



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5



21 Gesuchsnummer: 401/90

73 Inhaber:
Heinrich-Hertz-Institut für Nachrichtentechnik
Berlin GmbH, Berlin 10 (DE)

22 Anmeldungsdatum: 08.02.1990

72 Erfinder:
Mayer, Stefan, Berlin 15 (DE)
Schmidt, Susanne, Berlin 41 (DE)

30 Priorität(en): 08.02.1989 DE 3904264

74 Vertreter:
Bovard AG, Bern 2545 Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1992

54 Oligo(phenylenmethylen)resorcin enthaltendes Fluid mit erhöhter Beständigkeit gegen Strahlungsschädigungen.

57 Das aus einem organischen Grundstoff und mindestens einem organischen Zusatzstoff zusammengesetzte Fluid mit erhöhter Beständigkeit gegen Strahlungsschädigungen enthält als Zusatzstoff ein Oligo(phenylenmethylen)resorcin der Formel $H(C_6H_4CH_2)_{n-1}C_6H_3(OH)_2$, worin n gleich oder grösser 3 ist. Das als dünne dielektrische Schicht mit elektrostatisch verformbarer Oberfläche einsetzbare Fluid kann als Steuerschicht eines Lichtventilprojektors verwendet werden. Es weist bezüglich der optischen und HDTV-Anforderungen verbesserte hydromechanische, hydrodynamische, elektrische und weitere physikalische und chemische Eigenschaften auf. Der Zusatzstoff erhöht Wärme- und elektrische Leitfähigkeit, wirkt als Tensid, als Radikalfänger und Reaktionsinhibitor sowie als Wasserstoff-Fänger, verringert die Oberflächenspannung und erweitert die Einsatzmöglichkeiten oligomerer Grundstoffe in den Fluiden.



Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Fluid der im Oberbegriff des Patentanspruches 1 genannten Art:

Hierbei wird von einem Stand der Technik ausgegangen, wie er aus der DE-OS 2 203 576 (bzw. der 5 US-PS 3 715 494) für ein elektronisches Projektionssystem bekannt ist. Ein dort als Steuerschicht für ein Lichtventil eingesetztes deformierbares Medium muss optische, hydromechanische, hydrodynamische und elektrische Anforderungen erfüllen und soll möglichst unempfindlich gegen Strahlungsschädigungen sein, die durch die als Steuergrösse auf das Medium einwirkenden Elektronenstrahlen unvermeidbar sind. Der zur Verminderung von Schädigungen der deformierbaren Oberfläche gemäss diesem 10 vorbekannten Stand der Technik vorgesehene Zusatzstoff, ein 9, 10-Anthracenderivat, führt bei einem Polybenzyl-Toluol-Material gemäss US-PS 3 288 927 als Grundstoff zu einer Erhöhung der Lebensdauer um einen Faktor grösser als 16.

Nach rein praktischen Erwägungen sollte für die Lebensdauer eines solchen Mediums oder Fluids der absolute Wert in der Grössenordnung von 10 000 h liegen. Dieser Wert entspricht bei einer Betriebszeit 15 eines Lichtventilprojektors von 5 h/d einer Lebensdauer von 2000 d bzw. etwa 5 a. Es ist zu vermuten, dass derartige Werte bei bekannten Medien für Steuerschichten erreicht oder überschritten werden.

Unter dem Gesichtspunkt, dass bekannte Grundstoffe und/oder Zusatzstoffe, diese allerdings jeweils bezüglich einer speziellen Wirkung im Gebrauch z.B. auf die Viskosität, Oberflächenspannung oder Zersetzung und Vernetzung, auch für die vorliegende Erfindung geeignet erscheinen, sind zum 20 Stand der Technik noch beispielhaft zu erwähnen:

- DE-PS 1 720 869 (= GB-PS 1 190 825) bezüglich der Grundstoffe Polybenzylnaphthalin, Poly-Benzyltoluol, Polyphenylether (hingegen scheinen Silizium enthaltende Stoffe, besonders Silicone und Siloxane, wegen ihrer Neigung zur Gelbildung weniger gut geeignet zu sein), und bezüglich Polystyrol als weiterem Zusatzstoff;
- 25 – DE-PS 1 949 212 (= FR-OS 2 022 255) bezüglich Polybenzyl-Aromaten, unter anderen Oligophenylen-methylene (Polybenzyl-Toluol) als Grundstoff;
- US-PS 3 288 927 bezüglich der weiter oben schon erwähnten Grundstoffe (Polybenzyl-Toluol-Material);
- US-PS 3 317 664 bezüglich des Grundstoffs Polybenzylnaphthalin;
- 30 – US-PS 3 317 665 bezüglich der Grundstoffe Di-, Tri- und Tetra-Benzylphenylen.

