



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8303059

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 Werkwijze voor de vervaardiging van een laag van een oxide van een element uit groep IVa.
- ⑤1 Int.Cl⁴: C03C 17/27, G02B 1/10.
- ⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.
- ⑦4 Gem.: Ir. P.J.P.G. Simons c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

- ②1 Aanvraag Nr. 8303059.
- ②2 Ingediend 2 september 1983.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 1 april 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven

Werkwijze voor de vervaardiging van een laag van een oxide van een element uit groep IVa.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van een lichaam, bestaande uit een substraat met een transparante laag van een oxide van een element uit groep IVa van het Periodiek Systeem en op de hiermede verkregen produkten.

5 De oxiden van deze elementen, TiO_2 , ZrO_2 en HfO_2 , worden veelvuldig gebruikt als lagen met een optisch effect. Er zijn verschillende technieken voor het aanbrengen van dergelijke lagen in gebruik. Het opdampproces wordt veel toegepast, maar voor grootschalige industriële fabricage geeft men de voorkeur aan werkwijzen, waarbij
10 geen vacuüm te pas komt. Een dergelijke werkwijze maakt gebruik van het dompelen en/of spinnen van een substraat in een oplossing van een verbinding van het betreffende element, die bij verhitting in het betreffende oxide in de vorm van een laagje wordt omgezet. Heel geschikt zijn metaalorganische verbindingen van het element, zoals Ti-dipropoxy-
15 tylacetaat, in een organisch oplosmiddel. Na het aanbrengen van een laag van een dergelijke oplossing op het substraat wordt dit drooggestookt en vervolgens vindt er een thermische nabehandeling plaats, waarbij het residu, bestaande uit koolstof en koolstofhoudende verbindingen, verdwijnen en het gewenste laagje in zuivere toestand overblijft.

20 Deze werkwijzen welke van oplossingen uitgaan leveren goede lagen van TiO_2 . De brekingsindex ervan is als regel niet hoger dan 2,0 terwijl intrinsiek een hogere waarde zou moeten worden verkregen. Opgedampte lagen hebben waarden tussen 2,3 en 2,6. Voor ZrO_2 en HfO_2 geldt een overeenkomstige situatie.

25 Van titaanoxide bestaan verschillende modificaties met verschillende fysische eigenschappen, met name verschillende waarden van de brekingsindex. Naast de amorf toestand bestaat er een tetragonale anataas-vorm, een tetragonale rutiel-vorm en het orthorhombische brookiet.

30 Nu is er uit de RCA Review 41, 133-180 (1980), een artikel van W. Kern c.s. in het bijzonder de bladzijden 153-162, bekend dat door een thermische nabehandeling van een substraat met een door opspuiten verkregen TiO_2 -laag op een temperatuur van 450°C een verhoging

van de brekingsindex wordt bereikt van ongeveer 2,1 tot 2,2. Door de auteurs van dit artikel werd vastgesteld, dat verhitting van het substraat met de laag tot hogere temperaturen nauwelijks effect heeft op de eigenschappen van de laag, doordat een ongewenste kristallijne fase, anataas, hierbij gevormd wordt met o.a. een hogere optische absorptie.

De uitvinding maakt het echter mogelijk, de brekingsindex van titaandioxidelaagjes te verhogen tot een waarde n_D van 2,6.

Een vergelijkbare situatie bestaat er voor zirkoonoxide en hafniumoxide.

De werkwijze volgens de uitvinding waarbij het substraat bij verhoogde temperatuur wordt behandeld met een oplossing van een verbinding van het element, die bij verhitting in het betreffende oxide wordt omgezet, is daardoor gekenmerkt, dat na het aanbrengen van de laag het lichaam, tenminste in het traject boven 300°C , met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$ van omgevingstemperatuur op een temperatuur boven 700°C wordt gebracht, tenminste gedurende 45 sec. boven deze temperatuur gehouden wordt en vervolgens eveneens met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$, althans in het traject van boven 700°C tot 300°C , tot kamertemperatuur wordt afgekoeld. Bij de experimenten, die leidden tot het doen van de uitvinding bleek, dat bij het aldus snel passeren van het temperatuurtraject tussen 300 en 700°C de vorming van de anataas-modificatie wordt voorkomen en de rutiel-modificatie wordt verkregen, waarvan bekend is dat het intrinsiek polykristallijn een effectieve brekingsindex van 2,6 bezit.

