



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000123716B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 123716 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

30.09.2013

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C23C 14/28 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20075138

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

23.02.2007

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

23.02.2007

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

24.08.2007

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

23.02.2006 FI 20060177 P

23.02.2006 FI 20060178 P

23.02.2006 FI 20060181 P

23.02.2006 FI 20060182 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Picodeon Ltd Oy, Bulevardi 2 A, 00250 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Lappalainen, Reijo, Hiitulanlahti, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Myllymäki, Vesa, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Pulli, Lasse, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Mäkitalo, Juha, Tammisaari, SUOMI - FINLAND, (FI)

5 •Ruuttu, Jari, Billnäs, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

IPR Partners Oy, Hietalahdenranta 13, 00180 HELSINKI

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä tuotteen tietyn pinnan hiilinitridillä pinnoittamiseksi laserkasvatuksen avulla

Metod för att ytbelägga en bestämd yta av en produkt med kolnitrid genom laserdeposition

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 5760366 A, EP 0819782 A1, US H1933 H, US 5840435 A, WO 9913127 A1, US 6428762 B1, ROY, S.S. et al. Bonding configurations in amorphous carbon and nitrogenated carbon films synthesised by femtosecond laser deposition. Appl. phys. 2004, vol.A79, nro 4-6, s. 1009-14., ACQUAVIVA, S. et al. Deposition of carbon nitride films by reactive sub-picosecond pulsed laser ablation. Thin solid films. 2000, vol.373, nro 1-2, s. 266-72., TWIETMEYER, K. Polygonal Mirror Assemblies. Opti-696BX Final Presentation [online], 2005 [viitattu 19.10.2007]. Saatavissa Internetistä: <URL: <http://www.optics.arizona.edu/opti696/2005/Polygonal%20Mirror%20Assemblies.pdf>>, GERETOVSKY, Z. et al. Pulsed laser deposition of carbon nitride films by a sub-ps laser. Appl. phys. 2000, vol.A70, nro 9-11, s. 9-11.

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö liittyy yleisesti menetelmään suuria pinta-aloja käsittävien tuotteiden pinnoittamiseksi hiilinitridimateriaalilla. Keksintö liittyy myös menetelmällä valmistettuihin hiilinitridipinnoitettuihin tuotteisiin. Pinnoittaminen suoritetaan käyttämällä ultralyhyttä pulssilaserdepositiota, jossa pulssimainen lasersäde skannataan pyörivällä optisella skannerilla, joka käsittää ainakin yhden peilin mainitun lasersäteen heijastamiseksi. Keksinnöllä on useita sekä teollisesti että kvalitatiivisesti edullisia efektejä kuten korkea pinnoitteen tuotantonopeus, erinomaiset pinnoiteominaisuudet ja alhaiset kokonaisvalmistuskustannukset.

Uppfinningen avser allmänt en metod för att ytbelägga produkter med stora ytor med kolnitridmaterial. Uppfinningen avser även med metoden tillverkade kolnitridytbelagda fiberprodukter. Ytbeläggningsen utförs genom att använda en ultrakort pulslaserdeposition, i vilken en pulslig laserstråle skannas med hjälp av en snurrande optisk skanner, vilken skanner innehåller åtminstone en spegel för att återkasta nämnda laserstråle. Uppfinningen har många både industriellt och kvalitativt fördelaktiga effekter såsom hög produktions-snabbhet av ytbeläggningsen, utmärkta ytbeläggningssegenskaper och låga helhetstillverkningskostnader.

Menetelmä tuotteen tietyn pinnan hiilinitridillä pinnoittamiseksi laserkasvatuksen avulla

Keksinnön ala

- 5 Keksintö liittyy yleisesti menetelmään suuria pinta-aloja käsittävien tuotteiden pinnoittamiseksi hiilinitridillä ultralyhyen pulssilaserkasvatuksen avulla. Keksintö liittyy myös menetelmän avulla tuotettuihin tuotteisiin. Keksinnöllä on monta edullista vaikutusta kuten suuri pinnoitteen tuottoaste, erinomaiset pinnoiteominaisuudet ja alhaiset valmistuskustannukset.

10 **Taustaa**

Hiilinitridi (Karbonitridi)

- Hiilinitridimateriaalit ovat olleet huomattavan kokeellisen ja teoreettisen huomion keskipisteenä sen jälkeen kun Cohen ja hänen kollegansa ehdottivat, että β - C_3N_4 ,
15 hiilinitridimateriaalilla, vastaten β - Si_3N_4 :ää, tulisi olla timanttiin verrattava kovuus. Tätä seuranneet laskelmat ovat osoittaneet, että muilla kiteisillä C_3N_4 aineilla pitäisi olla vastaava tai suurempi stabiilius kuin β - C_3N_4 :llä, ja monien näistä rakenteista pitäisi olla melko kovia. C_3N_4 -rakenteet sisältävät α -, β -, kuutiohilaista-, pseudo-kuutiohilaista- ja grafiittista hiilinitridiä. Lisäksi C_2N_2 :tä, vaikkakin käsittää erilai-
20 sen kemiallisen rakenteen, kutsutaan hiilinitridiksi.

- Paikallinen rakenneominaisuus, joka erottaa potentiaalisesti superkovat ja -tiheet C_3N_4 -rakenteet alhaisemman tiheyden pehmeämmästä materiaalista on hiilen yhteensovitus (coordination): kovat materiaalit vaativat tetraedristä tai sp^3 -sidoksella
25 varustettua hiiltä C_3N_4 -verkossa, kun taas sp^2 -sidottu hiili johtaa paljon pehmeämpiin materiaaleihin. Tämä sp^3 -sidoksilla varustetun hiilen vaatimus kovassa hiilinitridissä on täysin vertailukelpoinen amorfisen timantinkaltaisen hiilen (DLC) tapauksen kanssa, kts. *Hu et al, Physical Review B, vol 57, 1997, number 6, pages 3185-3188, Nitrogen-driven sp^3 to sp^2 transformation in carbon nitride materials.*

- 30 Erilaisten timanttipinnoitteiden tapaan myös hiilinitridipinnoitteet omaavat erinomaiset kulumis- ja naarmuuntumattomuusominaisuudet. Lisäksi hiilinitridimateriaalit ovat korroosioresistenttejä ja voivat toimia sähköisinä eristäjinä, optisina pinnoitteina ja, ennen kaikkea, termisenä vastuksena vastaavia DLC-pinnoitteita paremmin.
35

Vaikka hyviä tuloksia voidaan jo saavuttaa amorfisilla CN_x -rakenteilla, tulokset ylikorostuvat, kun typpisisältö ja täten hiilinitridin kiteisyys realisoituu ohutkalvo/pinnoiterakenteessa.

- 5 Yleensä näissä tutkimuksissa tuotetut materiaalit ovat olleet amorfisia typpisisällön ollessa alle 50%, t.s. ei C_3N_4 -rakenteita.

10 Helpomman saatavuutensa ansiosta amorfiset CN_x -materiaalit ovat jo löytäneet laajemman sovelluskentän. Ne ovat mm. eniten käytetty materiaali kovalevyjen suo-
ojapäällyksissä, *Widlow et al, Brazilian Journal of Physics, 2000, vol 30, n:o 3, Re-*
cent Progress in the synthesis and characterization of amorphous and crystalline
carbon nitride coatings. Tämänlaisia kalvoja tuotetaan sputteroimalla grafiittia
puhtaassa työssä, jolloin tuloksena syntyvät kalvot sisältävät amorfista hiilinitridiä,
jonka kulumiskestävyys on monta kertaa olemassa olevia pinnoitteita parempi.

15 Muut yritykset hiilinitridipinnoitteiden tuottamiseksi on tehty laserkasvatuksella, induktiivisesti kytketyn plasman kemiallisen höyrykasvatuksen, solvotermisen me-
netelmän sekä orgaanisen nesteen sähkösaostamisen avulla. Useimmissa raporteissa
mainitaan nukleaatio ja amorfisen CN_x - ohuiden kiinteiden kalvojen (thin solid
20 films) aikaansaaminen. Yleisesti ottaen näissä tutkimuksissa tuotetut materiaalit
ovat olleet amorfisia alle 50% typpisisällöllä, t.s. ei C_3N_4 -rakenteita.

Laserkasvatus

- 25 Viime vuosina laserteknologian huomattava kehitys on tarjonnut välineet tehokkuu-
deltaan erittäin suurten laserjärjestelmien kehittämiseen, jotka järjestelmät perustu-
vat puolijohdekuituihin täten tukien ns. kylmäablaatiomenetelmien kehitystä.

30 Esillä olevan hakemuksen prioriteettipäivänä puhtaasti kuituinen diodipumpattu
puolijohdelaser kilpailee lamppupumpatun kanssa, joilla molemmilla on piirre, jos-
sa lasersäde johdetaan aluksi kuituun ja sen jälkeen välitetään työskentelyn kohtee-
seen. Mainitut kuitulaserjärjestelmät ovat ainoita, joita käytetään teollisen mitta-
kaavan laserkasvatussovelluksissa.

- 35 Viimeisimmät kuitulaserien kuidut kuten myös niistä seuraava alhainen säteilyteho
näyttävät rajoittavan höyrystyksessä/ablaatiossa höyrystyksen/ablaation kohteina
käytettävien materiaalien valintaa. Alumiinin höyrystämistä/ablaatiota voidaan edis-
tää pieni-pulssisen tehon kautta, kun taas höyrystämisen/ablaation kannalta haas-

teellisemmat aineet kuten kupari, volframi jne. tarvitsevat enemmän pulssitehoa. Sama pätee tilanteeseen, jossa uusia yhdisteitä oli tarkoitus tuottaa samoilla perinteisillä tekniikoilla. Mainittavia esimerkkejä ovat mm. timantin suora valmistaminen hiilestä (grafiitista) tai alumiinioksidin (alumina) tuottaminen suoraan alumiinista ja hapesta sopivan laserkasvatuksen jälkitilan höyryvaiheen reaktion kautta.

Toisaalta yksi merkittävimmistä esteistä kuitulaserteknologian edistyksen välittämisessä näyttää olevan kuidun kyky sietää suuritehoisia laserpulsseja kuitua hajottamatta tai lasersäteen laatua huonontamatta.

10

Uutta kylmäablaatiota hyödynnettäessä esiintyi pinnoitteeseen assosioitavia niin kvalitatiivisia kuin tuotantonopeuteenkin liittyviä ongelmia, lähestymistavan ohutkalvotuotantoon kuten myös leikkaamiseen/urittamiseen/uurtamiseen jne. ollessa keskittymistä lasertehon kasvattamiseen ja lasersäteen pistekoon pienentämiseen kohteessa. Suurin osa tehonkasvusta kuitenkin kului kohinaan. Laadulliset ja tuotantonopeuteen liittyvät ongelmat jäivät silti jäljelle, vaikka osa laservalmistajista ratkaisivat lasertehoon liittyvän ongelman. Pinnoitteen/ohutkalvon tyyppinäytteitä sekä myös leikkaamista/urittamista/uurtamista jne. voitiin tuottaa vain alhaisilla toistonopeuksilla, kapeilla skannausleveyksillä ja pitkällä työstöajalla, sellaisenaan teollisen hyödyntämiskelpoisuuden ulkopuolella korostuen erityisesti suurten kappaleiden osalta.

20

Mikäli pulssin energiasisältö pidetään vakiona, pulssiteho kasvaa pulssikeston lyhentyessä, mikä huomattavasti pahentaa ongelmaa. Ongelmat ovat merkittäviä jopa nanosekunti-pulssilasereilla, vaikka niitä ei sellaisenaan käytetä kylmäablaatiomenetelmissä. Pulssin keston vähentyminen edelleen femto- tai jopa attosekuntiluokkaan tekee ongelmasta lähes ratkaisemattoman. Esimerkiksi pikosekuntilaserjärjestelmässä pulssiajan ollessa 10-15 ps pulssienergian tulisi olla 5 μJ per 10-30 μm kohta, kun laserin kokonaisteho on 100 W ja toistonopeus 20 MHz. Esillä olevan keksinnön prioriteettipäivänä sellaista kuitua, joka kestäisi mainitun pulssin, ei ollut kirjoittajan tiedossa.

