

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C23C 14/32

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98115079.9

[43]公开日 1999年3月17日

[11]公开号 CN 1210901A

[22]申请日 98.6.25 [21]申请号 98115079.9

[30]优先权

[32]97.6.26 [33]US [31]050821

[32]98.3.9 [33]JP [31]036776

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 B·L·M·杨

S·M·加斯沃思

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨厚昌

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由电弧等离子体高速淀积法形成的保护层

[57]摘要

一种利用电弧等离子体淀积作用在玻璃、金属、和塑料基质上淀积粘附的氧化金属基保护层的方法。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种利用等离子体使氧化硅基耐磨涂层淀积在塑料基质上从而制备出耐磨物品的方法，该方法包括使等离子体气体通过电弧等离子体发生器，当等离子体射离等离子体发生器时，将氧和反应性气体喷射入
5 等离子体中，将含有等离子体的氧和反应气体射向位于真空室中的等离子体流轴线上的基质，这样便在等离子体与基质表面接触的范围内形成活性物质。

2. 一种利用等离子体淀积，在基质表面上淀积出粘附涂层的方法，该方法包括利用直流电弧等离子体发生器形成含氧等离子体，将反应气
10 体喷射入在等离子体发生器外面的等离子体中，利用从等离子体发生器延伸到真空室里的扩张型喷嘴式喷射器，将进入真空室里的等离子体射向位于真空室中的基质上，从而使由氧和反应气体产生的等离子体所形成的反应物质与基质表面接触一段充分的时间以形成粘附涂层。

3. 权利要求 2 的方法，其中粘附涂层是金属氧化物。

15 4. 权利要求 2 的方法，其中金属氧化物是硅、钛或锌的氧化物。

5. 权利要求 2 的方法，其中粘附涂层是氧化锌。

6. 权利要求 2 的方法，其中粘附涂层是二氧化钛。

7. 权利要求 2 的方法，其中反应气体是有机硅。

8. 权利要求 2 的方法，其中反应气体选自由硅烷、乙硅烷、或有机
20 硅化合物组成的有机硅氧烷族。

9. 权利要求 8 的方法，其中反应气体选自由四甲基乙硅醚、六甲基乙硅醚、四乙基原硅酸盐、六甲基乙硅烷、八甲基环四硅氧烷、和四甲基环四硅氧烷组成的族。

10. 权利要求 8 的方法，其中含硅的反应气体是八甲基环四硅氧
25 烷。

11. 权利要求 2 的方法，其中等离子体发生器是一种配备有至少一个电气绝缘板的级联电弧等离子体焰炬。

12. 权利要求 2 的方法，其中等离子体发生器是一个配备有多个电气绝缘板的级联电弧等离子体焰炬。

30 13. 权利要求 2 的方法，其中等离子体是壁式稳定等离子体。

14. 权利要求 2 的方法，其中粘附涂层是一种耐磨涂层，它是包括硅、氧、碳和氢的氧化硅基组合物。

15. 权利要求 2 的方法，其中粘附涂层是一种基本上由氧化锌、二氧化钛、或其混合物组成的紫外线辐射吸收涂层。

16. 权利要求 2 的方法，其中基质是玻璃。

17. 权利要求 2 的方法，其中基质是热塑性树脂。

5 18. 权利要求 2 的方法，其中基质是聚碳酸酯。

19. 权利要求 2 的方法，其中塑料基质的温度要保持低于塑料基质材料的玻璃转变温度。

10 20. 权利要求 1 的利用等离子体使二氧化硅基耐磨涂层淀积在塑料基质上从而制备出耐磨物品的方法，包括使等离子气体通过配备有至少一个阴极和至少一个阳极的电弧等离子发生器，或者在等离子体发生器中的阴极下游处，或者在阳极处，将氧和有机硅反应性气体喷射入等离子体中，使等离子体射向位于真空室中的基质，这样便在等离子体与基质表面接触时形成活性物质。

21. 权利要求 20 的方法，其中氧是在阳极附近注入的。

说明书

由电弧等离子体高速淀积法形成的保护层

5 本发明涉及在诸如玻璃、金属和塑料之类的各种基质上淀积保护层或薄膜。更具体而言，本发明涉及在塑料表面例如薄板、薄膜，和成形物品上粘附保护层。公开于此的本发明提供具有耐磨性和能保护塑料基质免受辐射损伤的各种涂层。术语保护层意指一层或多层淀积材料，它具有防磨损和防紫外线引起的性能下降，并能反射红外线辐射。

