjük. A tablettában lévő PFA elpárolog, az üveglemezen kicsapódik és egy réteget alkot. Ezen művelet alatt a szubsztrátum hőmérsékletét 280°C értéken tartjuk. A bevont üveglemezt ezután hagyjuk lehűlni, majd a berendezésből eltávolítjuk. A szubsztrátumon kialakított réteg vastagsága 15 nm. A gőzöléssel felvitt hidrofób réteg erősen tapad, ellenálló törléssel szemben és tartós. A vízzel való nedvesítési szöge 120° és csak igen kis mértékben változik a pamutruhával való törlést követően vagy alkoholba áztatott ruhával való tör-



lést követően, melegben való tárolást követően, nedves atmoszférában vagy 10 perces vízben való forralást követően.



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás alkáliföldfém-fluorid vagy alkálifém-fluorid réteget tartalmazó optikai szubsztrátumokon hidrofób rétegek kialakítására, ahol a külső réteg alkáliföldfém-fluorid vagy alkálifém-fluorid **azzal jellemezve**, hogy nagyvákuumban termikus gőzöléssel polifluorszénhidrogéneket viszünk fel.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy a gőzölést 10^{-3} - 10^{-5} mbar nyomáson végezzük.

3. Az 1. vagy 2. igénypontok szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy polifluorszénhidrogénként politetrafluoretilént vagy egy perfluoralkoxi polimert alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy a polifluorszénhidrogént egy porózus, szervetlen tablettába visszük be.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy a polifluorszénhidrogént vagy a tablettát $400-500^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre melegítjük.

6. Készítmény legkülső rétegeként alkáliföldfém-fluoridot vagy alkálifém-fluorid réteget hordozó vagy alkáliföldfém-fluoridot vagy alkálifém-fluoridot tartalmazó réteget hordozó optikai szubsztrátumokon hidrofób rétegek kialakítására, amely egy porózus, szervetlen tablettát és polifluorszénhidrogént tartalmaz és a következők szerint van előállítva:

- a) egy fém-oxidot vagy egy szilikátot elkeverünk egy polifluorszénhidrogén vizes szuszpenziójával víz adagolásával, 99:1 és 80:20 arányban,
- b) a kapott pasztaszerű anyagot $60-120^{\circ}\text{C}$ -on melegítjük, majd $250-400^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten levegőn hőkezeljük, és



c) a kapott szilárd anyagot granuláljuk és tablettázzuk.

7. Készítmény hidrofób rétegek kialakítására legkülső réteggént alkáliföldfém-fluorid vagy alkálifém-fluorid réteget vagy alkáliföldfém-fluoridokat vagy alkálifém-fluoridokat tartalmazó réteget hordozó optikai szubsztrátumon, amely egy porózus, elektromosan vezető, szervetlen keveréket, tablettát és egy polifluorszénhidrogént tartalmaz és a következők szerint van előállítva:

- a) elkeverünk egy fém-oxidot vagy egy szilikátot egy fémporral és polifluorszénhidrogén vizes szuszpenziójával víz adagolása mellett, 90:10:1 és 20:80:30 arányban,
- b) a kapott pasztaszerű anyagot 60-120°C-on melegítjük, majd 250-400°C hőmérsékleten levegőn hőkezeljük, és
- c) a kapott szilárd anyagot granuláljuk és tablettázzuk.

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti készítmény, amelyben a polifluorszénhidrogén politetrafluoretilén vagy egy perfluoralkoxi polimer.

9. A 6-8. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, amelyben a fém-oxid szilícium-dioxid, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, magnézium-oxid vagy ezek keveréke.

10. A 6. vagy 7. igénypont szerinti készítmény, amelyben a szilikát egy alumínium-szilikát.

11. A 7. igénypont szerinti készítmény, amelyben a fém szilícium, titán vagy króm.

12. Polifluorszénhidrogének alkalmazása optikai szubsztrátumokon hidrofób rétegek kialakítására, amely szubsztrátum alkálifém-fluoridokat vagy alkáliföldfém-fluoridokat tartalmaz.



13. Polifluorszénhidrogének alkalmazása optikai szubsztrátumokon hidrofób rétegek kialakítására, amely szubsztrátumra előzőleg egy vékony felületi bevont és/vagy visszatükröződést csökkentő bevonat van felvíve és a legkülső réteg alkálifém-fluoridokat vagy alkáliföldfém-fluoridokat tartalmaz.

14. Optikai szubsztrátum, amely a felületén nagyvákuumban gőzöléssel felvitt, a 8-11. igénypontok szerinti készítményből kialakított hidrofób réteget tartalmaz.

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.


Olchváry Gézáné
szabadalmi ügyvivő