25

30

Tuotantonopeus on suoraan verrannollinen toistonopeuteen tai -taajuuteen. Toisaalta tunnetuissa peilikalvoskannereissa (galvanoskannerit tai tyyppiltään edestakaisin värähtelevät skannerit), jotka suorittavat toimintajaksonsa edestakaisen liikkeen karakterisoimana, peilin pysäyttäminen toimintajakson kummassakin päässä on jokseenkin ongelmallista kuten myös käännöspisteeseen ja tähän liittyvään hetkelliseen pysähtymiseen liittyvä kiihdyttäminen sekä hidastaminen, jotka kaikki rajoittavat

35

peilin käyttökelpoisuutta skannerina sekä erityisesti myös skannausleveyttä. Mikäli tuotantonopeuksia pyritään kasvattamaan toistonopeutta nostamalla, kiihdyttäminen ja hidastaminen aiheuttavat joko kapean skannausvälin tai säteilyn epätasaisen jakauman ja siten plasman kohteessa, kun säteily osuu kohteeseen kiihtyvän ja/tai hidastuvan peilin kautta.

Jos pinnoitteen/kalvon tuotantonopeutta yritetään kasvattaa yksinkertaisesti nostamalla pulssien toistonopeutta, nykyiset edellä mainitut skannerit ohjaavat pulssit kohtioalueen limittyvään osaan jo kHz-alueen alhaisilla pulssin toistonopeuksilla kontrolloimattomaan tapaan. Huonoimmillaan kyseinen lähestymistapa johtaa hiukkasten irtoamiseen kohtiomateriaalista plasman sijaan tai ainakin hiukkasten muodostumiseen plasmassa. Kun useita peräkkäisiä laserpulseja ohjataan samaan kohtiomateriaalin paikkaan, kumulatiivinen efekti näyttää murentavan kohtiomateriaalia epätasaisesti ja saattaa johtaa kohtiomateriaalin lämpiämiseen kadottaen täten kylmäablaation edut.

Sama ongelma esiintyy myös nanosekuntiluokan lasereissa ongelman ollessa luonnollisesti jopa vakavampi pitkäkestoisten, korkeaan energian pulssien takia. Tällöin tapahtuu aina kohtiomateriaalin lämpenemistä, materiaalin lämpötilan noustessa arvoon n. 5000 K. Täten jopa yksittäinen nanosekuntiluokan pulssi murentaa kohtiomateriaalia radikaalisti edellä mainittujen ongelmien kera.

Tunnetuissa tekniikoissa kohtio ei saata ainoastaan kulua epätasaisesti, mutta se saattaa myös fragmentoitua helposti ja huonontaa plasman laatua. Täten kyseisellä plasmalla pinnoitettava pinta myös kärsii plasman haitallisista vaikutuksista. Pinta saattaa sisältää palasia, plasma ei jakaudu tasaisesti kyseistä pinnoitetta muodostaakseen jne, mikä on ongelmallista tarkkuutta vaativassa operaatiossa, mutta ei välttämättä esimerkiksi maalissa tai pigmentissä olettaen, että viat pysyvät kyseisen sovelluksen tietyn rajan alapuolella.

Nykyiset menetelmät kuluttavat kohteen yhden käyttökerran aikana, joten sama kohtio ei ole saatavilla myöhempää saman pinnan käyttämistä varten. Ongelmaa on pyritty ratkaisemaan hyödyntämällä vain kohteen neitseellistä pintaa liikuttamalla kohtiomateriaalia ja/tai sädekohtaa vastaavasti.

Koneistamisessa tai työstöön liittyvissä sovelluksissa jäljelle jäänyt materiaali tai debris sisältäen joitakin palasia saattaa myös tehdä leikkauslinjasta epätasaisen ja siten epäsopivan kuten esimerkiksi vuonohjaus-porausten (flow-control drilling)

yhteydessä voisi käydä. Pinnalle voi muodostua myös kumpuileva ulkomuoto vapautuneiden palasten ansiosta, mikä ei esim. tiettyjä puolijohteita valmistettaessa ole välttämättä tarkoituksenmukaista.

- 5 Edestakaisin liikkuvat peili-kalvoskannerit lisäksi synnyttävät hitausvoimia, jotka kuormittavat rakennetta itseään sekä myös laakereita, joihin peili kiinnitetään ja/tai jotka aikaansaavat peilin liikkumisen. Tämänlainen inertia saattaa pikku hiljaa löysentää peilin kiinnitystä, erityisesti jos kyseinen peili toimii mahdollisten toiminta-asetusten äärialueella, ja saattaa johtaa asetusten vaeltamiseen pitkässä juoksussa, 10 mikä voidaan nähdä tuotelaadun epätasaisesta toistettavuudesta. Pysähdysten kuten myös liikkeen suunnan ja tähän liittyvien nopeuden muutosten takia kyseisellä peili-kalvoskannerilla on varsin rajoitettu skannausleveys kasvatuksessa ja plasman tuotannossa käytettäväksi. Efektiivinen toimintajakso on suhteellisen lyhyt verrattuna koko sykliin, vaikkakin operaatio on joka tapauksessa melko hidas. Peili- 15 kalvoskannereita hyödyntävän järjestelmän tuottavuuden kasvattamisnäkökulmasta plasman tuotantonopeus on ehdollisesti hidas, skannausleveys kapea, toiminta epävarmaa pitkällä aikavälillä, mikä johtaa myös tilanteeseen, jossa erittäin suurella todennäköisyydellä sekaannutaan ei-toivottujen hiukkasten emissioon plasman suhteen ja tämän kautta tuotteisiin, jotka ovat plasman kanssa tekemisissä laitteiston 20 ja/tai pinnoitteen kautta.

Keksinnön yhteenveto

- Suuria pintoja sisältävien tuotteiden pinnoitusteknologioille on suurta tarvetta. Tuotteen elinikää tulisi kasvattaa ja ylläpitokustannuksia laskea, kestävän kehityk- 25 sen ollessa lähtökohtana. Suurten tuotepintojen pinnoitteilla, erityisesti yhtenäisillä pinnoitteilla, tulisi olla yksi tai useampi seuraavista, ratkaisemattomiksi ongelmiksi jääneistä, ominaisuuksista: erinomaiset optiset ominaisuudet, kemiallinen ja/tai kulumiskestävyys, terminen kestävyys ja johtavuus, naarmuuntumattomuusominaisuudet, erinomainen pinnoitteen tarttuvuus, sähköinen johtavuus sekä 30 tribologiset ominaisuudet.

- Hiilinitridimateriaalit sisältävät useita näistä ominaisuuksista, mutta menetelmiä hiilinitridipinnoitteiden, erityisesti suurten pintojen C_3N_4 -pinnoitteiden, valmistamiseksi ei ole olemassa. 35

Niin viimeaikaiset korkean teknologian pinnoitusmenetelmät kuin nykyiset laserkasvatukseen joko nanosekunti- tai kylmäablaatioalueella (piko-, femtosekunti-

laserit) liittyvät pinnoitetekniikkaan eivät kykene tarjoamaan yhtäkään käyttökelpoista menetelmää suuria pintoja käsittävien tuotteiden pinnoittamiseksi teollisessa mittakaavassa. Nykyiset CVD- ja PVD-pinnoiteteknologiat vaativat korkeatyhjöolosuhteita tehden pinnoitusprosessista eräluonteisen ja täten epäsovikkaan useimpien nykyisten tuotteiden teollisen mittakaavan pinnoittamiseen. Lisäksi välimatka päällystettävän materiaalin ja ablaatio-pinnoitemateriaalin välillä on pitkä, tyypillisesti yli 50cm, tehden pinnoituskammioista suuria ja tyhjöpumppausjaksoista aikaa ja energiaa kuluttavia. Mainitut suuri-tilavuuksiset tyhjöön saatetut kammiot myös saastuvat helposti pinnoitemateriaaleista pinnoitusprosessin itsensä aikana, vaatien jatkuvia ja aikaa vieviä puhdistusprosesseja.

Kun pinnoitteen tuotantonopeutta yritetään nykyisissä laseravusteisissa pinnoitusmenetelmissä kasvattaa, toteutuu erilaisia vikoja kuten mikroreikiä, kasvanut pintakarheus, vähentyneet tai kadonneet optiset ominaisuudet, pienhiukkaset pinnoitepinnalla, pienhiukkaset pintarakenteessa aiheuttaen käytäviä korroosiolle, vähentynyt pinnan yhdenmuotoisuus, vähentynyt adheesio, epätyytyttävä pinnan paksuus sekä tribologiset ominaisuudet jne.

Mikäli soveltuvaan, kohtiomateriaalin pintaa erodoidaan tavalla, jossa vain kohtiomateriaalin ulointa kerrosta voidaan käyttää pinnoitetarkoituksiin, loput materiaalista haaskataan tai se täytyy alistaa uudelleenprosessoinnille ennen uudelleenkäyttöä. Esillä olevan keksinnön tarkoituksena onkin ratkaista tai ainakin lieventää tunnettujen tekniikoiden ongelmia.

Keksinnön ensimmäisenä tavoitteena on järjestää uusi menetelmä ratkaisemaan ongelma, jossa tuotteen tietty pinta pinnoitetaan hiilinitridillä pulssilaserkasvatuksen avulla niin, että yhdenmukainen pinnoitettava pinta-ala käsittää ainakin 0.2 dm^2 .

Tämän keksinnön kolmantena tavoitteena on järjestää ainakin uusi menetelmä ja/tai tähän liittyvät välineet ratkaisemaan ongelma, jossa tuotetaan käytännössä hiilinitridikohteesta, jota on tarkoitus käyttää erilaisten tuotteiden pinnoittamiseen, sellaista hienolaatuista plasmaa, ettei kohtiomateriaali muodosta plasmaan minkäänlaisia pienhiukkaspalasia joko ollenkaan, ts. plasma on puhdasta plasmaa, tai palaset, mikäli olemassa, ovat harvinaisia ja ainakin kooltaan pienempiä kuin kasvatussyvyys, johon plasma kasvatuksella luodaan mainitusta kohteesta.

Tämän keksinnön neljäntenä tavoitteena on tuottaa ainakin uusi menetelmä ja/tai tähän liittyvät välineet ratkaisemaan se, miten tuotteen yhdenmukainen pinta voi-

daan pinnoittaa hienolaatuisella plasmalla ilman pienhiukkaspalasia, jotka ovat suurempia kooltaan kuin kasvatussyvyys, johon plasma luodaan kasvatuksen avulla mainitusta kohteesta, ts. kuinka päällystetään substraatteja puhtaalla plasmalla, joka on peräisin käytännössä hiilinitridimateriaalista.

5

Tämän keksinnön viidentenä tavoitteena on järjestää pinnoitteen hyvä kiinnittymisen tuotteen yhdenmukaiselle pinnalle mainitun puhtaan plasman avulla siten, että kineettisen energian tuhlaaminen pienhiukkaspalasiin vähenee rajoittamalla niiden olemassaolo tai koko alle kasvatussyvyyden. Samanaikaisesti vain vähäisessä määrin esiintyvät pienhiukkaspalaset eivät muodosta viileitä pintoja, jotka saattaisivat vaikuttaa plasmapilven homogeenisyyteen kiteytymis- (nucleation) ja kondensaatiosidonnaisten ilmiöiden kautta.