发明背景

10 薄膜在工业技术中的重要性已导致各种淀积方法的发展。

化学气相淀积法 (CVD) 是通过使含有该薄膜所要求组分的气体试剂的热激活和表面反应的办法，从而在基质表面上产生一层整体薄膜。热解反应物所需能量通过对基质加热的方法来提供。为了有一合理的反应速度，要将基质加热到相对高的温度，其范围约为 500° -
15 2000°F。这些温度使本方法不能用于热敏基质材料。

用等离子体增强的化学气相淀积法 (PECVD) 是通过向在淀积箱中形成等离子体的气体放电的方法来向反应物供应能量的。通常，基质被浸没在等离子体中。

20 在要求抛光和光学应用场合，聚碳酸酯常常是选用的工程材料，因为它有着高的冲击强度、低的密度、光学透明度、和良好的加工性能。可是，聚碳酸酯材料是软的，缺少玻璃状耐磨性，并对大约 300°F 以上的温度是敏感的。以前的工作已表明由用等离子体增强的化学气相淀积法 (PECVD) 形成的氧化硅涂层能改进聚碳酸酯的耐磨性，从而使其有资格用于需抛光的场合。可是先前采用硅烷和一氧化二氮作为前体的
25 PECVD 技术，具有的典型的淀积速度仅约为 0.05 微米/分钟，故它是缓慢的，所以不经济。为了获得由等离子体生成的耐磨聚合物涂层，在 PECVD 中随后采用了有机硅前体，但淀积速度并没有重大改进。

发明概述

30 已经研究出一种用于在聚碳酸酯 (PC) 上制备透明的耐候的保护涂层的等离子体电弧方法。这种涂层基本上是化学计算量的二氧化硅或含有少量碳和氢的氧化硅基的。此处使用的术语“氧化硅基”意指如下一种材料，这种材料包含硅的各种氧化物和少量的碳和氢，及由形成该

材料所用的有机硅化合物产生的有机废料。这种涂层能使聚碳酸酯产品具有玻璃状耐磨性。这种涂层在将氧和有机硅化合物诸如六甲基乙硅醚（HMDSO）喷射入由电弧等离子体焰炬产生的氩等离子体的条件下，以最高达每分钟约 20 微米的速度，在减压下定积起来。在实施本发明时，将被涂敷的表面设置在由等离子体产生的活性物质进入和通过沉积物时或本装置的涂敷箱时活性物质的运动轨迹上。

在定积耐磨涂层材料以前，可以用底层界面层涂料对聚碳酸酯基质表面进行预处理。此处所用的术语“基质”指的是一种诸如薄板或薄膜之类的结构，它起着基面作用或起着作为形成涂层的材料的支承物的作用，或者“基质”是一系列的涂层之一。一般而言，基质虽然可以是薄膜，但与涂层的厚度相比，它是相对地厚的。

本发明包括在诸如聚碳酸酯之类的塑料上生成氧化硅基保护层的高速定积方法，该保护层是耐候的、耐磨的、和耐辐射的。术语“高速”定积系指涂层以大于每分钟约 5 微米的速度定积。这类涂层在光学上必须是透明的和耐磨的。并可满足其它的诸如具有红外线或紫外线保护，和粘附性改进之类的功能要求。这种涂敷方法必须是在温度低于塑料基质或过渡功能层的热损伤阈值的条件下作业，上述热损伤阈值通常是玻璃的转变温度，而所谓的过渡功能层是诸如紫外线辐射吸收层，其中定积着上述涂层或多层涂层。对基质的作业最好是在低于玻璃转变温度至少 20°C 的温度下进行，例如，对于聚碳酸酯基质类作业温度约为 135°C。