Der Kreis der weltweit auf diesem speziellen Gebiet tätigen Wettbewerber ist klein. Deren etwa zwei Jahrzehnte zurückliegende Erfahrungen und Ergebnisse wurden von der Anmelderin/Patentinhaberin für neue Forschungs- und Entwicklungsaufgaben aufgegriffen, die sich mit grossflächiger Wiedergabe farbiger Fernsehbilder hoher Auflösung (HDTV = High Definition Television) befassen. Über Möglichkeiten der Lichtventil-Grossbildprojektion für HDTV ist z.B. in der Zeitschrift FREQUENZ, 37 (1983) 35 11/12, Seiten 300 bis 306, und über einen Lichtventilprojektor für HDTV mit einem Lichtstrom von 1600 lm bei 400 W Lampenleistung in derselben Zeitschrift, 39 (1985) 9, Seiten 257 bis 262 berichtet worden.

Danach ergibt sich als Zielsetzung für die vorliegende Erfindung, ein Fluid mit optischen und verbesserten, auf HDTV-Anforderungen ausgerichteten hydromechanischen, hydrodynamischen, elektrischen und weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen und dabei 40 allgemeiner anwendbare Massnahmen, d.h. besonders auch für bekannte Steuerschichtmedien bezüglich der Beständigkeit gegen Strahlenschädigungen vorzusehen. Weiterhin sollen z.B. auch Anwendungen in der Elektronenmikroskopie – das Fluid als Schutzschicht für organische Dünn schnitte –, zur Leitfähigkeitserhöhung von Polymeren – gegen elektrostatische Aufladungen – und sonstige erschlossen 45 werden können.

Die obengenannte Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist der im Patentanspruch 1 definierte Gegenstand. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei der Zusatzstoff – auch als Polybenzyl-Resorcin bezeichnet – mit seinen Eigenschaften und die sich aus der Wechselwirkung des Zusatzstoffes mit dem Grundstoff und gegebenenfalls anderen Zusatzstoffen ergebenden Eigenschaften, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird, die nachfolgend jedoch schon als solche genannt sein sollen, nämlich:

- Wirkung als Radikalfänger und Reaktionsinhibitor;
- hohe Reaktivität gegenüber Wasserstoff, d.h. hohes Wasserstoffbindungsvermögen;
- Tensidwirkung;
- 55 – erhöhte Wärme- und elektrische Leitfähigkeit;
- Verringerung der Oberflächenspannung;
- Ermöglichung des Einsatzes von Grundstoffen niedrigerer Viskosität.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den weiteren Patentansprüchen zu entnehmen. Diese beziehen sich auf Möglichkeiten, Eigenschaften derartiger Fluide, jeweils bei erhöhter Strahlungsresistenz, vorteilhaft zu beeinflussen.

Als Fluid für dünne dielektrische Schichten mit elektrostatisch verformbarer Oberfläche liegen die Vorzüge der Erfindung vor allem bei höheren Auflösungsgrenzen, d.h. bei feineren Gitterstrukturen für HDTV. Die Transmission von durchtretendem Licht steht mit anderen Funktionseinheiten eines Lichtventilprojektors, nämlich den Schlitzblenden am Eingang und Ausgang bezüglich deren Rasterabmessungen, in engem Zusammenhang. Weiterhin ist das zeitliche Verhalten des Fluids nach dem Aufbringen ei- 65

nes Ladungsbildes zur Erzeugung der Gitterstrukturen von erheblicher Bedeutung. Im Vergleich zur Leuchtstoffanregung in Kathodenstrahlröhren wird bei Lichtventilprojektoren zwar auch ein rascher Anstieg, jedoch ein verhältnismässig sehr langsames Abklingen gewünscht. Der Frequenzgang und die Zeitkonstanten hängen bei einer solchen Steuerschicht in komplizierter Weise von den Parametern ab, die dem Fluid insbesondere in hydrodynamischer und elektrischer Hinsicht eigen sind.

Ausschlaggebend bezüglich Zersetzungerscheinungen bei Ausführungsformen gemäss der Erfindung sind der strukturelle Aufbau, die Reaktivität und die chemischen Eigenschaften sowie deren gegenseitige Wirkungen beim Grundstoff und dem betreffenden Zusatzstoff.