10

Keksinnön kuudentena tavoitteena on tuottaa ainakin uusi menetelmä ja/tai tähän liittyvät välineet ratkaisemaan ongelma laajan skannausleveyyden tarjoamiseksi yhtäaikaisesti plasman hienojakoisen laadun kanssa sekä leveän pinnoitusleveyyden tarjoamiseksi jopa suurille tuoterungoille teollisella tavalla.

15

Keksinnön seitsemäntenä tavoitteena on tuottaa ainakin uusi menetelmä ja/tai tähän liittyvät välineet ratkaisemaan ongelma miten tuottaa korkea toistonopeus teollisen mittakaavan sovelluksissa käytettäväksi keksinnön edellä mainittujen tavoitteiden mukaisesti.

20

Keksinnön kahdeksantena tavoitteena on tuottaa ainakin uusi menetelmä ja/tai tähän liittyvät välineet ratkaisemaan ongelma, jossa järjestetään hienolaatuista plasmaa yhdenmukaisten tuotepintojen päällystämiseksi ja tavoitteiden 1-7 mukaisten tuotteiden valmistamista varten, mutta jossa silti säästetään kohtiomateriaalia pinnoitusvaiheissa käytettäväksi tuottaen samanlaatuisia pinnoitteita/ohutkalvoja niitä tarvittaessa.

25

30

Keksinnön eräänä muuna tavoitteena on moisen menetelmän ja välineiden käyttäminen edellä mainittujen tavoitteiden mukaisesti ratkaisemaan ongelma miten kylmätyöstää ja/tai -päällystää pintoja pinnoitettuja tuotteita varten.

35

Esillä oleva keksintö perustuu yllättävään löydökseen, jonka mukaan suuria pintoja käsittävien erilaisten tuotteiden pinnat voidaan pinnoittaa teollisilla tuotantonopeuksilla ja erinomaisilla, yleisesti hiilinitridien useisiin yhteisiin teknisiin piirteisiin liittyvillä, ominaisuuksilla hiilinitridiä käyttämällä. Hiilinitridimateriaalina edulli-

sesti käytetään $C_3N_4H_x$ -kohtiomateriaalia, mutta muitakaan hiilinitridimateriaaleja tai hiilipohjaisia kohtiomateriaaleja ei ole tarkoitus jättää huomioimatta.

Lisäksi esillä oleva menetelmä saavuttaa hiilinitridikohtiomateriaalien osalta säästäväisen käyttöasteen, koska niitä ablatoidaan tavalla, joka toteuttaa jo käytössä olleen materiaalin uudelleenkäyttöä hyvälaatuiset pinnoitustulokset säilyttäen. Esillä oleva keksintö saavuttaa lisäksi erilaisten tuotteiden pintojen pinnoittamisen alhaisissa tyhjöolosuhteissa samanaikaisesti hyvät pinnoiteominaisuudet tarjoten. Lisäksi vaaditut pinnoituskammiotilavuudet ovat dramaattisesti pienempiä kuin kilpailevissa menetelmissä. Nämä piirteet laskevat dramaattisesti kokonaislaitteiston hintaa sekä kasvattavat pinnoitteen tuotantonopeutta. Monissa edullisissa tapauksissa pinnoituslaitteisto voidaan asentaa tuotantolinjaan online-tyyliin.

Pinnoitteen kasvatusnopeudet 20W USPLD-laitteella ovat $2 \text{ mm}^3/\text{min}$. Kun laserin teho kasvatetaan arvoon 80 W, USPLD-pinnoituksen kasvatusnopeus nousee sen mukaisesti arvoon $8 \text{ mm}^3/\text{min}$. Keksinnön mukaisesti kasvatusnopeuden kasvua voidaan nyt täysin hyödyntää korkealaatuiseen pinnoitetuotantoon.

Tässä patenttihakemuksessa termi "pinnoitus" (coating) tarkoittaa minkä tahansa paksuisen materiaalin muodostamista substraatille. Pinnoitus saattaa siten myös merkitä ohuiden kalvojen tuottamista esim. paksuudella $< 1 \text{ }\mu\text{m}$.

Keksinnön eri suoritusmuotoja voidaan sopivilta osin yhdistellä.

Alan ammattilaiset voivat luettuaan ja ymmärrettyään keksinnön tietää monta eri tapaa modifioida keksinnölle esitettyjä suoritusmuotoja kuitenkin jättämättä keksinnön suoja-alaa, joka ei rajoitu ainoastaan esitettyihin suoritusmuotoihin, jotka on esitetty esimerkkeinä keksinnön suoritusmuodoista.

Kuviot

Keksinnön kuvatut ja muut edut tulevat selväksi seuraavan yksityiskohtaisen kuvauksen avulla viitaten kuvioihin, joissa:

Kuvio 1. esittää esimerkinomaista galvanoskannerikokoonpanoa, jota hyödynnetään tekniikan tason kylmäablaatiopinnoitteen/ohutkalvon tuotannossa sekä koneistamisessa ja muissa työstöön liittyvissä sovelluksissa. Galvanoskannerien lu-

kumäärä lasersäteen ohjaamisessa vaihtelee, mutta tyypillisesti käytetään yhtä galvanoskanneria,

5 **Kuvio 2.** havainnollistaa ITO-pinnoitetta polykarbonaattilevyllä (~100 mm x 30 mm) tekniikan tason värähtelevää peiliä (galvoskanneri) hyödyntäen tuotettuna eri ITO-ohutkalvon paksuuksilla (30 nm, 60 nm ja 90 nm),

10 **Kuvio 3.** esittää tilannetta, jossa tekniikan tason galvanometrinen skanneri on käytössä lasersäteen skannaamisessa skannausnopeudella noin 1 m/s, mikä johtaa voimakkaasti limittyviin (overlap) pulsseihin toistotaajuudella 2 MHz,

Kuvio 4. esittää mahdollista, keksinnön mukaan pinnoitettua tuotetta,

15 **Kuvio 5.** esittää yhtä mahdollista turbiiniskanneripeiliä, jota käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä,

Kuvio 6. esittää kasvattavan säteen liikettä, joka saavutetaan kuvion 5 kunkin peilin avulla,

20 **Kuvio 7.** esittää säteenohjausta yhden mahdollisen pyörivän, keksinnön mukaisesti käytettävän, skannerin kautta,

Kuvio 8. esittää säteenohjausta yhden mahdollisen pyörivän, keksinnön mukaisesti käytettävän, skannerin kautta,

25 **Kuvio 9.** esittää säteenohjausta yhden mahdollisen pyörivän, keksinnön mukaisesti käytettävän, skannerin kautta,

Kuvio 10. esittää mahdollista, keksinnön mukaan pinnoitettua, näytetuubia,

30 **Kuvio 11.** esittää mahdollista, keksinnön mukaan pinnoitettua, viilaa tai raspia,

Kuvio 12. esittää mahdollista, keksinnön mukaan pinnoitettua, auton sylinteriä,

35 **Kuvio 13a.** esittää esimerkkiä keksinnön mukaisesta kohtiomateriaalin skannauksesta ja ablaatiosta pyörivän skannerin (turbiiniskanneri) avulla,

Kuvio 13b. esittää esimerkinomaista osaa kuvion 13a kohtiomateriaalista,

Kuvio 13c. esittää esimerkinomaista kasvatettua aluetta kuvion 13b kohtiomateriaalista,

5 **Kuvio 14a.** esittää esimerkkiä keksinnön mukaisesta kohtiomateriaalin skannauksesta ja ablaatiota turbiiniskannerin (pyörivä skanneri) avulla,

Kuvio 15a. havainnollistaa plasmaan liittyviä tunnettujen tekniikoiden ongelmia,

10 **Kuvio 15b.** havainnollistaa plasmaan liittyviä tunnettujen tekniikoiden ongelmia.

Keksinnön suoritusmuotojen yksityiskohtainen kuvaus

15 Keksinnön mukaisesti järjestetään menetelmä tuotteen tietyn pinnan hiilinitridillä pinnoittamiseksi laserkasvatuksen avulla, jossa menetelmässä pinnoitettava yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin $0,2 \text{ dm}^2$ ja pinnoittaminen suoritetaan kohdistamalla kohtioon laserpulsseja, jotka ovat riittävän lyhyitä kylmäablaation aiheuttamiseksi kohtiossa ja missä pulssitaajuus on vähintään 1 MHz, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että pulssilasersäde skannataan pyörivän optisen skannerin avulla, 20 joka skanneri sisältää ainakin yhden peilin mainitun lasersäteen heijastamiseksi, jolloin pulssilasersäteen skannausnopeus kohtion pinnalla on suurempi kuin 10 m/s.

25 Keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesti hiilinitridimateriaalilla tarkoitetaan tässä kaikkia CN_x -materiaaleja, edullisesti C_3N_4 tai C_2N_2 -materiaaleja ja edullisimmin C_3N_4 -materiaaleja. Pinnoite saattaa sisältää pieniä määriä vetyä, typpihiilisuhteen täten ollessa lähellä 4:3.

30 Kohtiomateriaali edullisesti sisältää C_3N_4 - materiaalia esim grafiittisessa muodossa. Tämänlainen grafiittinen materiaali sisältää aina vaihtelevan mutta pienen määrän vetyä. Täten myös tässä typpi-hiilisuhde ei ole tarkalleen mutta osapuilleen 4:3. Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan pinnoitestökiömetriaa säädetään suorittamalla pinnoitus typpi-atmosfäärissä.

35 Tuotteilla tarkoitetaan tässä ilman rajoittavaa tarkoitusta tuotteita esim. rakennuskäyttöön kokonaisuudessaan, sisä- ja koristetarkoituksiin, koneisiin, ajoneuvojen osiin esim. autoissa, kuorma-autoissa, moottoripyörissä ja traktoreissa, lentokoneisiin kuten lentokoneen propulsioon, laivoihin, veneisiin, juniin, kiskoihin, työkaluihin, lääketieteellisiin tuotteisiin, elektronisiin laitteisiin ja niiden koteloihin, erilai-

siin kivi- ja keramiikkatuotteisiin, kuitupohjaisiin tuotteisiin, lasipohjaisiin tuotteisiin, muovipohjaisiin tuotteisiin, valaistukseen, tietokoneiden kovalevyihin, profiileihin, kehyksiin, komponenttiosiin, prosessivälineistöön, laakereihin, sähköisiin eristimiin, putkiin ja säiliöihin eri teollisuuden aloilla kuten kemian teollisuudessa, 5 sähkövoima- ja energiateollisuudessa, aurinkokennoihin, ledeihin, avaruusaluksiin, puhtaisiin metalliin, muoviin ja levyihin, sotilassovelluksiin, ilmanvaihtoon, kaivos-toimintaan, ruuveihin, vesiputkiin, poriin ja niiden osiin jne.

10 Ultralyhyt laserpulssekasvatus lyhennetään usein USPLD (Ultra Short Laser Pulsed Deposition). Mainittua kasvatusta kutsutaan myös kylmäablaatioksi, jossa yksi tunnusomaisista piirteistä on se, ettei esim. toisin kuin kilpailevien nanosekuntilaserien tapauksessa lämmön siirtymistä tapahdu altistetulta kohtioalueelta tämän ympäristöön, laserpulssemienergioiden ollessa silti tarpeeksi suuria ylittämään kohtiomateriaalin ablaatoraja-arvon. Pulssinpituuudet ovat tyypillisesti alle 50 ps, esim. 5-30 ps, 15 ts. ultralyhyitä, kylmäablaation ollessa saavutettavissa pikosekunti-, femtosekunti- ja attosekunti -pulsseillä. Kohteesta laserkasvatuksen avulla höyrystetty materiaali kasvatetaan substraatille, jota pidetään lähellä huoneenlämpötilaa. Silti plasman lämpötila saavuttaa 1.000.000 K altistetulla kohtioalueella. Plasman nopeus on ylivoimainen, jopa saavuttaen 100.000 m/s, ja täten saavutetaan parempi ennuste tuotetun pinnoitteen/ohutkalvon riittävälle kiinnittymiselle. 20

Keksinnön eräessä toisessa suoritusmuodossa mainittu yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin 0.5 dm². Yhä eräessä toisessa suoritusmuodossa mainittu yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin 1.0 dm². Keksintö suoriintuu helposti myös yli 0.5 25 m² :n yhdenmukaisia pinnoitettuja pintoja käsittävien tuotteiden pinnoittamisesta, kuten 1 m² :n pinnoista ja suuremmista. Sillä prosessi on erityisen edullinen suurten pintojen korkealaatuisella plasmalla pinnoittamisessa, se kohtaa alipalvelut tai kokonaan palvelematta jääneet useiden erilaisten lasituotteiden markkinat.