现已研究出一种在塑料上涂敷耐磨涂层的等离子定积法，该方法采用由电弧等离子体焰炬产生的热膨胀氩等离子体，然后当等离子体由焰炬中排出时，将有机硅前体和氧喷射入等离子体中，以便在减压条件下在目标基质上定积出一层氧化硅基涂层。对预先涂有约 4 - 8 微米的硅氧烷硬涂层的聚碳酸酯薄膜（10mil 厚）和平板（0.125" 厚），用本发明的等离子体定积法涂敷以氧化硅基涂层而无需直接冷却该基质。能形成无微观裂缝的光学透明涂层且对基质无热损伤。氧化硅涂层极大地改进了复合物的耐磨性，这已经 Taber 耐磨试验得到证实。术语“复合物”系指其上涂有氧化硅基耐磨涂层的基质和任何其它可能存在的功能涂层。

一个配有 4mm 圆柱形筒的水冷式电弧发生器用来定积此处所述的

涂层。电弧发生器由一个铜质阳极和用至少一块电气绝缘金属板与其隔离的 3 个镀钽的钨针状阴极组成。在氩气流动的同时，将直流电压施加于电极上以产生等离子体。等离子体通过扩散型或锥形喷嘴式喷射器扩张进入保持于减压下的淀积箱中，箱内减压是利用真空泵造成的。不锈钢喷嘴式喷射器有二个或二个以上的喷淋式环状气体分配器用于将活性气体喷射入氩等离子体流中。喷嘴式喷射器被加热到一足够高的温度，例如约 200 °C，以避免活性气态有机硅例如 HMDSO 冷凝。基质借助于金属安装架被放置在射流轴线上，安装架位于距阳极约 15 ~ 70 公分的作业距离处。一个收缩式活门插在安装架的喷嘴之间，可用来调整基质在等离子体中的暴露时间。可通过采用异丙醇洗涤聚碳酸酯基质和涂有硅硬涂层的聚碳酸酯基质，然后在约 80 °C 下真空干燥以去除易挥发杂质的办法，为淀积涂层作好准备。

等离子体焰炬的筒或中心通道不必是圆柱形的。筒可以是锥形的。随其趋近焰炬的出口端而变宽。

在典型的淀积程序中，氩等离子体是利用插在等离子体发生源和基质之间的可手控或自动控制的挡板或活门来建立。然后将氧引入等离子体中以产生氧/氩等离子体。收起活门，使基质暴露在氧/氩等离子体中一短时间，达到约 30 秒，然后将有机硅试剂诸如 HMDSO 引入等离子体中用以产生氧化硅淀积层，整个时间约 3 ~ 30 秒。下面表 1 表明有关几种淀积条件下的淀积速度。一般而言。通过降低氩气流动，通过增加测出的离阳极的作业距离，和通过降低电弧的功率，就能减低基质上的热载荷。工况 G70 允许暴露 60 秒，对于 0.125" 厚的有着硅硬涂层表面层的聚碳酸酯平板不会造成热损伤，工况 G71 容许暴露 15 秒而对 10mil 厚的聚碳酸酯薄膜不会造成热损伤。

25

30

表 1 说明性的涂敷条件和淀积速度

	单位	G71	G70	G66	G67	G64	G59
基质		PC 薄膜	MR5*	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
氩气流速	ℓ/min	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	6.0
氧气流速	ℓ/min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
HMDSO 流速	ℓ/min	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
作业距离	cm	38	38	38	38	38	33
淀积室的压力	torr	0.24	0.28	0.33	0.41	0.55	0.59
电弧功率	Kw	4.19	4.38	4.53	4.71	5.00	4.95
淀积速度	μ/min	5	8	8	8	14	16

* 带有硅氧烷硬涂层的聚碳酸酯。

5 表 2 对按或未按此处公开的方法淀积的氧化硅基涂层的二种聚碳酸酯试件 (0.125"厚) 的耐磨性和无涂层的玻璃板的耐磨性作了比较。通过利用 Pacific Scientific 的 XL - 835 色度计测出试件在 Teledyne Taber 5150 研磨机 (二个 CS10F 轮子, 每个为 500g) 上进行若干个循环的研磨之前和之后它的光雾值。注意带有 1.3μm 氧化硅涂层的试件基本上具有玻璃状耐磨性。使用前在开路 (无固体试件) 下将色度计调零。10 零循环时 (在 Taber 研磨之前) 的负读数是校准程序中的人为现象。

表 2 有和没有 PECVD 氧化硅表面涂层的聚碳酸酯的耐磨性

试件	光雾, %				
	0	100	300	600	1000 循环
带有硅氧烷硬涂层的 PC	-0.6	2.3	5.7	12.1	16.2
带有 1.3μ 氧化硅等离子体涂层的 PC	-0.3	0.8	1.3	1.4	1.9
玻璃	-0.7	0.5	1.1	1.7	1.7

