[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 16/517 (2006.01)
C23C 16/452 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802311.3

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347335C

[22] 申请日 2003.1.17 [21] 申请号 03802311.3

[30] 优先权

[32] 2002. 1.18 [33] NL [31] 1019781

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000037 2003.1.17

[87] 国际公布 WO2003/066933 英 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.16

[73] 专利权人 荷兰应用科学研究会(TNO)

地址 荷兰代尔夫特

共同专利权人 艾恩德霍芬技术大学

[72] 发明人 约安内斯·莱昂纳德·林登

格雷戈里·罗伯特·奥尔科特

爱德华·阿洛伊斯·热拉尔·阿梅尔

毛里蒂乌斯·科内利斯·玛丽亚·范德桑登

[56] 参考文献

FR2708624A1 1995.2.10

US5522343A 1996.6.4

WO0136703A1 2001.5.25

审查员 张 莉

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

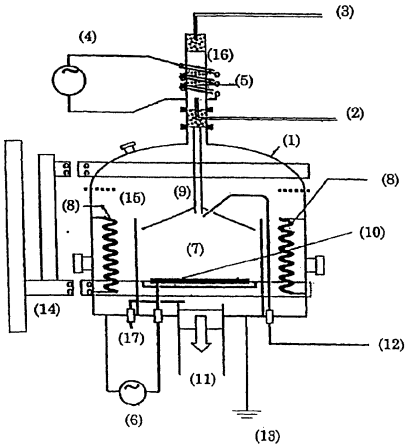
权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

无机/有机薄膜的沉积方法

[57] 摘要

本发明描述了一种向基底涂覆混合涂层的方法。 本发明的涂层是由无机成分和有机成分形成的。 因此，该涂层具有混合性能，尤其是硬度的优点结合了柔韧性。 本发明还描述了制备混合涂层的装置。



1. 一种向基底涂覆混合涂层的方法，该涂层包含无机和有机成分，所述无机成分包含纳米颗粒，这些成分的前体在一个或多个用于等离子体活化的化学气相沉积的等离子体源中被活化，其中在将活化的前体从用于形成涂层的化学气相沉积到基底上之前，将它们相互结合，其中所述无机成分在高电子密度高频等离子体中产生，并且其中所述高电子密度高频等离子体是脉冲的。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述有机和无机成分的前体在两个或多个用于等离子体活化的化学气相沉积的分立的等离子体源中被活化。

3. 根据权利要求2的方法，其中所述两种活化前体中的一种穿过等离子体，对另一种前体进行活化，然后使活化的前体相互结合。

4. 根据权利要求3的方法，其中活化的无机前体穿过等离子体，对有机前体进行活化。

5. 根据权利要求3的方法，其中活化的有机前体穿过等离子体，对无机前体进行活化。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述有机成分在低电子密度高频等离子体中产生。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述低电子密度高频等离子体是脉冲的。

8. 根据前述任一权利要求所述的方法，其中所述无机成分的前体含有金属-碳键、金属-氢键、金属-氮键、金属-卤素键和/或金属-氧键。

9. 根据权利要求7所述的方法，其中所述无机成分的前体包括有机金属化合物、金属有机化合物、金属烷氧化物、金属羧化物或金属-β－二酮化物。

10. 根据权利要求8或9所述的方法，其中所述金属包括铝、钛、锆、钼、铯、锡和/或铂。

11. 根据前述任一权利要求所述的方法，其中所述无机成分的前体含有硅-碳键、硅-氢键、硅-氮键、硅-卤素键和/或硅-氧键。

12. 根据权利要求11的方法，其中所述无机成分的前体包括有机硅化合物、硅烷氧化物、硅氧烷、硅烷、硅氮烷、硅羧化物或硅-β－二酮化物。

13. 根据前述任一权利要求所述的方法，其中所述有机成分的前体包括烷烃、炔烃、烯烃、芳烃和它们的取代衍生物，所述取代衍生物任选完全或部分地取代有（环）烷基、芳香基、芳烷基、烯丙基、甲氧基、卤素、羟基、氨基、硝基或氰基。