30 Teollisissa sovelluksissa on tärkeää saavuttaa laserkäsittelyn korkea tehokkuus. Kylmäablaatioissa laserpulsseiden intensiteetin tulee ylittää ennalta määrätty raja-arvo kylmäablaatioilmiön edistämiseksi. Tämä raja-arvo riippuu kohtiomateriaalista. Korkean käsittelytehokkuuden ja siten teollisen tuottavuuden saavuttamiseksi puls- sien toistonopeuden tulee olla korkea, esim. 1 MHz, edullisesti yli 2 MHz ja mielui- 35 ten yli 5 MHz. Aiemmin mainitusti on edullista olla ohjaamatta useita pulsseja kohtiomateriaalin samaan paikkaan, koska tämä aiheuttaa kohtiomateriaalissa kumuloi- tuvan efektin, hiukkaskasvatuksen johtaessa huonolaatuiseen plasmaan ja täten huonolaatuisiin pinnoitteisiin ja ohutkalvoihin, kohtiomateriaalin ei-toivottuun ku-

lumiseen, kohtiomateriaalin mahdollisen lämpiämiseen jne. Siksi käsittelyn korkean tehokkuuden saavuttamiseksi on myös tarpeellista järjestää lasersäteelle korkea skannausnopeus. Keksinnön mukaisesti säteen nopeuden kohteen pinnalla tulisi yleisesti ottaen olla suurempi kuin 10 m/s tehokkaan käsittelyn aikaansaamiseksi, ja edullisesti suurempi kuin 50 m/s ja edullisemmin suurempi kuin 100 m/s, jopa nopeuksia kuten 2000 m/s. Värähtelevään peiliin perustuvissa optisissa skannereissa hitausmomentti kuitenkin estää saavuttamasta riittävän korkeaa kulmanopeutta peilille. Vastaanotettu lasersäde kohtiopinnalla on siten nopeudeltaan vain muutama m/s, kuvion 1 havainnollistaessa esimerkkiä kyseisestä värähtelevästä peilistä, jota kutsutaan myös galvanoskanneriksi.

Kun nykyiset galvanoskannereita hyödyntävät pinnoitusmenetelmät voivat tuottaa enintään 10 cm:n skannausleveyyksiä, mieluummin vähemmän, esillä oleva keksintö saavuttaa myös paljon laajemmat skannausleveydet kuten 30 cm ja jopa yli 1 metri yhtäaikaisesti erinomaisten pinnoiteominaisuuksien ja tuotantonopeuksien kanssa.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan pyörivä optinen skanneri tässä tarkoittaa skannereita, jotka sisältävät ainakin yhden peilin lasersäteen heijastamiseksi. Tämänlainen skanneri ja sen sovelluksia kuvataan patenttihakemuksessa FI20065867. Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaan pyörivä optinen skanneri käsittää ainakin kolme peiliä lasersäteen heijastamiseksi. Keksinnön yhdessä suoritusmuodossa hyödynnetään polygonaalista prismaa, joka on esitetty kuviossa 5. Tässä polygonaalisella prismalla on pinnat 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 ja 28. Nuoli 20 merkitsee, että prismaa voidaan pyörittää akselinsa 19 ympäri, joka akseli on prisman symmetria-akseli. Kun kuvion 5 prismat pinnat ovat peilipintoja, edullisesti vinoja (oblique) skannausviivan aikaansaamiseksi, järjestettynä niin, että jokainen pinta vuorollaan vaihtaa, heijastuksen suhteen, säteilyn tulosuuntaa peilipinnalla prismaa akselinsa ympäri pyöritettäessä, prisma soveltuu keksinnön suoritusmuodon mukaiseen menetelmään, säteilyn lähetyslinjaltaan, osana pyörivää skanneria kuten turbiiniskan-neria. Kuvio 5 esittää 8 pintaa, mutta pintoja saattaa olla huomattavasti enemmän, jopa tusinoittain tai sadoittain. Kuvio 5 myöskin esittää, että peilit ovat samassa vinossa kulmassa akseliin nähden, mutta erityisesti useamman peilin sisältävässä suoritusmuodossa mainittu kulma saattaa askeleittain vaihdella niin, että tietyn vaihteluvälin sisällä askeltaen tietty askellettu siirtymä työskentelypisteessä saavutetaan kohteessa, mitä on havainnollistettu kuviossa 6 muiden asioiden lisäksi. Keksinnön eri suoritusmuotoja ei rajoiteta erilaisiin turbiiniskan-neripeilijärjestelyihin koskien esimerkiksi lasersädettä heijastavien peilien kokoa, muotoa ja lukumäärää.

Turbiiniskannerin rakenne, kuvio 5, sisältää ainakin 2 peiliä, edullisesti enemmän kuin 6 peiliä, esim. 8 peiliä (21-28), jotka on sijoitettu symmetrisesti keskiakselin 19 ympärille. Kun prisma 21 turbiiniskannerissa pyörii 20 keskiakselin 19 ympäri, 5 peilit ohjaavat pisteestä 29 heijastunutta säteilyä, esim. lasersädettä, tarkasti viivan malliselle alueelle, aina aloittaen yhdestä ja samasta suunnasta (kuvio 6). Turbiiniskannerin peilirakenne saattaa olla kallistamaton (kuvio 7) tai tiettyyn kulmaan kallistettu, esim. kuviot 8 ja 9. Turbiiniskannerin koko ja mittasuhteet voidaan vapaasti valita. Yhdessä edullisessa pinnoitusmenetelmän suoritusmuodossa sillä on ympärystymitta 30 cm, läpimitta 12 cm ja korkeus 5 cm. 10

Keksinnön eräässä suoritusmuodossa on edullista, että turbiinin peilit 21-28 sijoitetaan edullisesti vinoihin kulmiin keskiakseliin 19 nähden, koska tällöin lasersäde 15 helposti ohjautuu skannerijärjestelmään.

Keksinnön suoritusmuodon (kuvio 5) mukaan käytetyssä turbiiniskannerissa peilit 21-29 voivat poiketa toisistaan tavalla, jossa yhden pyörimisliikkeen kierroksen aikana skannataan yhtä monta viivan muotoista aluetta (kuvio 6) kuin mitä peilejä on 20 21-28.

Keksinnön mukaisesti pinnoitettava pinta voi käsittää tuotteen pinnan kokonaan tai vain osan siitä.

25 Eräässä keksinnön edullisessa suoritusmuodossa laserkasvatus suoritetaan 10^{-1} - 10^{-12} atmosfäärin suuruudessa tyhjiössä. Korkean tyhjiön olosuhteet vaativat melko pitkiä pumppausaikoja ja siten pidentyneitä pinnoitteiden tuotantoaikoja. Tiettyjen high-end -tuotteiden suhteen tämä ei ole niin iso ongelma, mutta esimerkiksi erityisesti suurempia pintoja käsittävien kulutushyödykkeiden osalta näin ehdottomasti on. 30 Mikäli esimerkiksi uudet kulumista ja naarmuja kestävät pinnoitteet, kemiallisesti inertit pinnoitteet, tribologiset pinnoitteet, lämpökestävät ja/tai lämpöä johtavat pinnoitteet, sähköä johtavat pinnoitteet ja mahdollisesti yhtäaikaisesti erinomaiset läpinäkyvydet otetaan huomioon, mainituille tuotteille ei yksinkertaisesti ole olemassa pinnoitusmenetelmiä, ei teknologisesti tai taloudellisesti näkökulmasta tarkasteltuna. 35

Täten keksinnön erityisen edullisessa suoritusmuodossa laserkasvatus suoritetaan 10^{-1} - 10^{-4} :n atmosfäärin tyhjiössä. Keksinnön mukaisesti erinomaisia pinnoi-

te/ohutkalvo-ominaisuuksia voidaan saavuttaa jo alhaisissa atmosfääreissä dra-
maattisesti lyhentyneisiin prosessointiaikoihin ja parantuneeseen teolliseen käyttö-
kelpoisuuteen johtaen.

- 5 Keksinnön mukaan on mahdollista suorittaa pinnoittaminen tavalla, jossa kohtiomateriaalin ja mainitun yhdenmukaisen päällystettävän pinta-alueen välinen etäisyys on alle 25 cm, edullisesti alle 15 cm ja edullisimmin alle 10 cm. Tällöin saadaan aikaan radikaalisti tilavuudeltaan pienentyneiden pinnoituskammioiden kehittäminen, tehden pinnoitustuotantolinjojen kokonaishinnasta alhaisemman ja lyhentäen edelleen tyhjöpumppaukseen tarvittavaa aikaa.

- Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa kohtiomateriaalin ablatoitu pinta voidaan toistamiseen ablatoida virheistä vapaan pinnoitteen tuottamiseksi. Useimpien nykyisten pinnoiteteknologioiden tapauksessa kohtiomateriaali kuluu epätasaisesti tavalla, jossa altistettua aluetta ei voida uudelleenkäyttää kasvatukseen ja se täytyy siten hylätä tai lähettää regeneroitavaksi tietyn käytön jälkeen. Ongelma on pyritty ratkaisemaan kehittämällä erilaisia tekniikoita jatkuvasti uuden, ei-ablatoidun kohtiomateriaalin syöttämiseksi pinnoitustarkoituksiin esim. liikuttamalla kohtiomateriaalia x/y-akselien suhteen tai pyörittämällä sylinterimäistä kohtiomateriaalia. Esillä oleva keksintö saa aikaan yhtäaikaaisesti erinomaiset pinnoiteominaisuudet ja tuotantonopeudet kuten myös kohtiomateriaalin käytön tavalla, jossa hyvälaatuinen plasma säilyttää ominaisuutensa oleellisesti koko kohtiomateriaalipalasen käyttämisen kautta. Edullisesti yli 50% yksittäisen kohtiomateriaalin painosta kulutetaan keksinnön mukaisen hyvälaatuisen plasman tuottamiseen. Hyvälaatuisella plasmalla tarkoitetaan tässä plasmaa, joka on suunnattu virheistä vapaiden pinnoitteiden ja ohutkalvojen tuottamiseen, plasmapilven hyvälaatuisuuden säilyessä korkeilla pulssitaajuuksilla ja kasvatusnopeuksilla. Osa näistä ominaisuuksista kuvataan alla.

- Vaikkakin esillä olevassa keksinnössä suositetaan hiilinitridimateriaalien käyttämistä kohtiomateriaalina, toisessa suoritusmuodossa keksintö soveltuu myös tiettyjen hiilinitridipinnoitteiden tuottamiseen ablatoimalla grafiittia tai pyrohiiltä (pyrocarbon) erilaisissa tyypeä sisältävissä atmosfääreissä.

- Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan tuotetun pinnoitteen keskimääräinen pintakarheus yhdenmukaisella pinta-alueella on vähemmän kuin 100 nm skannattuna $1\mu\text{m}^2$:n alueelta AFM-mikroskoopilla. Edullisemmin keskimääräinen pintakarheus on vähemmän kuin 30 nm. Keskimääräisellä pintakarheudella tarkoitetaan tässä keskimääräistä poikkeamaa sopivalla menetelmällä, esim. AFM:ssä tai profiilimitta-

rissa saatavissa olevalla menetelmällä, sovitetusta keskilinjän keskiarvokäyrästä. Pintakarheus vaikuttaa mm. kuluma- ja naarmuuntumattomuusominaisuuksiin, tribologisiin ominaisuuksiin kuten myös keksinnön mukaan pinnoitettujen tuotteiden pinnoitteiden läpikuultavuuteen.