15 利用本发明的壁式稳定等离子体电弧系统能实现在例如聚碳酸酯一类的塑料树脂基质上, 快速淀积层次连续的或层次间断的透明涂层。利用氧和有机硅化合物作为试剂, 在减压条件下该涂层能以每分钟约 8 微米的速度淀积。涂层的层次是通过改变氧、有机硅试剂、或二者的进料速度来实现。这些层次渐变的涂层的特征在于, 从基本为界面材料的

组合物逐渐过渡到基本为耐磨材料的组合物。界面材料是一种位于基质表面和耐磨材料之间的材料。通常，界面材料具有能与基质和耐磨材料相容、并粘附于它们的化学和物理性质。这种涂层极大地改善了有涂层的聚碳酸酯复合物的耐磨性。

5 层次连续变化的涂层是通过在整个涂敷过程中连续改变进料速度的办法淀积而成。层次间断变化的涂层通过以分段方式改变流率的方法来实现的。已证实电弧等离子体能随试剂进料速度的这种变化而平稳地操作，且层次变化层和位于涂层上表面的耐磨层二者以累积方法来形成。每分钟约 8 微米为典型的淀积速度。在聚碳酸酯上的适当的层次变化层上淀积有 3 μ m 厚的耐磨层能获得好的耐磨性。

合适的含硅的试剂包括硅烷、乙硅烷、或有机硅化合物，例如四甲基乙硅醚（TMDSO）、六甲基乙硅醚（HMDSO）、四乙基原硅酸盐、六甲基乙硅烷、八甲基环四硅氧烷（D4）、和四甲基环四硅氧烷。氧化剂可以是氧或一氧化二氮。

15 在典型的淀积程序中，氩等离子体是利用插在基质和喷嘴式喷射器之间的活门来建立的。然后将氧引入到喷嘴式喷射器中以产生氧/氩等离子体。收起活门并使基质暴露在氧/氩等离子体中一短时间，然后在氧气喷射点的下游处引入含硅的试剂以便开始淀积过程，整个时间约为 3 ~ 60 秒。HMDSO 和氧二者的进料速度在淀积过程中都可以变化以改变涂层的性质。典型地，低的氧/HMDSO 比值用于涂层的层次变化部分，而高的氧/HMDSO 比值用于耐磨的顶层或最外层。

25 在表 3 中，对有或没有层次变化的涂敷聚碳酸酯试件（0.125"厚）的耐磨性作了比较。利用 Pacific Scientific 的 XL - 835 色度计，测出试件在 Teledyne Taber 5150 研磨机（二个 CS10F 轮子，每个 500g）按标明的循环次数进行研磨之前和之后它的光雾值。

表 3 在 Taber 耐磨性测定中聚碳酸酯上的涂层及其性能

编号	层次变化	流率(l/min) Ar/O ₂ /HMDSO	涂层厚度(μ)		初始光雾 (%)	600, 1000 次循环后的%光雾差	
			层次变化层	耐磨层			
G96	无	2/0.62/0.12	0	2	0.7	49	-
G115	间断变化	2/0.16-0.62/0.12	2	3	1.7	0	1.6



本发明提供了一种利用等离子体电弧淀积法以高淀积速度制备透明的氧化硅基涂层的方法。演示本方法时采用硅烷或有机硅化合物作为硅源，和氧或一氧化二氮作为氧化剂。实现过最高达约每分钟 30 微米的淀积速度。

5 本发明的这一实施方案是一种关于氧化硅高速淀积的方法。先前的工作已表明，利用用等离子体加强的化学气相淀积法（PECVD）能形成氧化硅涂层。如此制备的涂层表明具有良好的气封性能，使其可用于食品和医药的包装、能使聚碳酸酯和其它塑料增加耐磨性、具有良好的介电性能，使其适用于集成电路中的绝缘体、并具有良好的保护功能，
10 使其可用于防腐蚀场合。但是，现有技术 PECVD 方法是缓慢的，其典型的淀积速度约为每分钟 0.05 微米。非常重要是研究保护涂层的高速淀积方法，以改进涂层的经济性。