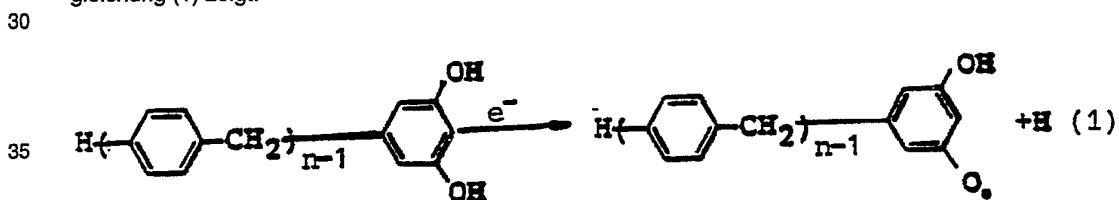
Mit den nachfolgenden Erläuterungen zu wichtigen Parametern derartiger Fluide wird ein Einblick in die komplizierten Zusammenhänge gegeben.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass energiereiche Strahlung auf jeden Fall eine Zersetzung der betreffenden Fluide zur Folge hat. Da bei Lichtventilprojektoren ein Elektronenstrahl zur Erzeugung der Beugungsgitter auf der Steuerschicht benötigt wird, ist also eine Zersetzung des Fluids nicht vermeidbar. Nur auf eine sinnvolle und zweckmässige Beherrschung derartiger Erscheinungen kann abgezielt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit gehört zu den massgeblichen Parametern. Diese wirkt sich unmittelbar auf die Flächenladungsdichte aus. Mittelbare Wirkungen ergeben sich bezüglich der Deformierbarkeit des Fluids, d.h. der Geschwindigkeit des Auf- und Abbaus der auf der Oberfläche dünner Fluidschichten auf elektrostatischer Verformung beruhenden Gitterstrukturen. Bei Ausführungsformen der Erfindung lässt sich die Leitfähigkeit des Fluids durch Beigabe des Zusatzstoffes gegenüber der Leitfähigkeit eines Grundstoffs um einen Faktor von bis zu etwa 10⁵ bei 20°C und von bis zu etwa 10⁴ bei 100°C erhöhen.

Auch die Wärmeleitfähigkeit des Fluids lässt sich durch Beigabe des Zusatzstoffs Oligo(phenylenmethylen)-resorcin zum Grundstoff erhöhen. Infolge eines dadurch schneller stattfindenden Wärmeaustauschs verringern sich lokale thermische Belastungen.

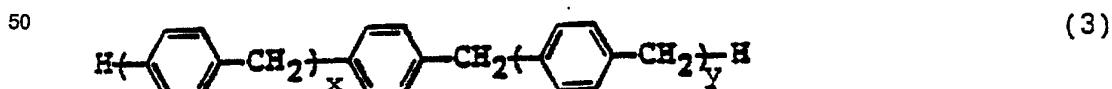
Bezüglich des strukturellen Aufbaus, der Reaktivität und der chemischen Eigenschaften ist die Wirkung des erfindungsgemässen Zusatzstoffes als Radikalfänger, Reaktionsinhibitor und Wasserstoff-Fänger von wesentlicher Bedeutung. Dieser Zusatzstoff bildet selbst leicht Radikale, wie die Reaktionsgleichung (1) zeigt:



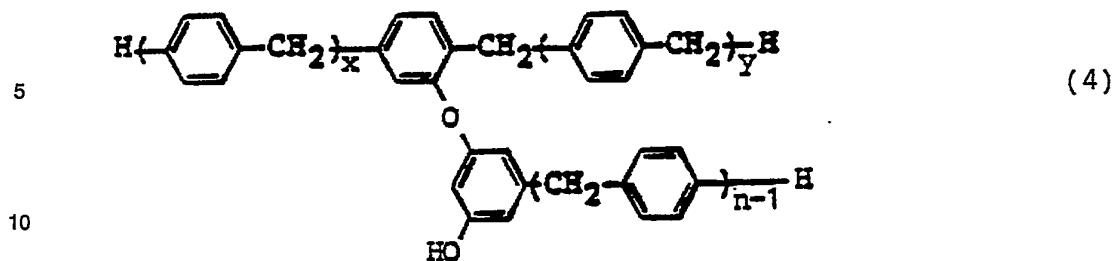
Dabei liegt n zwischen 3 und 12. Grössere Kettenlängen führen zu höherer Viskosität.
In Grundstoffen gemäss der allgemeinen Formel (2)