5

Yhä, keksinnön edullisessa suoritusmuodossa tuotetun pinnoitteen optinen läpäisevyys mainitulla yhdenmukaisella pinta-alalla ei ole vähemmän kuin 88%, edullisesti ei vähempää kuin 90% ja edullisimmin ei vähempää kuin 92%. Se voi jopa olla suurempi kuin 98%.

- 10 Keksinnön eräässä toisessa suoritusmuodossa tuotettu pinnoite mainitulla yhdenmuotoisella pinta-alalla sisältää vähemmän kuin yhden mikroreiän (pinhole) per 1 mm², edullisesti vähemmän kuin yhden mikroreiän per 1 cm² ja mieluiten ei mikroreikiä lainkaan mainitulla yhdenmukaisella pinta-alalla. Mikroreikä on reikä, joka menee pinnoitteen läpi tai oleellisesti sen läpi. Pikkuruiset reiät tarjoavat alustan alunperin pinnoitetun materiaalin eroosiolle esim. kemiallisten ja ympäristötekijöiden kautta. Yksittäinen mikroreikä esim. kemiallisessa reaktorissa tai putkessa, lääketieteellisessä implantissa, avaruusaluksessa, ajoneuvojen erilaisissa osissa ja niiden mekaanisissa osissa tai edelleen metallirakenteessa tai sisärakenteessa johtaa helposti dramaattisesti lyhentyneeseen mainitun tuotteen elinikään.
- 15
- 20 Siten toisessa edullisessa suoritusmuodossa mainittu yhdenmukainen pinta-ala päällystetään tavalla, jossa ensimmäiset 50% mainitusta pinnoitteesta mainitulla yhdenmukaisella pinta-alalla ei sisällä mitään hiukkasia, joiden läpimitta ylittää 1000 nm, edullisesti 100 nm ja edullisimmin 30 nm. Mikäli pinnoitevalmistusprosessin varhaiset vaiheet tuottavat mikrometri-kokoluokan hiukkasia, mainitut hiukkaset saattavat avata korroosiokäytäviä tuotetun pinnoitteen seuraavissa kerroksissa. Lisäksi hiukkasten epäsäännöllisten muotojen takia on erittäin vaikeaa tiivistää kyseisten hiukkasten alapuolinen pinta. Lisäksi mainitut hiukkaset kasvattavat pinnan karheutta oleellisesti. Nykyinen menetelmä mahdollistaa jopa tässä yhteydessä kasvaneen eliniän ja alentuneet ylläpitokustannukset erilaisille tuotteille.
- 25
- 30 Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan kuitutuotteen mainittu yhdenmukainen pinta päällystetään vain yhdellä pinnoitteella. Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaan tuotteen mainittu yhdenmukainen pinta päällystetään monikerroksisella pinnoitteella. Useampi pinnoite voidaan tuottaa eri syistä. Yksi syistä saattaa olla tiettyjen pinnoitteiden päällystettävään tuotteeseen tarttumisen parantaminen valmistamalla ensimmäinen erä pinnoitetta, joka tarttuu paremmin pintaan ja omaa ominaisuudet, jotka edesauttavat seuraavaa pinnoitekerrosta tarttumaan mainittuun
- 35

kerrokseen paremmin kuin pintaan itseensä. Lisäksi monikerroksinen pinnoite saattaa sisältää useita toiminteita, jotka eivät ole mahdollisia ilman kyseistä rakennetta. Esillä oleva keksintö saa aikaan useiden pinnoitteiden tuotannon yksittäisessä pinnoituskammiossa tai vierekkäisissä kammioissa.

- 5 Esillä oleva keksintö lisäksi aikaansaa komposiittipinnoitteiden tuottamisen tuotteen pinnalle ablatoimalla samanaikaisesti yhtä komposiittimateriaalikohtia sisältäen hiilinitridiä tai hiilinitridikohteen lisäksi yhtä tai useampaa kohtiomateriaalia käsittäen yhden tai useamman aineen. Eräs edullinen lisämateriaali sisältää metallia kuten titaania. Joissakin tapauksissa on keksinnön mukaisesti edullista lisätä pieni
10 määrä ydintymisaineita kuten Ni, Pt, Re, Rh tai Cr. Komposiitit saattavat sisältää myös polymeerejä kuten Teflonia tai silikonია.

- Keksinnön mukaisesti mainitun pinnoitteen paksuus tuotteen yhdenmukaisella pinnalla on välillä 20 nm ja 20 μm , edullisesti välillä 100 nm ja 5 μm . Pinnoitepaksuuksia ei saa rajoittaa näihin, sillä esillä oleva keksintö saa aikaan toisaalta molekyyli-
15 tason pinnoitteiden sekä toisaalta erittäin paksujen pinnoitteiden kuten 100 μm ja enemmän, valmistamisen.

Esillä oleva keksintö lisäksi aikaansaa 3D-rakenteiden valmistamisen hyödyntämällä tuotekomponenttia rakennustelineenä mainitun 3D-rakenteen kasvattamiseksi.

- Keksinnön mukaisesti järjestetään myös hiilinitridillä pinnoitettu tuote käsittäen
20 tietyn laserkasvatuksen avulla pinnoitetun pinnan, jossa yhdenmukainen pinnoitettu pinta-ala käsittää ainakin 0.2 dm^2 ja jossa pinnoitus on suoritettu ultralyhyellä pulssilaserkasvatuksella niin, että pulssimainen lasersäde skannataan pyörivän optisen skannerin avulla, joka skanneri sisältää ainakin yhden peilin mainitun lasersäteen heijastamiseksi. Näillä tuotteilla saavutettavat edut on kuvattu yksityiskohtaisemmin
25 aiemmassa menetelmän kuvauksessa.

- Keksinnön eräässä edullisemmassa suoritusmuodossa mainittu yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin 0.5 dm^2 . Yhä eräässä edullisemmassa suoritusmuodossa mainittu yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin 1.0 dm^2 . Keksintö suoriintuu helposti
30 myös yli 0.5 m^2 :n yhdenmukaisia pinnoitettuja pintoja käsittävien tuotteiden pinnoittamisesta, kuten 1 m^2 :n pinnoista ja suuremmista.

- Erään keksinnön suoritusmuodon mukaan tuotetun pinnoitteen keskimääräinen pinta-
35 takarheus mainitulla yhdenmukaisella pinta-alalla on pienempi kuin 100 nm skannattuna 1 μm^2 alueelta AFM (Atomic Force Microscope) –mikroskoopilla. Edulli-

semmin yhdenmukainen pinta-karheus on vähemmän kuin 30 nm. Keskimääräisellä pintakarheudella tarkoitetaan tässä keskimääräistä poikkeamaa sopivalla menetelmällä, esim. AFM:ssä tai profiilimittarissa saatavissa olevalla menetelmällä, sovite-
tusta keskilinjan keskiarvokäyrästä. Pintakarheus vaikuttaa mm. kuluma- ja naar-
5 muuntumisominaisuuksiin, tribologisiin ominaisuuksiin kuten myös keksinnön mu-
kaan pinnoitettujen metallituotteiden pinnoitteiden läpikuultavuuteen.

Yhä, keksinnön edullisessa suoritusmuodossa tuotetun pinnoitteen optinen lä-
päisevyys mainitulla yhdenmukaisella pinta-alalla ei ole vähemmän kuin 88%, edul-
10 lisesti ei vähempää kuin 90% ja edullisimmin ei vähempää kuin 92%. Se voi jopa
olla suurempi kuin 98%.

Keksinnön toisessa suoritusmuodossa tuotettu pinnoite mainitulla yhdenmuotoisella
pinta-alalla sisältää vähemmän kuin yhden mikroreiän (pinhole) per 1 mm^2 , edulli-
15 sestä vähemmän kuin yhden mikroreiän per 1 cm^2 ja mieluiten ei mikroreikiä lain-
kaan mainitulla yhdemukaisella pinta-alalla.

Yhä toisessa suoritusmuodossa mainittu yhdenmukainen pinta-ala päällystetään ta-
valla, jossa ensimmäiset 50% mainitusta pinnoitteesta mainitulla yhdenmukaisella
20 pinta-alalla ei sisällä mitään hiukkasia, joiden läpimitta ylittää 1000 nm, edullisesti
100 nm ja edullisimmin 30 nm.

Keksinnön mukaisen hiilinitridillä pinnoitetun tuotteen pinnoite voi sisältää lähes
mitä tahansa hiilinitridityyppejä. Edullisesti hiilinitridi sisältää C_2N_2 tai C_3N_4 :ää, edul-
25 lisimmin C_3N_4 :ää. Tässä tapauksessa saattaa olla edullista käyttää grafiittista pinnoi-
tetta tietyissä ratkaisuissa ja kiteistä ratkaisua eräissä toisissa ratkaisuissa. Grafiitti-
nen C_3N_4 tavallisesti sisältää pieniä määriä vetyä. Kiteinen hiilinitridi saattaa sisäl-
tää yhden kidemuodon tai näiden sekoituksia. Mainitut muodot sisältävät α -, β -,
kuutiohilaisen ja pseudokuutiohilaisen muodon. Hiilinitridillä voidaan tässä yhtey-
30 dessä tarkoittaa myös näiden kaikkien kiteisten ja grafiittisten muotojen erilaisia
sekoituksia ja metallikomposiitteja.

Erityisen edulliset keksinnön suoritusmuodot sisältävät hiilinitridiä α - ja/tai β -kiteisessä muodossa, joko puhtaassa muodossa tai toistensa tai eri metallien suhteen komposiittina.

- 5 Keksinnön toisen edullisen suoritusmuodon mukaan tuotteen mainittu yhdenmukainen pinta päällystetään monikerroksisella pinnoitteella. Toisen edullisen suoritusmuodon mukaan mainittu tuotteen yhdenmukainen pinta päällystetään yhdellä pinnoitekerroksella.

- 10 Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti mainitun pinnoitteen paksuus tuotteen yhdenmukaisella pinnalla on välillä 20 nm ja 20 μ m, edullisesti välillä 100 nm ja 5 μ m. Keksinnöllä saavutetaan myös hiilinitridillä pinnoitetut tuotteet, jotka sisältävät yhden tai useamman atomitason pinnoitteita sekä paksuja pinnoitteita ylittäen 100 μ m, esim. 1 mm. Esillä oleva keksintö lisäksi aikaansaa 3D-rakenteiden valmistamisen hyödyntämällä pinnoitettua komponenttia rakennustelineenä 3D-rakenteen kasvattamiseksi.
- 15

Esimerkkejä

Esimerkki tunnetun tekniikan ongelmien demonstroimiseksi – lasertekniikka

- 20 Kuvio 2 havainnollistaa ITO-pinnoitetta polykarbonaattilevyllä (~100 mm x 30 mm) tekniikan tason optista skanneria, nimittäin värähtelevää peiliä (galvoskanneri) hyödyntäen tuotettuna eri ITO-ohutkalvon paksuuksilla (30 nm, 60 nm ja 90 nm). Vaikkakin ITO-pinnoitetta ei kasvateta metallisubstraatille, kuvio selvästi demonstroi joitakin värähtelevän peilin käyttöön optisena skannerina liittyviä ongelmia erityisesti ultralyhyen pulssilaserkasvatuksen (USPLD) tapauksessa, mutta myös laseravusteisissa pinnoituksissa yleensä. Sillä värähtelevä peili muuttaa pyörimis-
- 25 suuntaansa päätyasennoissaan ja hitausmomentin takia, peilin kulmanopeus ei ole vakio ääriasentojen lähellä. Värähtelevän liikkeen takia peili jatkuvasti jarruttaa ja pysähtyy ennen uutta kiihdyttämistä, aiheuttaen täten kohtiomateriaalin epäsäännöllisen käsittelyn skannatun alueen reunoilla. Kuten kuvioista 2 voidaan nähdä, tämä muuntuu huonolaatuiseksi plasmaksi, joka käsittää hiukkasia erityisesti skannatun
- 30 alueen reunoilla, ja lopulta huonolaatuiseksi ja nähtävästi epätasaiseksi pinnoitustulokseksi.