利用此处所述的壁式稳定等离子体电弧已开发出了以高速形成氧化硅涂层的方法，该方法包括在真空室中产生氩等离子体射流，将含硅
15 的前体和氧化剂注入等离子体射流中，然后使射流或射流残余物及其活性物质射到位于减压环境中的基质上。反应气体喷射入等离子体射流中的位置是在等离子体发生器以外的某一处，亦即是在射流已射离发生器之后。

在典型的淀积程序中，氩等离子体由插在基质和喷嘴式喷射器之间的
20 的活门来建立。然后引入氧或一氧化二氮于喷嘴式喷射器中以产生氧/氩等离子体。收起活门从而使基质暴露在氧/氩等离子体中一短时间（1 ~ 30 秒），然后在氧气流的下游处引入硅试剂，以开始氧化硅淀积。表 4 列出了涂敷条件和对应的淀积速度。涂层的主要组分是硅和氧，虽然在某些试件中也有少量的碳和氢存在。

25

30

表 4 涂敷条件和淀积速度

	单位	G39	G59	G241	G253
氩的流率	l/min	3.0	6.0	1.0	1.0
氧化剂		N ₂ O	O ₂	O ₂	O ₂
硅试剂		2 % SiH ₄ /Ar	HMDSO	TMDSO	D4
作业距离	cm	38	33	25.5	25.5
室内压力	torr	0.33	0.59	0.15	0.16
电弧电压	V	82.5	42.5	41.5	41.5
电弧电流	A	61.5	60.0	60.5	61.0
淀积速度	μm/min	1	16	12	24

5 本发明的快速淀积系统被设计成在高温和低温基质上，包括塑料，均能淀积薄膜状涂层。这系统由一个装有用产生等离子体的电弧焰炬的真空室，等离子体气体和反应气体喷射装置，一个用于化学试剂的喷射、激活和反应的喷嘴式喷射器，一个基质安装架和用来为真空室形成减压的泵站组成。

10 利用不同的硅烷或硅氧烷及氧或一氧化二氮，本方法能用来淀积氧化硅耐磨涂层。利用异丙醇钛和氧能淀积出二氧化钛涂层。利用二乙基二甲基锌和氧能淀积出氧化锌涂层。利用不同的碳氢化合物能淀积出金刚石状碳涂层。基质材料包括金属、玻璃、喷镀金属玻璃、和各种塑料。

15 通过用电弧等离子体淀积系统能淀积出不同的涂层。它们包括利用不同的硅氧烷和氧得到的耐磨涂层，利用硅烷和一氧化二氮得到的二氧化硅涂层，利用异丙醇钛和氧得到的二氧化钛涂层，和利用不同的碳氢化合物得到的金刚石状碳涂层。基质材料包括金属、玻璃、喷镀金属玻璃、和各种塑料例如带或不带硅氧烷硬涂层的聚碳酸酯。曾对以 30μm/min 的淀积速度形成的透明耐磨涂层，取其中心处 30cm × 30cm 大小的一块作了验证。这涂层极大地改进了聚碳酸酯的耐磨性。

20 曾使用过或配有圆柱形电弧通道或配有扩散形电弧通道的水冷式级联型电弧发生器。电弧发生器由铜质阳极和用 1 ~ 8 个电气绝缘的铜盘与其隔离的 3 个镀钽的钨针状阴极组成。在氩气流动的同时，将直流电压施加于电极上以产生等离子体。等离子体通过锥形喷嘴式喷射器扩张进入保持于减压下的室中，这样形成等离子体射流。喷嘴式喷射器配

备有几个环状喷淋式气体分配器，每个分配器上均匀地分布着 8 ~ 32 个孔，或者配备有几个环状缝式喷射器，它们用于将气体/气化物喷射入氩等离子体射流中，氧气喷射器位于硅氧烷喷射器的上游。喷嘴式喷射器被加热到大约 200 °C，以避免高沸点试剂，例如 HMDSO 和异丙醇钛冷凝。聚碳酸酯基质借助于温控铜质安装架，被支承在射流轴线上距阳极约 15 ~ 70 公分作业距离处。使用收缩式活门以调整基质暴露在等离子体中的时间。利用异丙醇对聚碳酸酯基质和带硅氧烷硬涂层的聚碳酸酯基质进行洗涤，接着在约 80 °C 下进行真空干燥，然后用于淀积。