Er zijn verschillende wijzen, waarop deze snelle verhitting kan worden gerealiseerd. Het direct plaatsen in een oven met een temperatuur boven 700°C geeft na ongeveer 30 sec. al een zichtbare reflectieverhoging. Indirecte verhitting via een kwartslichaam in een waterstofvlam levert eveneens het gewenste resultaat. Tenslotte is het met behulp van een laserbundel (bijvoorbeeld een CO_2 -laser) niet alleen mogelijk de omzetting homogeen tot stand te brengen, doch ook gestructureerd.

Door de snelle verhitting op een temperatuur boven 700°C wordt een verhoging van de brekingsindex reeds bij 750°C bereikt. Het optimale effect wordt echter verkregen, wanneer na het aanbrengen van de laag het lichaam, tenminste in het traject boven 300°C , met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$ van omgevingstemperatuur op een temperatuur boven 1000°C wordt gebracht, tenminste gedurende 45 sec.

boven deze temperatuur gehouden wordt en vervolgens eveneens met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$, althans in het traject van boven 1000°C tot 300°C , tot omgevingstemperatuur wordt afgekoeld.

Thans volgt een concrete uitvoeringsvorm van de uitgevonden
5 werkwijze.

Een oplossing van titaanacetylacetaat in isopropanol wordt op een glassubstraat (borosilicaatglas of voor toepassingen bij hoge temperatuur kwartsglas) aangebracht d.m.v. spinnen en/of dompelen.

Bij het spinnen wordt een hoeveelheid van genoemde oplossing
10 met een pipet opgebracht en d.m.v. centrifugaalkracht op het substraat gelijkmatig verdeeld. De omtreksnelheid en de viscositeit zijn hierbij bepalend voor de laagdikte die verkregen wordt. Bij het dompelen wordt het glassubstraat ondergedompeld in de oplossing en daaruit opgetrokken. De optreksnelheid en de viscositeit van de vloeistof bepalen de laag-
15 dikte. De bedekte glassubstraten worden vervolgens gedroogd op 80°C gedurende 20 minuten, waardoor het oplosmiddel verdwijnt. Direkt hierna worden de substraten gedurende 45 sec. in een oven boven 700°C verwarmd. Dit moet snel gebeuren ($30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$ vanaf ca. 300°C). Ook kunnen de aangebrachte lagen aangestraald worden met een 80 Watt CO_2 -laser
20 waardoor de lagen in zeer korte tijd (de verplaatsing onder de laserbundel is 20 mm/sec), een hoge locale temperatuur bereiken. Door genoemde hoge temperatuurbehandeling worden de volgende resultaten bereikt:

25	750°	effectieve brekingsindex (n_D) TiO_2	2,10
	900°	effectieve brekingsindex (n_D) TiO_2	2,40
	1050°C	effectieve brekingsindex (n_D) TiO_2	2,50 à 2,60
	aanstralen d.m.v. een laser	effectieve brekingsindex (n_D) TiO_2	2,60

30

35

Conclusies:

1. Werkwijze voor de vervaardiging van een lichaam, bestaande uit een substraat met een transparante laag van een oxide van een element uit de groep IVa van het Periodiek Systeem, door het substraat bij verhoogde temperatuur te behandelen met een oplossing van een ver-
5 binding van het element, die bij verhitting in het betreffende oxide wordt omgezet, met het kenmerk, dat na aanbrengen van de laag het li-
chaam, tenminste in het traject boven 300°C , met een snelheid van ten-
minste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ van omgevingstemperatuur op een temperatuur boven 700°C wordt gebracht, tenminste gedurende 45 sec. boven deze temperatuur
10 gehouden wordt en vervolgens eveneens met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$, althans in het traject van boven 700°C tot 300°C , tot kamer-temperatuur wordt afgekoeld.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat na het aan-
brengen van de laag van het lichaam, tenminste in het traject boven
15 300°C , met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ van omgevingstemperatuur op een temperatuur boven 1000°C wordt gebracht, tenminste gedurende 45 sec. boven deze temperatuur gehouden wordt en vervolgens eveneens met een snelheid van tenminste $30^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$, althans in het traject van
boven 1000°C tot 300°C , tot omgevingstemperatuur wordt afgekoeld.
- 20 3. Produkten, verkregen door middel van de werkwijze volgens con-
clusie 1 of 2.

25

30

35

0305059