45 H(C₆H₄CH₂)_mR (2)

besonders bei einem Oligo(phenylenmethylen) gemäss der Formel (3)

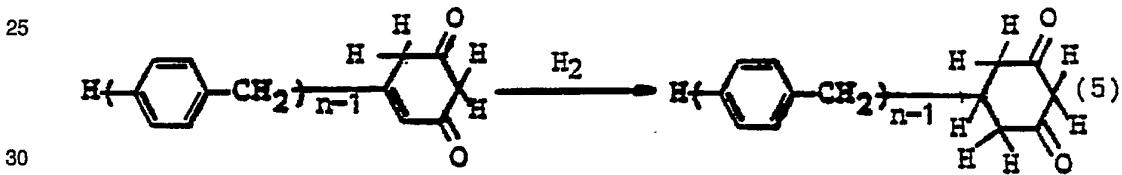


55 60 entstehen im Elektronenstrahl ebenfalls Radikale, d.h. bei einem C₆H₄-CH₂-Glied – in Formel (3) soll dieses Glied dasjenige sein, das sich zwischen den x- und y-Teilketten befindet – wird vom Phenylen C₆H₄ ein Wasserstoff H radikalisch abgespalten. An dieser Stelle findet eine Reaktion des Zusatzstoff-Radikals [vgl. (1)] mit dem Grundstoffradikal statt, so dass sich ein oligomerer Ether z.B. gemäss Formel (4) ergibt:



15 Besonders vorteilhaft ist, dass vermutlich die Reaktion, die zu einem Ether der Formel (4) führt, bevorzugt ist gegenüber Reaktionen zwischen Grundstoff-Radikalen. Damit ergibt sich ein definiertes Zersetzungprodukt, zumindest überwiegend, das die Eigenschaften des Fluids nicht signifikant nachteilig verändert. Jedenfalls treten unerwünschte Kettenverlängerungen, irreversible Vernetzungen und Bi-Radikale, die Fluoreneinheiten in der Kette entstehen lassen, stark in den Hintergrund.

20 Der erfindungsgemäße Zusatzstoff, der teilweise in tautomerer Keto-Form vorliegt, ist ausserdem ein hervorragender Wasserstoff-Fänger, d.h., er besitzt gegenüber Wasserstoff eine hohe Reaktivität, vgl. Formel (5):



35 - Keto-Form
des Zusatzstoffes -

- hydrierte Form
des Zusatzstoffes -

40 Das bedeutet, beim Elektronenbeschuss von Grundstoff- und Zusatzstoff-Molekülketten dort frei werdender Wasserstoff wird gemäss Formel (5) gebunden. Damit verringert sich die Gefahr eines Druckanstiegs im Hochvakuum eines Lichtventils, eine Ionengetterpumpe kann zumindest stark entlastet werden oder sogar entfallen, und die Lebensdauer der Elektronenkanone im Lichtventil erhöht sich.

45 Weiterhin und höchst bedeutend ist die Tensidwirkung des Zusatzstoffes. Die Moleküle mit Tensidwirkung reichern sich an den Ober- bzw. Grenzflächen an und führen dort zu einer Erniedrigung der Ober- bzw. Grenzflächenspannung. Beim erfindungsgemäßen Zusatzstoff weist der Teil mit der Resorcin-Endgruppe hohe Affinität zu Substanzen starker Polarität auf. Eine polare elektrisch leitfähige Fläche, z.B. aus transparentem Indiumzinnoxid (ITO), als Gegenelektrode für die elektrostatische Verformung der homogenen dünnen Fluidschicht, lässt sich damit, vor allem auch bei höheren Temperaturen besser beneten (kleinere Randwinkel), d.h., es wird die Gefahr des Aufreissens dünner Schichten verringert und somit die Ausbildung feinerer, für HDTV erforderlicher Gitterstrukturen mit ausreichender Deformationstiefe optimiert.

50 Der Zusatzstoff gemäss der Erfindung erlaubt den Einsatz von Grundstoffen mit geringerer Kettenlänge. Diese haben von vornherein eine gewünschte niedrige Viskosität, würden jedoch – ohne die Tensidwirkung des Zusatzstoffes – eine zu grosse Gefahr des Aufreissens der Schichtfilme mit sich bringen. Der Vorteil der geringeren Kettenlängen liegt darin, dass die gewünschte Viskosität bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht wird. Dadurch ergeben sich weitere Vorteile z.B. bezüglich des Dampfdruckes sowie niedrigerer Arbeitstemperaturen eines Lichtventils.