如前所述，氩等离子体由插在基质和喷嘴式喷射器之间的活门来建立。将氧引入喷嘴式喷射器中以产生氧/氩等离子体。收起活门并使基质暴露在氧/氩等离子体中一短时间（0 ~ 30 秒），然后在氧气流的下游处引入诸如 HMDSO 或 D4 之类的硅氧烷，以便开始淀积，整个时间约为 3 ~ 30 秒。每分钟 10 ~ 30 微米的沉积速度是典型的淀积速度，同时对聚碳酸酯基质没有热损伤。已在厚达 10mil 的聚碳酸酯薄膜上进行了涂敷。这涂层极大地增加了聚碳酸酯的耐磨性，并且在 Taber 的研磨机上利用一对每个轮子的载荷为 500g 的 CS10F 轮子进行了 1000 次循环的研磨之后显示出光雾的增量约小于 2 %。

其它淀积涂层包括氧化锌、氧化钛、和金刚石状碳。氧化钛和氧化锌涂层作了紫外线滤光性能验证。金刚石状碳涂层显示出具有击穿强度 300 ~ 400V/μm 的介电性能。

聚碳酸酯表面上的透明的氧化钛涂层是利用等离子体电弧淀积法在低温条件下制备的。这种涂层是在将氧和异丙醇钛喷射入由级联电弧产生的氩等离子体中的同时，在减压条件下，以每分钟约 0.2 微米的速度典型地淀积而成。

透明的氧化钛涂层已被用在紫外线敏感塑料上用作紫外线滤光的光学透镜上，和在需抛光的场合用作堆积涂层中的组分用于红外线反射。这种涂层可通过金属有机化学气相淀积法（MOCVD），活性溅涂法，和用等离子体增强的化学气相淀积法（PECVD）来形成。MOCVD 要求把基质加热到大约 400 °C，因而只能应用于高温基质，例如玻璃。活性溅涂法或 PECVD 可在低温下工作，但淀积速度低，约为每分钟 0.01 ~ 0.05 微米。

本发明的方法提供在诸如玻璃、金属和塑料之类的基质上高速淀积

例如氧化钛和氧化锌之类的金属氧化膜。

氧化钛涂层是通过利用真空室中的氩等离子体射流，通过将有机钛试剂和氧喷射入等离子体射流中，并使射流射向位于减压环境中的质量的方法，以高的淀积速度和在低温条件下淀积而成的。制得了不带显微
5 裂缝的光学透明氧化钛涂层。验证了这种涂层的紫外线滤光性能。

曾使用过配置有先前所述的圆柱形筒的壁式稳定等离子电弧发生器。不锈钢喷嘴式喷射器有二个环状喷淋式气体分配器，每个分配器上有 8 ~ 16 个孔，用于将气体/气化物喷射入氩等离子体射流中。收缩式活门用来调整基质暴露在等离子体中的时间。氩等离子体由插在基质和
10 喷嘴式喷射器之间的活门来建立。将氧引入喷嘴式喷射器中以产生氧/氩等离子体。收起活门并使基质暴露在氧/氩等离子体中一短时间，通常高达约 30 秒，然后在氧气流的下游处引入异丙醇钛以便开始氧化钛淀积，整个时间为 1 ~ 2 分钟。虽然玻璃被用作基质，但基本上相同的涂敷条件能用于涂层在聚碳酸酯上的淀积而不会对塑料造成热损伤。在
15 一个实例中，曾以每分钟约 0.23 微米的淀积速度形成了约 0.5 μm 厚的氧化钛涂层。这种涂层是透明的。它的紫外线滤光性能曾利用紫外线可见光谱学证实过。这种涂层在温水浸渍试验中表明是化学稳定的。涂层浸没在 65 $^{\circ}\text{C}$ 水中 15 天后未观察到光雾增加。