14. 根据权利要求1－12任一所述的方法，其中所述有机成分的前体包括短链烷烃、丙烯酸酯、苯乙烯或碳-氟化合物。

15. 根据权利要求1－12任一所述的方法，其中所述有机成分的前体包括有机硅化合物、有机金属化合物、金属有机化合物或对苯二亚甲基化合物，和/或由它们衍生出来的任选官能化的化合物。

16. 根据前述任一权利要求所述的方法，其中所述分立的等离子体源设置在压力保持在0.01和1000mbar之间的反应器中。

17. 根据前述任一权利要求所述的方法，其中所述分立的等离子体源设置在压力保持在0.1和50mbar之间的反应器中。

18. 根据前述任一权利要求所述的方法，其中通过使前体材料、氩气和任选的氧气的混合物放电来形成所述等离子体。

19. 根据权利要求6－18任一项所述的方法，其中还将来自所述高电子密度等离子体的蒸气供入所述低电子密度等离子体。

20. 根据权利要求6－18任一所述的方法，其中还将来自所述低电子密度等离子体的蒸气供入所述高电子密度等离子体。

21. 由权利要求1－20任一项所述的方法得到的混合涂层。

22. 包含权利要求21的混合涂层的产品。

23. 一种通过等离子体活化的化学气相沉积在基底上涂覆无机和有机成分的混合涂层的装置，该装置包括配置有基底载体的反应器空间，和至少两个用于形成所述无机和有机成分的分立的等离子体源，其中所述分立的等离子体源被布置在加工方向上，以便在沉积到基

底上之前使两种活化前体相互结合，其中一个所述等离子体源是用于产生高电子密度高频等离子体的等离子体源，另一个等离子体源是用于产生低电子密度高频等离子体的等离子体源，并且其中所述等离子体源是脉冲的。

24. 根据权利要求23的装置，其中所述分立的等离子体源被布置在加工方向上，以便在沉积在基底上之前，使两种活化前体中的一种穿过等离子体，对另一种前体进行活化。

25. 根据权利要求23或24所述的装置，其中一个所述等离子体源位于所述反应器空间内。

26. 根据权利要求23－25任一所述的装置，其中一个所述等离子体源形成直接等离子体。

27. 根据权利要求24－26任一所述的装置，其还包括气相传输装置。

无机/有机薄膜的沉积方法

本发明涉及混合涂层的制备方法及其制造装置。

由无机和有机成分组成的混合材料在材料技术中得到了非常重要的发展。这些材料结合了无机和陶瓷材料的优点（例如机械强度高、耐磨性和抗刮性好）以及有机材料的优点（例如柔韧性好且抗冲击性好）。无机和有机成分通过彼此在分子水平上的化学结合形成了混合材料。它们可以构成通过化学共价键相互结合的交织网络，其中均匀分布有纳米颗粒（例如硅、铝、锆、铯、钼或钛的氧化物和/或氮化物和/或碳化物的纳米颗粒），这些纳米颗粒可以共价键合也可以不共价键合。

由混合材料制备的涂层具有多种用途。这些材料可以以图案的形式涂覆，也可以以完全覆盖的形式涂覆。由于兼具柔韧性和硬度，这些材料适合用作塑料涂层，特别是用于眼科业的塑料。由于具有低渗透性（对氧气和水），所述混合材料可用作优异的食品包装隔离层，而且由于具有有机网络，所述混合材料可用于制造浴室或厨房用具的防粘层。

现在，通过湿化学技术制备混合涂层，通过浸涂、喷涂、流涂或旋涂，将其涂覆在目标制品（基底）上。但是，制备混合涂层的方法需要多个加工步骤，固化时间长，延长了的保存步骤，并且需要使用大量的溶剂。

在使用现有技术的CVD（化学气相沉积）时，在受控条件下难以将所需组成的混合材料作为涂层沉积在基底上。化学气相中各无机和有机组分的活化需要完全不同的条件。所以很难得到两种组分的整合网络。

本发明的一个目的是提供一种克服了现有技术缺点的涂覆混合涂层的方法。

本发明的另一个目的是提供具有改进的抗刮性的混合涂层。

令人惊奇的是，与现有技术的湿法化学涂覆方法相比，发现利用混合材料的等离子体活化的化学气相沉积方法取得了改进，其中纳米颗粒被截留在涂层中。无机和有机组分组成的混合涂层具有提高的耐磨性，这样的混合涂层特别是可以通过用化学气相沉积或两种单独等离子体的CVD方法来制造。