55 Aus den obenstehenden Erläuterungen lassen sich zusammenfassend die wesentlichen Parameter mit Zahlenwerten angeben, die für Ausführungsformen der Erfindung typisch sind:

60

65

Spezifischer Widerstand

5	ohne Zusatzstoff	10^{16} Ohm cm bei 20°C
		10^{13} Ohm cm bei 100°C
	mit Zusatzstoff, je nach Anteil	$10^{11} \dots 10^{16}$ Ohm cm bei 20°C $10^9 \dots 10^{13}$ Ohm bei 100°C

10

Oberflächenspannung

15	ohne Zusatzstoff	19 ... 20 mN/m bei 45 ... 70°C
	mit Zusatzstoff	15 ... 16 mN/m bei 45 ... 70°C
	Anteil ca. 6%	

20 Damit lassen sich Werte für die Grundladungsdichte von ca. 150 μ A/m² bzw. für eine Belastung mit einer Strahlstromdichte von mindestens 1 μ A/cm² und für die Viskosität in der Größenordnung von 1 Ns/m² erreichen. Der Dampfdruck ist extrem gering, Schichtdicken von 10 μ m sind problemlos beherrschbar.

25 Die Einstellbarkeit der vielfältigen Eigenschaften und Wirkungen in weiten Grenzen ermöglicht den Einsatz von Ausführungsformen der Erfindung für verschiedene Zwecke. Dabei müssen keineswegs immer alle Eigenschaften und Wirkungen von gleichrangiger Bedeutung sein. So spielt bei den bereits weiter oben schon beispielhaft erwähnten Anwendungen derartiger Fluide als Schutzschicht für organische Dünnsschnitte bei der Elektronenmikroskopie und zur Verhinderung bzw. Verminderung elektrostatischer Aufladungen von Polymeren die elektrische Leitfähigkeit die ausschlaggebende Rolle, für das erste dieser Beispiele daneben auch die Tensidwirkung. Bei einer Regulierung von Aushärtungsprozessen bei Photolacken gehören hingegen die chemischen Eigenschaften dieser Fluide zu den bedeutenden Kriterien. Schliesslich soll noch auf die – bisher noch nicht erwähnten – Fluoreszenz-/Szintillations-Erscheinungen bei Ausführungsformen der Erfindung hingewiesen werden, die für elektro-optische Umwandlungsprozesse bzw. für den Nachweis energiereicher Strahlung ausnutzbar sind.

Patentansprüche

35

1. Fluid, das aus einem organischen Grundstoff und mindestens einem organischen Zusatzstoff zusammengesetzt ist, sich als dünne dielektrische Schicht mit elektrostatisch verformbarer Oberfläche ausbilden lässt und eine erhöhte Beständigkeit gegen Strahlungsschädigungen aufweist, gekennzeichnet durch ein Oligo(phenylenmethylen)-resorcin der Formel $H(C_6H_4CH_2)_{n-1}C_6H_3(OH)_2$ mit n gleich oder grösser 3, als Zusatzstoff.
2. Fluid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Oligophenylenmethylen der Formel $H(C_6H_4CH_2)_mR$ mit m grösser oder gleich n und R = H oder Aryl, als Grundstoff.
3. Fluid nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch ein Oligophenylenmethylen mit R = H, also einer Methylengruppe, als Grundstoff.
4. Fluid nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch ein Oligo(phenylenmethylen) mit R = H und der Formel $H(C_6H_4CH_2)_x C_6H_4CH_2(C_6H_4CH_2)_yH$ mit x + y + 1 = n, als Grundstoff.
5. Fluid nach einem der Ansprüche 2 bis 4, gekennzeichnet durch oligomere Ether als weitere Zusatzstoffe.
6. Fluid nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt von etwa 6 Gew.-% des Zusatzstoffes im Grundstoff.
7. Fluid nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch Polystyrol als einem weiteren Zusatzstoff.
8. Fluid nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt des Polystyrols von weniger als 10 Gew.-% in der Mischung von Grund- und erstem Zusatzstoff.
9. Fluid nach Anspruch 7 oder 8, gekennzeichnet durch ein Polystyrol mit einer mittleren Molmasse zwischen 50 000 und 500 000 als dem weiteren Zusatzstoff.

60

65