利用二乙基锌和氧作为试剂已在玻璃、石英、和聚碳酸酯基质上淀
20 积出氧化锌涂层。对得到的涂层的紫外线滤光性能作了验证。

直径 0.7m 和 1m 长的圆柱形真空室被水平地定位。真空室的一端是一个 0.7m 的摆动开启式门，用于接近该室的内部。电弧发生器安装在
25 在该室外面此门的中央。并由电源和起动机提供电气保障。喷嘴式喷射器从该室的里部固定在电弧发生器上，用于气化和气体的输送和电气加热以保障喷嘴式喷射器工作用的各种通路贯穿该门。气化物管路和喷嘴式喷射器利用加热带使它们保持于约 150 $^{\circ}\text{C}$ ，以避免气化物冷凝。利用加压液体环流作温度控制的垂直铜质基质安装架安置在轮子上，从而可沿轨道移动以调整作业距离。钼质活门被安放在喷嘴式喷射器和基质
30 安装架之间。将活门安装在可移动（直线运动）的通路上以便插入和收起。在真空室的另一端是一个通向节流阀的 12" 的法兰和一个泵站，而泵站由背靠一台机械真空泵的二台串联罗茨鼓风机组成。

面积为 4 平方英寸厚为 1/8 英寸的聚碳酸酯板用作基质。采用的其

它基质包括玻璃片、硅片、聚碳酸酯板和薄膜、聚酰亚胺薄膜、铅板、碳素钢样片和环氧树脂涂复玻璃。基质的准备工作是首先去掉任何遮掩薄膜，用异丙醇洗涤基质二次，以去掉粘结剂的任何残余物，然后在 80 °C 下真空中烘干。接着从真空室中取出，并迅速将其安装在预热至 80 °C 或其它预设温度的基质安装架上。关上门，然后打开机械泵的粗阀门对真空室抽气。当达到部分真空（10 torr）时，打开闸阀，开动二台罗茨鼓风机以形成充分的抽气。

由于插上活门，电弧点燃时产生氩气流动。然后将氧引进喷嘴式喷射器以产生氧/氩等离子体。收起活门，并使基质暴露在氧/氩等离子体中一短时间，一般为 0 ~ 10 秒，作为预加工。之后，在氧喷射器的下游处喷射入硅试剂以开始淀积。淀积持续时间从几秒到几分钟，这取决于淀积速度和要求达到的涂层厚度，并以关断硅试剂而结束。利用氧/氩等离子体对该涂层进行一短时间的后处理，时间一般为 0 ~ 10 秒，然后熄灭电弧。在表 7 上列出了典型的涂敷条件和对应的淀积结果。

尤其优选的硅试剂是八甲基环四硅氧烷，与此处的 D4 等同。用这种前体制备的涂层在紫外线稳定性方面显示出惊人的改进。在加速自然老化试剂中，涂层在一些波长下低的吸收率与卓越的性能很有关系。在其它有机硅试剂例如 TMDSO 的情况下，在曝光 1000 小时后耐磨性通常会下降。参见下面的表 5 和表 6。

表 5 5μm 厚 D4 和 TMDSO 涂层的紫外线吸收率

波长 (nm)	D ₄ 涂层 G339	TMDSO 涂层 G168
300 (紫外线 B)	0.012	0.057
325	0.012	0.040
350 (紫外线 A)	0.007	0.031

G339 在 0.04 torr 下淀积而成； G168 在 0.21 torr 下淀积而成。

表 6 在 QUVB 之前和之后 D4 和 TMDSO 涂层的 Taber 耐磨性

涂层	厚度 (μ)	前体	淀积压力 (torr)	QUVB (小时)	每轮 500g, 在 1000 次循环后的光雾差
G265 - 6	1.3	TMDSO	0.11	0	3.7 %
G265 - 3	1.3	TMDSO	0.11	1,200	6.8 %
G297	2.0	D4	0.03	0	1.6 %
G310 - 1	1.9	D4	0.04	1,200	1.4 %

所有的涂层都是淀积在带有硅硬涂层表面的聚碳酸酯基质上的。

5 在其它实例 (G295, G296) 中, 省去了对试件进行的异丙醇洗涤和真空干燥, 淀积是在室温下进行的。可以看出涂层的淀积速度和耐磨性并无损失 (见上面 G297) 。

10 在淀积过程中进行着化学反应。可能的反应包括氧化作用和聚合作用。在等离子体中由于氧的存在促进了氧化反应。随着进料时氧与硅氧烷的比值的增加, 淀积成的涂层经 X 射线光电子光谱学测定, 表明氧含量增加而碳含量减少。超过某一氧对硅氧烷的比值, 得到的便是全部无机氧化物涂层。当氧与 HMDSO 的比值约为 5 : 1 时便产生基本上无碳的氧化硅涂层。