Pinnoitusparametrit on valittu demonstroimaan kasvatetun materiaalin epätasaista jakaumaa käytetyn skannerin luonteen vuoksi. Mikäli parametrit valitaan sopivasti,

kalvon laatua voidaan parantaa, jolloin ongelmista tulee näkymättömiä, muttei ole-mattomia.

Esimerkki tunnetun tekniikan ongelmien demonstroimiseksi – lasertekniikka

- 5 Perinteisesti galvanoskannereita käytetään lasersäteen skannaamiseen tyypillisesti maksiminopeudella n. 2-3 m/s, käytännössä n. 1 m/s. Tämä tarkoittaa, että jopa 40-60 pulssia liittyy toistonopeudella 2 MHz (kuvio 3).

Esimerkki tunnetun tekniikan ongelmien demonstroimiseksi – lasertekniikka

10

Plasmaan liittyviä laatuongelmia demonstroidaan kuvioissa 15a ja 15b, jotka ilmen-tävät tunnettujen tekniikoiden mukaista plasman luomista. Laserpulsssi 1114 osuu kohtiopintaan 1111. Sillä pulssi on pitkä, syvyys h ja säteen läpimitta d ovat samaa suuruusluokkaa, pulssin 1114 lämmön lämmittäessä myös pintaa osumapistealueel-la, mutta myös pinnan 1111 alla syvemmällä kuin syvyys h. Rakenne saa osaksensa termisen sokin ja syntyy jännitteitä, jotka purkautuessaan tuottavat palasia merkit-tynä F:llä. Sillä plasma voi tässä esimerkissä olla kohtalaisen huonoa laadultaan, molekyylijä sekä niiden rykelmiä näyttää esiintyvän, mitä indikoidaan pienillä pis-teillä 1115, kuten suhteessa viitteeseen numeraalin 1115 kohdalla, jossa on ytimiä (nuclei) tai samanlaisten rakenteiden rykelmiä kuviossa 15b demonstroiduista kaa-suista 1116 muodostuneina. ”o”-kirjaimet demonstroivat hiukkasia, joita voi muo-dostua ja kasvaa kondensaation ja/tai kasautumisen (agglomeration) myötä. Vapau-tuneet palaset saattavat myös kasvaa kondensaation ja/tai kasautumisen ansiosta, mikä indikoidaan kaarevilla nuolilla pisteistä F:ään ja o:sta F:ään. Kaarevat nuolet indikoivat myös vaihesiirtymiä plasmasta 1113 kaasuun 1116 ja edelleen hiukkasiin 1115 sekä kooltaan kasvaneisiin hiukkasiin 1117. Sillä kasvatuspilvi kuviossa 15b voi sisältää palasia F sekä myös höyryistä ja kaasuista rakentuneita hiukkasia hu-onon plasman tuotannon takia, plasma ei ole jatkuva plasma-alue ja siten sen laadun-vaihtelua voidaan tavata yksittäisen pulssipilven sisällä. Koostumus- ja rakennevir-heiden syvyyden h alla sekä myös syntyvien syvyysvaihteluiden (kuvio 15a) takia, kuvion 15b kohtiopinta 1111 ei ole enää käytettävissä useampia kasvatuksia varten, ja kohtio näin haaskataan, vaikkakin siinä olisi jonkin verran materiaalia jäljellä.

Tämänlaiset ongelmat ovat yleisiä nanosekuntiluokan lasereissa yleisesti, sekä ny-kysisissä pikosekuntilasereissa, jos ne hyödyntävät tekniikan tason skannereita.

- 35 **Keksinnön esimerkki - 1**

Kuvio 13a demonstroi kohtiomateriaalia, jota ablatoidaan pikosekuntialueen pulssilaserilla hyödyntäen pyörivää skanneria, jonka nopeus saa aikaan kohtiomateriaalin ablaation vähäisellä vierekkäisten pulssien limittymisellä välttämällä tekniikan tason galvanoskannereihin liittyvät ongelmat. Kuvio 13b näyttää suurennettua kuvaa ablatoidun materiaalin yhdestä osasta, esittäen selvästi tasaisen ja kontrolloidun materiaalin ablaation niin x- kuin y-akseleilla ja täten korkealaatuisen, hiukkasvapaan plasman ja lisäksi korkealaatuisten ohutkalvojen sekä pinnoitteiden syntymisen. Kuvio 13c demonstroi yhtä esimerkkiä yhdellä tai muutamalla pulssilla saavutetun yksittäisen ablaatiopisteen mahdollisista x- ja y-dimensioista. Tässä voidaan selkeästi nähdä, että keksintö saa aikaan materiaalin ablaation tavalla, jossa ablatoidun pisteen leveys on aina runsaasti ablatoidun pistealueen syvyyttä suurempi. Teoreettisesti mahdolliset hiukkaset (jos niitä syntyisi) voisivat nyt olla maksimikooltaan pisteensyvyyttä vastaavia. Pyörivä skanneri saa nyt aikaan hyvälaatuisen, hiukkasvapaan plasman tuotannon erinomaisella tuotantonopeudella, samanaikaisesti laajalla skannausnopeudella, ollen erityisen edullinen substraateille, jotka käsittävät suuria päällystettäviä pinta-alueita. Lisäksi kuvat 13a, 13b ja 13c selvästi esittävät, että toisin kuin nykyisissä tekniikoissa, jo ablatoitu kohtiomateriaalin alue voidaan ablatoida uutta, korkealuokkaisen plasman sukupolvea varten – täten radikaalisti pinnoitteen/ohutkalvon kokonaistuotantokustannuksia vähentäen.

Keksinnön esimerkki - 2

Kuvio 14 esittelee esimerkin, jossa pinnoitus suoritetaan hyödyntämällä pikosekuntti-USPLD-laseria ja skannaamalla laserpulsseja turbiiniskannerilla. Tässä skannausnopeus on 30 m/s, laserpisteen leveyden ollessa 30 µm. Tässä esimerkissä vierekkäisten pulssien välillä on 1/3 limitys.

Keksinnön esimerkkejä – pinnoitetut tuotteet

Seuraavat näytteet kasvatettiin erilaisille metallisubstraateille hyödyntämällä ultra-lyhyttä pulssilaserkasvatusta (USPLD) pikosekuntiluokan laserilla arvolla 1064 nm (X-lase, 20-80 W). Substraattilämpötilaa vaihdeltiin välillä huoneenlämpötila – 400 °C ja kohtiolämpötilaa huoneenlämpötilasta arvoon 700 °C. Sintrattua grafiittista C₃N₄H_x (Carbodeon Ltd Oy) -kohtiomateriaalia käytettiin pinnoitussovelluksissa. Typpi-atmosfääriä hyödynnettäessä typen paine vaihteli alueella 10⁻⁴ - 10⁻¹ mbar. Skannerina hyödynnettiin pyörivää peiliskanneria, joka kykeni säätämään säteen nopeutta kohteen pinnalla välillä 1 - 350 m/s. Hyödynnetyt toistonopeudet vaihtelivat välillä 1 - 30 MHz, selvästi demonstroiden sekä skannerin että korkeiden toistonopeuksien tärkeyttä korkealaatuisten pinnoitteiden tuottamisessa teollisella tavalla. Kasvatetut kalvot kuvattiin konfokaalisen mikroskoopin, FTIR- ja Raman – spektroskopian, AFM:n, optisen läpäisevyyden mittausten, ESEM:n ja joissakin tapauksissa sähköisten mittausten (Kuopion yliopisto, Suomi; ORC, Tampere, Suomi ja Corelase Oy, Tampere, Suomi) avulla. Käytetyt pistekoot vaihtelivat välillä 20 - 45 µm. Kulumistestit suoritettiin hyödyntämällä pin-on-disk –menetelmää (Kuopion yliopisto, Suomi); testit suoritettiin huoneenlämmössä 22 °C ja 50 % (AD-pinnoitteet) tai 25 % (muut) –suhteellisissa kosteuksissa (ilman voitelua) kuormien ollessa välillä 10-125 g käyttämällä karkaistusta teräksestä tehtyä palloa (AISI 420), läpimitaltaan 6 mm, tappina (pin). AD-pinnoitteille pyörimisnopeus oli 300 – 600 rpm ja linsseille 1 rpm. Kaikki pinnoitteet omasivat erinomaiset kulumis- ja tarttumisominaisuudet.

25 Esimerkki 1

Ruostumattomasta teräksestä tehty luuruuvi pinnoitettiin ablatoimalla kuumapuristettua C₃N₄H_x:aa pulssin toistonopeudella 20 MHz, pulssienergialla 5 µJ, pulssipituudella 20 ps sekä kohtiomateriaalin ja pinnoitettavan pinnan välisellä etäisyydellä 10 mm. Tyhjätila oli 10⁻⁵ atmosfääriä pinnoitusprosessin aikana. Pinnoitteen paksuudeksi mitattiin 1 µm ja keskimääräinen pintakarheus määriteltiin alle 3 nm:ksi 1 µm² :n alueelta AFM-mikroskoopilla skannattuna. Miltään mitatulta hiilinitridipinnoitteen alueelta ei löydetty mikromeikkejä.

35 Esimerkki 2

Kromimetallilla pinnoitettu raspi pinnoitettiin ablatoimalla sintrattua C₃N₄H_x-materiaalia pulssin toistonopeudella 6 MHz, pulssienergialla 5 µJ, pulssipituudella

24 ps sekä kohtiomateriaalin ja pinnoitettavan pinnan välisellä etäisyydellä 5 cm. Tyhjötasoksi oli 10^{-4} atmosfääriä pinnoitusprosessin aikana. Prosessin tuloksena oli yhdenmukainen pinnoite. Hiilinitridipinnoitteen paksuudeksi mitattiin 390 nm ja keskimääräinen pintakarheus määritettiin alle 2 nm:ksi $1 \mu\text{m}^2$:n alueelta AFM-mikroskoopilla skannattuna. Miltään mitatulta hiilinitridipinnoitteen (C_3N_4) alueelta ei löydetty mikroriekiä.

Esimerkki 3

10 Metallinen moottoriventtiili kuvion 12 mukaisesti pinnoitettiin hiilinitridillä abla-toimalla sintrattua $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$ -materiaalia pulssin toistonopeudella 4 MHz, pulssiener-gialla 5 μJ , pulssipituudella 24 ps sekä kohtiomateriaalin ja pinnoitettavan pinnan välisellä etäisyydellä 3 cm. Typen paine vaihteli alueella 10^{-4} - 10^{-1} mbar. Prosessin tuloksena oli yhdenmukainen C_3N_4 -pinnoite. Hiilinitridipinnoitteen paksuudeksi 15 mitattiin 500 nm ja keskimääräinen pintakarheus määritettiin alle 2 nm:ksi $1 \mu\text{m}^2$:n alueelta AFM-mikroskoopilla skannattuna. Miltään mitatulta hiilinitridipinnoitteen (C_3N_4) alueelta ei löydetty mikroriekiä.