本发明涉及向基底涂覆混合涂层的方法，该涂层包含无机和有机组分，所述无机组分包含纳米颗粒，其中这些组分的前体在一个或多个用于等离子体活化的化学气相沉积的等离子体源中被活化，在将活化的前体从用于形成涂层的化学气相沉积到基底上之前，将它们相互结合。

本发明还涉及向基底涂覆混合涂层的方法，该涂层包含无机和有机组分，所述无机组分包含纳米颗粒，其中这些组分的前体在两个或多个用于等离子体活化的化学气相沉积的单独等离子体源中被活化，其中两种活化前体中的一种穿过等离子体，对另一种前体进行活化，然后在将活化的前体从用于形成涂层的化学气相沉积到基底上之前，将它们相互结合。

而且，本发明涉及由本发明方法得到的混合涂层，和包含该混合涂层的产品。

本发明还涉及一种通过等离子体活化的化学气相沉积将无机和有机组分的混合涂层涂覆到基底上的装置，该装置包含配置有基底载体的反应器空间，至少两个用于形成无机和有机组分的分立的等离子体源，所述分立的等离子体源被置于加工方向上，以便在沉积到基底上之前使两种活化前体相互结合。

本发明还涉及一种通过等离子体活化的化学气相沉积将无机和

有机组分的混合涂层涂覆到基底上的装置，所述无机组分包含纳米颗粒，该装置包括配置有基底载体的反应器空间，至少两个单独的用于形成无机和有机组分的等离子体源，所述分立的等离子体源被置于加工方向上，以便在沉积在基底上之前，使两种活化前体中的一种穿过等离子体，对另一种前体进行活化。

本发明形成的涂层是无机成分和有机成分的整合网络。所以所述涂层具有兼具硬度和高柔韧性的混合特性。

采用本发明方法制备的混合涂层构成纳米颗粒（如氧化硅、金属氧化物、碳化硅、金属碳化物、氮化硅和/或金属氮化物或其组合的纳米颗粒）均匀分布于其中的交织网络，这些纳米颗粒可以共价键合也可以不共价键合。所述纳米颗粒的直径优选小于450nm，更优选直径小于100nm。

本发明混合材料可以由各种各样的无机和有机组分构成，这些成分在分子水平彼此化学键接。因此，本发明的混合涂层可以含有已被有机残基改性的无机（例如玻璃状的）网络。该结构有时指的是Ormocer。本发明混合涂层具有所谓的Ormocer结构，其中包含基于金属氧化物、金属碳化物和/或金属氮化物或氧化硅、碳化硅和/或氮化硅的有机改性基质。根据本发明等离子体活化沉积的特征，可以采用任何形式的有机残基，其中碳、硅和任选的氧原子或碳、金属和任选的氧原子彼此结合。

可以选择任何金属。优选所用金属选自铝、镉、铈、铬、钴、金、铜、镧、铅、锰、钼、镍、铌、钯、铂、锡、钛、钒、钨、铁、银、锌、锆、碱金属和碱土金属。更优选所用金属是Al、Mo、Ti、Zr、Cs、Pt或Sn。

由本发明方法得到的另一种涂层包含结合在一起形成连续或不连续基质的有机聚合物，其中还含有非常小的金属或硅氧化物的无机颗粒（纳米颗粒）或无机网络结构。该涂层结构有时称作Ceramer。

由本发明方法得到的另一涂层含有金属基质，其包含非常小的金属或硅氧化物的无机颗粒（纳米颗粒）或无机网络结构。

由本发明方法得到的任一涂层都包含基于Ormocer结构的带有有机残基的无机网络结构，其中还存在非常小的金属或硅氧化物无机颗粒，这些纳米颗粒可以化学键接也可以不化学键接。该结构有时称作Nanomer。

本发明混合涂层的不同组成或成分优选在前体活化过程中由前体分子形成。活化过程中，前体分子被离解。前体的离解可以通过热离解、激光离解或本领域已知的其他合适方法进行。特别优选用等离子体活化前体分子的方法。根据本发明，极其优选在单独的等离子体中进行无机和有机前体的活化。