15 硅氧烷的聚合作用是一种竞争的化学反应, 它在没有氧的情况下可仅由硅氧烷形成透明的粘附涂层。在 PECVD 文献中还有许多资料证明等离子体促进硅氧烷的聚合作用。但是, 在有氧存在的情况下, 在形成氧化硅和消耗硅氧烷中, 氧化作用是主要反应。

20 一般认为化学反应发生在气相阶段, 但反应也可能在基质表面上继续进行。化学反应要求反应物相互接触。所以, 压力越高, 反应的概率越大。沿等离子体通道的压力从氩气进气口处的 200 torr 以上下降到真空室中的低至 0.03 torr, 此时主要的转变在电弧和喷嘴式喷射器中进行。所以, 反应的区域基本上是在喷嘴式喷射器中, 在硅氧烷喷射点的下游处。基质表面是发生物质接触的另一地段。

氩等离子体促使氧和硅氧烷的激活。电弧因其高的等离子体密度和电离效能而众所周知, 且电弧通常被看作是解决局部热力学平衡的热等离子体。

表 7 在带有硬涂层的聚碳酸酯上的典型耐磨涂层

产品编号	G95	G202	G265	G255	G297
装置					
电弧 ^a	8C(4mm)	8C(4mm)	3D(3,4,5mm)	3D(3,4,5mm)	1D(2-5mm)
喷嘴式喷射器 ^b	25°2 级	25°4"圆锥形	40°4"圆锥形	40°4"圆锥形	40°4"蛇形管
操作条件					
作业距离 ^c (cm)	38	25.5	23	25.5	25.5
基质温度(°C)	25	80	80	80	80
电弧电流(A)	61	60	61	60	60
电弧电压(V)	77	77	42	42	30
压力(torr)	0.17	0.16	0.11	0.14	0.03
使用的硅氧烷	HMDSO	TMDSO	TMDSO	D4	D4
流率(l/min)					
Ar/O ₂ 硅氧烷 ^d	2/0.62/0.12	1.5/0.8/0.18	1/0.4/0.14	1/0.8/(80 °C)	1.5/0.8/(80 °C)
结果					
淀积速度 ^e (μm/min)	8	12	8	21	14
涂层面积 (直径 cm)	<10	10	>40	>40	>40
厚度 ^e (μm)	1.4	2.0	1.3	1.8	2.0
涂层性能					
在 1000 次 Taber 循环(CS-10F)后 的Δ光雾	3.5	2.9	3.7	3.9	1.6
浸水(65 °C,10 天)	-	通过	通过	通过	通过
热循环	-	通过	通过	通过	通过

^a 8C (4mm)是一个配有 4mm 圆柱形电弧通道的 8 - 板式电弧。 3D (3, 4, 5mm)是一个配有在直径 3, 4 和 5mm 处逐段扩张形通道的 3 - 板式电弧。 1D (2 - 5mm)是一个配有从直径 2mm 扩张到 5mm 的扩张形电弧通道的 1 - 板式电弧。

^b 喷嘴式喷射器可以由一个配有 2 个喷淋式喷射环的主体, 一个带或带氧气缝式喷射器的阳极的连接器的阳极的连接, 以及一个朝基质方向扩张的延

伸段组成。25°-2级型喷嘴式喷射器是一种由一个从4mm扩张到11mm的阳极连接器，其后为一个直径为11mm的圆柱段，和扩张角为25°的主体形成的喷嘴式喷射器。25°-4"锥形喷嘴式喷射器是一种整个以总角度25°扩张的喷嘴式喷射器，其中阳极连接器带有氧气喷射器，而锥形延伸段长为4"。40°-4"锥形喷嘴式喷射器是一种整个以总角度40°扩张的喷嘴式喷射器，其中阳极连接器带有氧气喷射器，而锥形延伸段长为4"。40°-4"蛇形管式喷嘴式喷射器类似于40°-4"锥形喷嘴式喷射器，只是它的延伸段由于采用了从蛇形管上切下的4"长的一段而骤燃得更猛。

5

10

- ° 作业距离是阳极至基质的距离。
- d D4 流率未作测量，但采用保持液体温度恒定于80℃来控制。
- e 中心处直径10cm面积的平均值。