Esimerkki 4

20 Kuvion 10 mukainen laboriolasiputki pinnoitettiin abla-toimalla sintrattua, grafiit-tista hiilinitridi ($\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$, Carbodeon Ltd Oy) -kohtiomateriaalia pulssin toistonopeudella 2 MHz, pulssienergiolla 5 μJ , pulssipituudella 20 ps sekä kohtiomateriaalin ja pinnoitettavan pinnan välisellä etäisyydellä 15 mm. Lasimateriaali esilämmitettiin 25 n. 120°C :een. Tyhjötasoksi oli 10^{-5} atmosfääriä pinnoitusprosessin aikana. Prosessin tuloksena oli yhdenmukainen C_3N_4 -pinnoite, jonka paksuus oli 19 nm. Miltään mitatulta pinnoitteen alueelta ei löydetty mikroriekiä.

Esimerkki 5

30 Polykarbonaattilevy alaltaan 10 mm x 25 mm pinnoitettiin abla-toimalla kuumapu-ristettua $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$:ta pulssin toistonopeuden ollessa 1 Mhz, pulssienergian ollessa 5 μJ , pulssin pituuden ollessa 20 ps sekä kohtiomateriaalin ja pinnoitettavan pinnan välisen etäisyyden ollessa 65 mm. Typpipaine vaihteli alueella 10^{-4} - 10^{-1} mbar. 35 Pinnoitteen paksuudeksi mitattiin 100 nm. Pinnoitteen keskimääräisen pintakarheuden määritettiin olevan alle 3 nm $1 \mu\text{m}^2$:n alueelta skannattuna AFM – mikroskoopin avulla. Millään mitatulla hiilinitridipinnoitteen alueella ei havaittu mikroriekiä.

Esimerkki 6

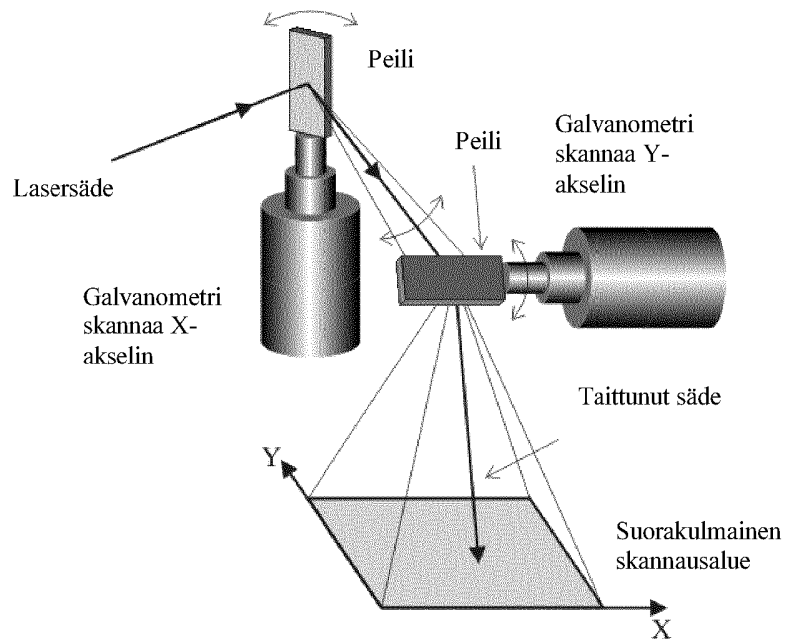
5 Kuvion 4 mukainen kiillotettu graniittilaatta käsittäen 100 mm x 100 mm pinnoitettiin ablatoinnalla grafiittista hiilinitridiä toistonopeuden ollessa 4 Mhz typpi-atmosfäärissä typen paineen vaihdelta välillä 10^{-4} - 10^{-1} mbar. Käytetty pulssienergia oli 5 μ J, pulssin pituus 20 ps sekä kohtiomateriaalin ja pinnoitettavan pinnan välinen etäisyys 40 mm. Tyhjötaso pidettiin 10^{-5} :n atmosfäärin tyhjöissä ennen pinnoitusprosessia. Pinnoitteen paksuus oli n.1 μ m ja keskimääräisen pintakarheuden
10 määritettiin olevan alle 10 nm $1 \mu\text{m}^2$:n alueelta skannattuna AFM –mikroskoopin avulla.

Vaatimukset

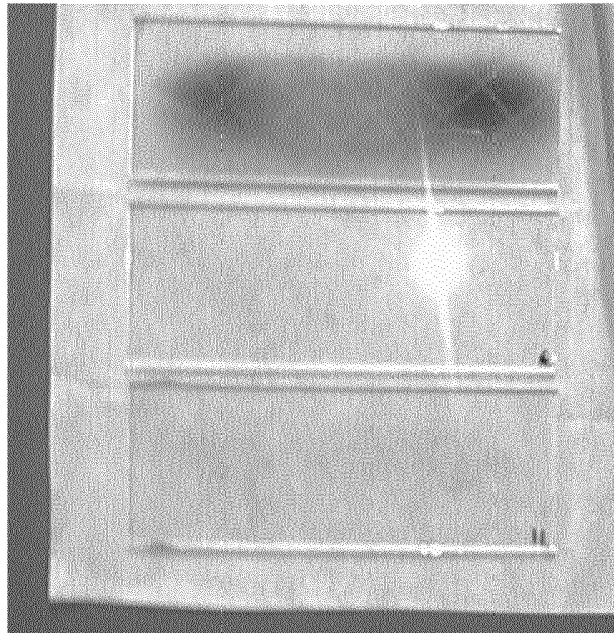
1. Menetelmä tuotteen tietyn pinnan hiilinitridillä pinnoittamiseksi laserkasvatuksen avulla, jossa menetelmässä pinnoitettava yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin $0,2 \text{ dm}^2$ ja pinnoittaminen suoritetaan kohdistamalla kohtioon laserpulseja, jotka ovat riittävän lyhyitä kylmäablaation aiheuttamiseksi kohtiossa ja missä pulssitaajuus on vähintään 1 MHz, **tunnettu** siitä, että pulssilasersäde skannataan pyörivän optisen skannerin avulla, joka skanneri sisältää ainakin yhden peilin mainitun lasersäteen heijastamiseksi, jolloin pulssilasersäteen skannausnopeus kohtion pinnalla on suurempi kuin 10 m/s.
- 5 2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin $0,5 \text{ dm}^2$.
3. Vaatimuksen 1-2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu yhdenmukainen pinta-ala käsittää ainakin $1,0 \text{ dm}^2$.
4. Jonkin edellisen vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu laserkasvatus suoritetaan $10^{-7} \text{ Pa} - 10 \text{ kPa}$ paineessa.
- 15 5. Vaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu laserkasvatus suoritetaan $10 \text{ Pa} - 10 \text{ kPa}$ paineessa.
6. Jonkin edellisen vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohtiomateriaalin ja mainitun yhdenmukaisen, pinnoitettavan pinta-alan välinen etäisyys on alle 25 cm, edullisesti alle 15 cm ja edullisimmin alle 10 cm.
- 20 7. Jonkin edellisen vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitun pinnoitteen paksuus tuotteen yhdenmukaisella pinnalla on välillä 20 nm ja $20 \mu\text{m}$, edullisesti välillä 100 nm ja $5 \mu\text{m}$.

Patentkrav

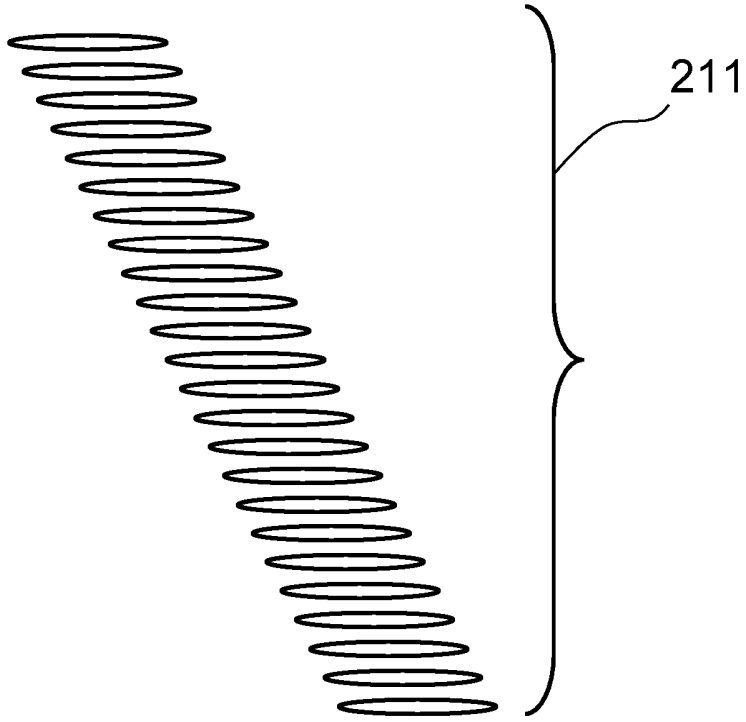
1. Metod för att ytbelägga en bestämd yta av en produkt med en kolnitrid genom att använda en laserdeposition, varvid i metoden en uniform yta, som skall ytbeläggas, omfattar åtminstone 0,2 dm² och en ytbeläggning utförs genom att rikta in i ett strålmål laserpulser, som är tillräckligt korta för att ådraga kallablationen in i strålmålet och varvid pulsfrekvens är åtminstone 1 MHz, **kännetecknat** av att pulslaserstrålen skannas med hjälp av en roterande optisk skanner, som skannern omfattar åtminstone en spegel för att återkasta den nämnda laserstrålen när pulslaserstrålens skanningshastighet på ytan av strålmålet är större än 10 m/s.
5
2. Metod, enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att den nämnda uniforma ytan omfattar åtminstone 0,5 dm².
3. Metod, enligt patentkraven 1-2, **kännetecknat** av att den nämnda uniforma ytan omfattar åtminstone 1,0 dm².
15
4. Metod, enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att den nämnda laserablationen utförs i ett tryck av 10⁻⁷ Pa – 10 kPa.
5. Metod, enligt patentkravet 4, **kännetecknat** av att den nämnda laserablationen utförs i ett tryck av 10 Pa – 10 kPa.
- 20 6. Metod, enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att ett avstånd mellan strålmålet och den nämnda ytbeläggiga uniforma ytan är under 25 cm, fördelaktig under 15 cm och fördelaktigast under 10 cm.
7. Metod, enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att en tjockhet av den nämnda ytbeläggningen på den produktens uniforma ytan ligger mellan 20 nm och 20 µm, fördelaktig mellan 100 nm och 5 µm.
25



