



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU.

266 298

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 03 F 7/16

(21) PV 4822-BR.LA
(22) Prihlášené 04 07 88

(40) Zverejnené 11 04 89
(45) Vydané 13 07 90

(75)
Autor vynálezu

ČEPPAN MICHAL ing. CSc., BLECHA JOZEF RNDr. CSc.,
VESELÝ MICHAL ing., BRATISLAVA, ŠKYRTA JÁN ing., PIEŠŤANY,
MIKULA MILAN RNDr. CSc., FLASSIK ROBERT ing.,
LAPČÍK LUBOMÍR prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, ZELENAY EMIL ing.,
PIEŠŤANY, KOVALČÍK MARTIN, BREZOVÁ VLASTA ing.,
LODES ANTONÍN prof. ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob hydrofobizácie SiO₂-povrchov

(57) Riešenie sa týka zvýšenia hydrofóbneho charakteru SiO₂ povrchov. Podstata riešenia spočíva v tom, že na povrch SiO₂ odplynený vo vákuu pri teplote 100 °C sa po dobu najmenej 2 minúty nechá sorbovať aromatický aldehyd, výhodne benzaldehyd alebo škoricový aldehyd, a nasorbovaný povrch sa vystaví po dobu 3 až 15 sekúnd účinku nízkoteplotnej plazmy o výkone 10 až 30 W budenej vo vzduchu alebo kyslíku vysokofrekvenčným striedavým bariérovým alebo jednosmerným tlecím výbojom. Výsledná povrchová úprava je dlhodobosť stabilná voči pôsobeniu vlhkosti. Stupeň podleptania po 20 hodinách sa zníži voči neupravenému povrchu približne o 30 % v závislosti od použitého konkrétného postupu.

Vynález se týka spôsobu hydrofobizácie SiO_2 -povrchov.

Hydratáciou povrchu SiO_2 môžu vznikaf silanolové poruchy Si-OH , ktoré majú hydrofilný charakter a môžu spolu so sorbovanou vodou vytvárať povrchovú štruktúru s výrazne hydrofilným správaním. Dôsledkom existencie hydrofilných porúch na povrchu SiO_2 je nízka adhézia svetlo-citlivej vrstvy na tomto povrchu, čo sa prejavuje znížením kvality výsledného produktu (podleptanie, zaoblenie hrán, ...). Nepriaznivý vplyv hydrofilných oklúzií na SiO_2 povrchu možno potlačiť ich neutralizáciou bifunkčnými molekulami obsahujúcimi hydrofilnú aj hydrofóbnu skupinu. Na hydrofobizáciu SiO_2 povrchov sa bežne používajú organokremičité promotery adhézie, napríklad silány či silazány. Silánové aparáty sú zlúčeniny typu ARSiX_3 , kde X je skupina, ktorú možno hydrolyzovať. Hydrolyzou vzniká silanol typu XRSi(OH)_3 . Tento sa vodíkovými väzbami viaže so silanolovými poruchami SiO_2 povrchu a ďalej prechádza na siloxány. Ako príklad silánov uvedeného typu možno uviesť gama-metakryloxy propyltrimetoxysilán [Johanson O. K., Stark F. O., Vogel G. E., Fleischmann B. M.: J. Composite Mater., 1, 278 (1968)], vinyltriethoxy silán, vinyl tri(2-metoxyetoxy)silán, gama-aminopropyltriethoxy silán, amyltriethoxy silán [Interfaces in Polymer Matrix Composites, ed. Plueddemann E. P., Acad. Press, N. Y., London 1974]. Podobne sa na Si-OH poruchy viaže aj v mikroeletro-nike najbežnejšie používaný hydrofobizačný prostriedok hexametyldisilazán HMD [Hertl W., Hair M. L.: J. Phys. Chem., 75, 2 181 (1971), Hsing H. H., Zetlemoyer A. C.: Prog. Colloid Polym. Sci., 61, 54 (1976)]. Prehľad ďalších používaných promóterov adhézie je uvedený v prehľadovom článku [Veselý K.: Organokremičité spojovacie prostriedky. Chem. listy, 71, 225 (1977)]. Možným spôsobom hydrofobizácie SiO_2 povrchov je aj postup podľa AO 201 102, kde sa využíva fotochemická aktivácia povrchu a následná chemisorpcia fotosenzibilizátora RCOX , kde R je aryl a X je $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ (napr. benzaldehyd, benzylchlorid).

Nevýhodou používaných postupov založených na aplikácii organokremičitých zlúčenín je ich pomerne vysoká cena a nízka odolnosť voči vzdušnej vlhkosti a nízka časová stabilita. Nevýhodou postupov s fotochemickou aktiváciou je obtiažna manipulácia, nakoľko fotochemická modifikácia povrchu SiO_2 vyžaduje individuálny prístup k modifikovanému povrchu.