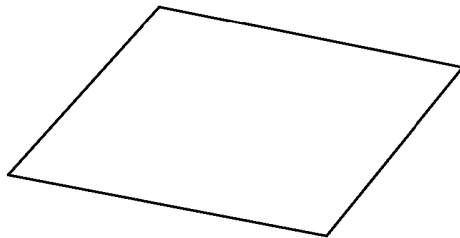
Kuvio 1



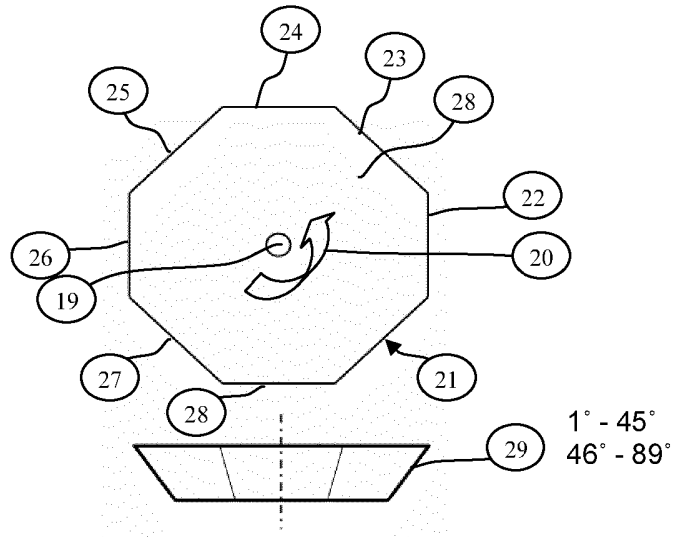
Kuvio 2



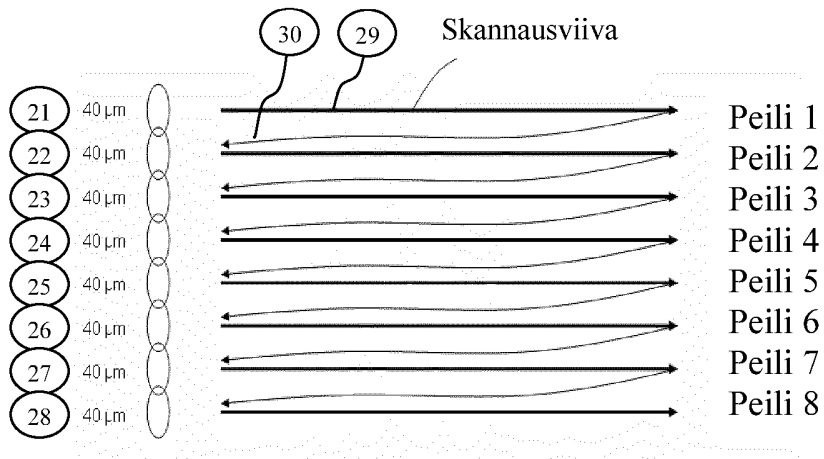
Kuvio 3



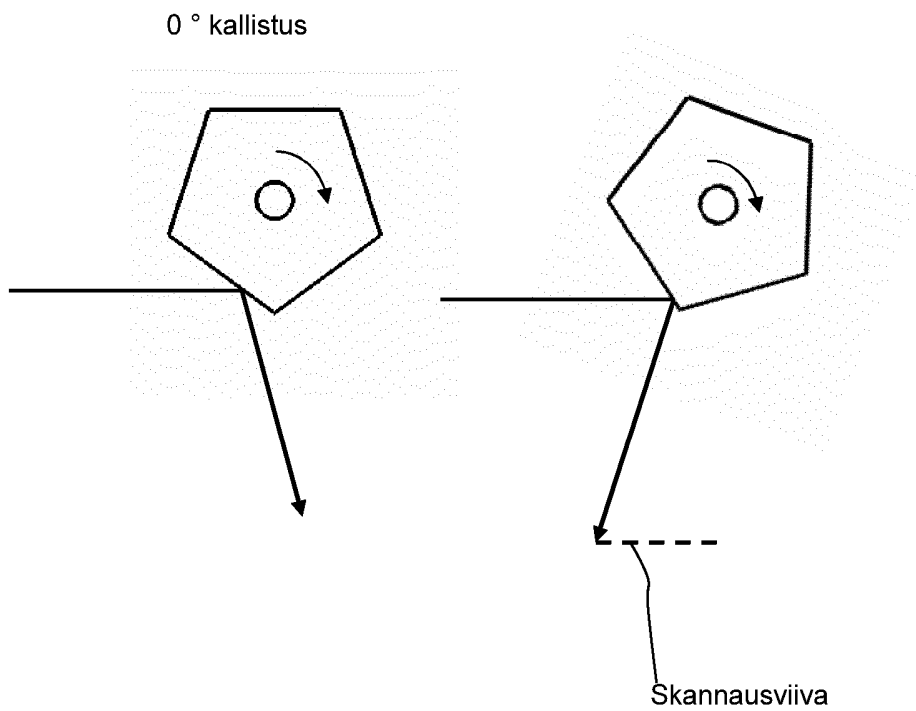
Kuvio 4



Kuvio 5

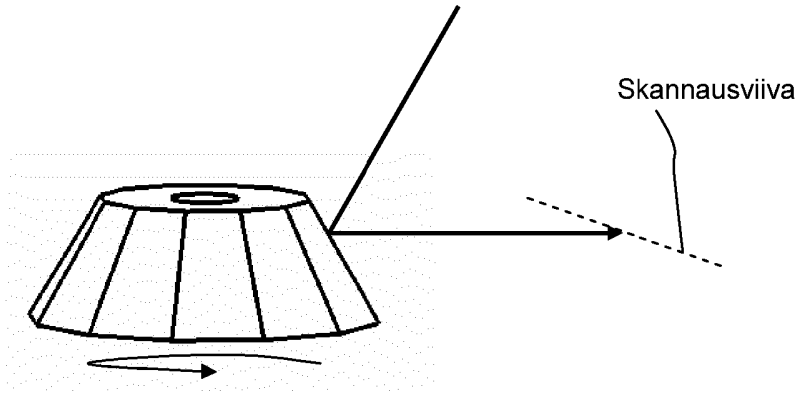


Kuvio 6



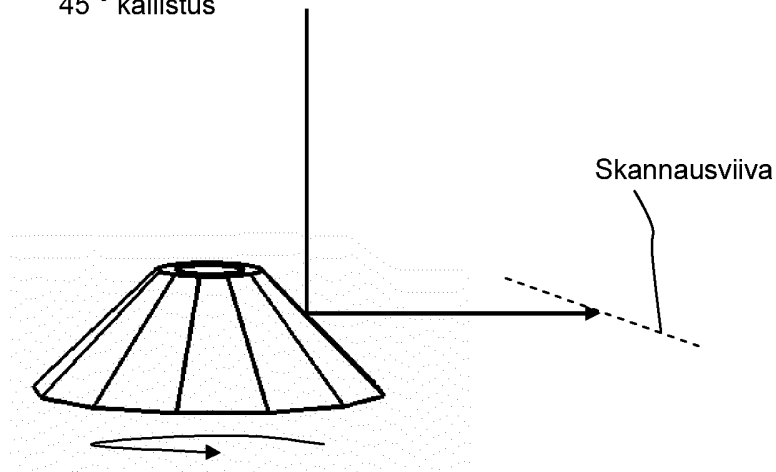
Kuvio 7

> 0 < 45 ° kallistus

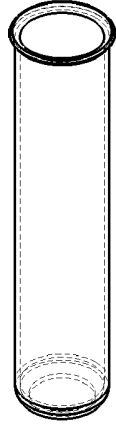


Kuvio 8

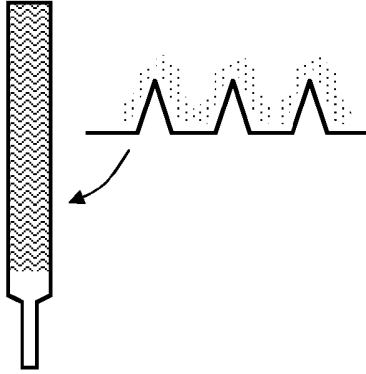
45 ° kallistus



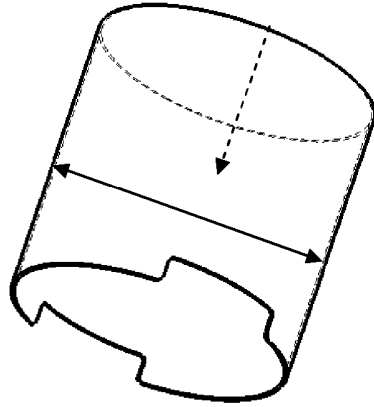
Kuvio 9



Kuvio 10

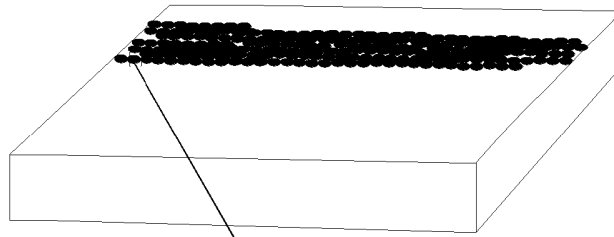


Kuvio 11

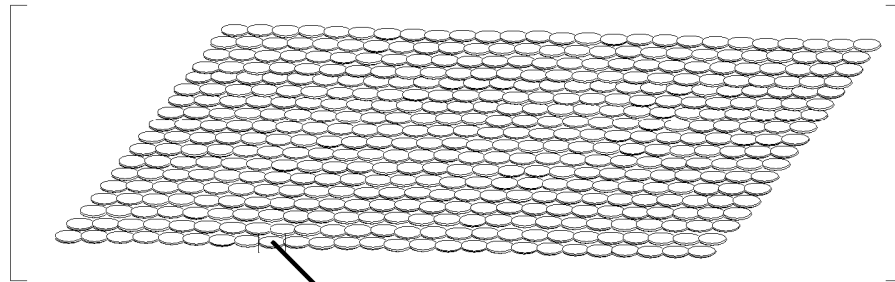


Kuvio 12

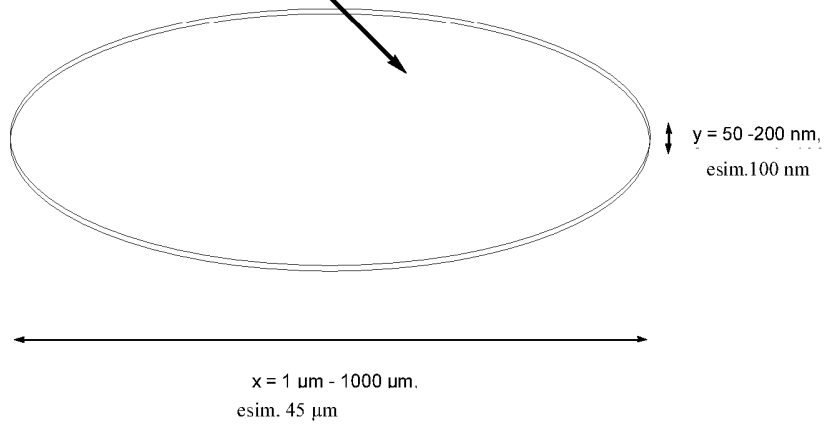
Kuvio 13a

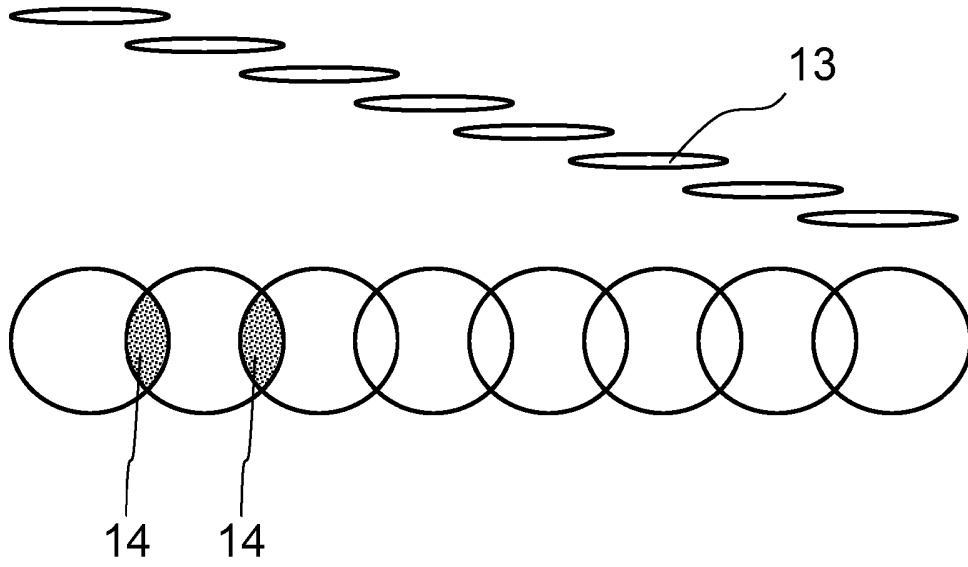


Kuvio 13b



Kuvio 13c





Kuvio 14a