Uvedené nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že na povrch SiO_2 odplyný v vakuu pri teplote 100°C sa po dobu najmenej 2 minút nechá sorbovať aromatický aldehyd (výhodne benzaldehyd alebo škoricový aldehyd) a nasorbovaný povrch sa vystaví po dobu 3 až 15 sekúnd účinku nízkoteplotnej plazmy o výkone 10 až 30 W budenej vo vzduchu alebo kyslíku (výhodne pri nízkom tlaku) vysokofrekvenčným, striedavým alebo jednosmerným generátorom plazmy. K vytvoreniu chemicky aktívnych systémov ako napr.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})=\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OOH})=\text{O}$, resp. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2=\text{CH}_2\text{-C}(\text{OH})=\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2=\text{CH}_2\text{-C}(\text{OOH})=\text{O}$, dochádza interakciou molekúl aromatického aldehydu s excitovanými časticami plazmy, elektrónmi a fotónmi cestou radikálových reakcií. Takýto aktívny systém je schopný reagovať so silanovými skupinami, pričom sa vytvorí systém Si-O-R-Y , schopný viazať svojou hydrofóbnou skupinou aplikovanú polymérnu vrstvu. Uvedená plazmochemická aktivácia nízkoteplotnou plazmou zabezpečuje rovnomerné pôsobenie častíc plazmy na aktivovaný substrát. Pôsobenie plazmy nie je pri vnorení substrátu do plazmy smerovo závislé.

Výhody spôsobu hydrofobizácie SiO_2 povrchov podľa vynálezu sú v tom, že povrchová úprava aromatickým aldehydom v plazme je dlhodobu stabilná voči pôsobeniu vlhkosti. Spôsob hydrofobizácie podľa vynálezu umožňuje spojiť jednotlivé kroky do spojitého technologického procesu nevyžadujúceho manipuláciu so substrátom.

Predmet vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady.

P r í k l a d 1

SiO_2 substrát sa uloží na vyhrievanú podložku do vákuovej komory vysokofrekvenčného

generátora plazmy a vyhriatím na teplotu 100 °C sa odplyní. Do vákuového systému po vychladnutí substrátu sa napustia pary benzaldehydu a 2 minúty sa nechajú sorbovať na SiO₂ povrch. Po sorpcii a odčerpaní sa nastaví prietok pracovného plynu-vzduchu tak, aby vo vákuovej komore bol okolo 100 Pa. Pri takýchto podmienkach sa na 15 sekúnd za vysokofrekvenčný výboj o výkone 10 W. Kvalita upraveného povrchu sa po dobu niekoľkých dní nemení. Stupeň podleptania po 20 hodinách sa znížil voči neupravenému povrchu o 15 % a voči povrchu upravenému hexametyldisilazánom o 15 %.

Pr í k l a d 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto vzduchu sa ako pracovný plyn použije kyslík.

Pr í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že substrát sa exponuje v plazme pri výkone 30 W po dobu 3 sekundy.

Pr í k l a d 4

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že substrát sa exponuje v plazme pri výkone 30 W po dobu 3 sekundy.

Pr í k l a d 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že na povrch substrátu sa nechá sorbovať škoricový aldehyd. Časová stálosť úpravy povrchu a odolnosť voči vlhkosti je výborná a stupeň podleptania po 20 hodinách sa znížil voči neupravenému povrchu o 40 %.

Pr í k l a d 6

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že na povrch substrátu sa nechá sorbovať škoricový aldehyd.

Pr í k l a d 7

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že na povrch substrátu sa nechá sorbovať škoricový aldehyd.

Pr í k l a d 8

Postupuje sa ako v príklade 4 s tým rozdielom, že na povrch substrátu sa nechá sorbovať škoricový aldehyd.

Pr í k l a d 9

SiO₂ substrát sa odplyní vo vákuovej sušiarni pri 100 °C. Po vychladnutí sa uloží do pár benzaldehydu na 2 minúty a potom sa vloží do výbojového priestoru striedavého bariérového výboja. Povrch SiO₂ sa vystaví po dobu 15 sekúnd účinkom plazmy bariérového výboja vo vzduchu pri atmosférickom tlaku s výkonom 10 W. Stupeň podleptania po 20 hodinách sa voči neupravenému povrchu znížil o 20 %.

Pr í k l a d 10

Postupuje sa ako v príklade 9 s tým rozdielom, že na substrát sa nechá sorbovať škoricový aldehyd.

P r í k l a d 11

SiO_2 substrát sa uloží na vyhrievanú podložku do vákuovej komory pre tleci výboj a vyhriatím na 100°C sa odplyní. Do vákuového systému po vychladnutí substrátu sa napustia pary benzaldehydu a 2 minúty sa nechá benzaldehyd sorbovať na SiO_2 povrch. Po sorpcii a odčerpaní sa nastaví prítok pracovného plynu - kyslíka tak, aby tlak vo vákuovej komore bol okolo 100 Pa. Pri takýchto podmienkach sa na 15 sekúnd zapáli tleci výboj o výkone 10 W. Upravený povrch je časovo stabilný a je odolný voči pôsobeniu vlhkosti. Stupeň poďleptania po 20 hodinách sa zníži voči neupravenému povrchu o 35 %.

P r í k l a d 12

Postupuje sa ako v príklade 11 s tým rozdielom, že na povrch SiO_2 sa nechá sorbovať škoricový aldehyd.

P R E D M E T V Y N Ā Ľ E Z U

Spôsob hydrofobizácie SiO_2 -povrchov vyznačujúci sa tým, že na povrch odplynený vo vákuu pri teplote 100°C sa po dobu najmenej 2 minúty nechá sorbovať aromatický aldehyd, výhodne benzaldehyd alebo škoricový aldehyd, a nasorbovaný povrch sa vystaví po dobu 3 až 15 sekúnd účinku nízko-teplotnej plazmy o výkone 10 až 30 W budenej vo vzduchu alebo kyslíku, výhodne pri nízkom tlaku, vysokofrekvenčným, striedavým bariérovým alebo jednosmerným tleciým výbojom.