对于无机成分的形成，在许多情况中使用金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、氧化硅、氮化硅或碳化硅的前体。由于在等离子体中发生了强离解活化，作为无机成分的前体可以选自包含直接金属-碳键、金属-氢键、金属-氮键、金属-卤素键或金属-氧键的化合物，例如有机金属或金属有机化合物、金属烷氧化物、金属卤化物、金属羧化物或金属-β－二酮化物（diketonate）。作为无机成分的前体还可以使用含有直接硅-碳键、硅-氢键、硅-氮键、硅-卤素键、或硅-氧键的化合物，例如有机硅化合物、硅烷氧化物、硅卤化物、硅氧烷、硅烷、硅氮烷、硅羧化物或硅-β－二酮化物。

如果选择使用有机金属化合物，则可以选择任何金属。优选所用金属选自铝、镉、铈、铬、钴、金、铜、镧、铅、锰、钼、镍、铌、钯、铂、锡、钛、钒、钨、铁、银、锌、锆、碱金属和碱土金属。优选金属化合物选自金属烷氧化物、羧化物或－β－二酮化物。更优选有机金属化合物是金属烷氧化物、羧化物或－β－二酮化物，其中金属是Al、Mo、Ti、Zr、Cs、Pt或Sn。

对于纳米颗粒的形成，优选部分无机成分以纳米颗粒的形式沉积

。在形成这些纳米颗粒时，首先通过将无机前体（例如金属或硅的烷氧化物）基本上完全离解，然后将活化分子凝结成晶体纳米颗粒。在混合涂层中，纳米颗粒一旦被截留和共价键合（或未共价键合），纳米颗粒便会赋予混合涂层非常高的抗刮性。优选在本发明的一个实施方式中，形成的纳米颗粒的直径在1和200nm之间。更优选，纳米颗粒的直径在1和50nm之间。

当在等离子体中加入有机分子时，单体通过非弹性碰撞从等离子体吸取能量并被活化，离解成活化的较小分子。活化的单体彼此结合，因此形成了较大的分子，最后产生了聚合物。由于等离子体能够裂解大部分有机化合物，所以可以使用任何有机单体来沉积等离子体聚合物。在大多数情况下，等离子体聚合物是高度支化和交联的，而且在多数情况下它们是不易溶解的且粘附在固体表面上。等离子体聚合物的化学和物理性能视使用的前体（大部分前体以气体或蒸汽的形式加入到等离子体中）、放电类型（例如直流电、射频波或微波）和加入的能源而定。

作为有机成分的前体，可以使用各种有机化合物。事实上，基本上所有能够想象到的有机物质在有机等离子体中都可以作为前体被活化，由其形成的成分可以应用于本发明的涂层中。

作为有机成分的前体，通常可以使用烷烃、炔烃、烯烃、芳烃和它们的取代衍生物，这些取代衍生物任选完全或部分地取代有(环)烷基、芳香基、芳烷基、烯丙基、甲氧基、卤素、羟基、氨基、硝基、氰基、环氧基、环氧丙氧基、(甲基)丙烯酸酯基。优选将短链烷烃（C_{1-6}）、丙烯酸酯、苯乙烯或碳-氟化合物（CF_4、C_2F_4、C_2F_6和C_4F_{10}）用作有机前体。

在本说明书中，术语烷烃指的是含有1－10个碳原子，优选含有1－8个碳原子的支化或未支化的脂肪烃，其通式是C_nH_{2n+2}，例如乙烷、甲烷、丙烷和戊烷。

术语烯烃指的是含有1－10个碳原子，优选含有1－8个碳原子并含有一个碳-碳双键的支化或未支化的脂肪烃，其通式为C_nH_{2n}。也可以指包括含多于一个的碳-碳双键的支化或未支化的脂肪烃，例如链二烯、三烯烃等。

术语炔烃指的是含有1－10个碳原子，优选含有1－8个碳原子且含有碳-碳三键的支化或未支化的脂肪烃，其通式为C_nH_{2n-2}。也可以指包括含多于一个的碳-碳三键的支化或未支化的脂肪烃，例如链二炔、链三炔等。

在本说明书中，术语烷基指的是通过从烷烃的一个碳原子上脱去氢原子而得到的一价基团，所述烷基是含有1－10个碳原子，优选含有1－8个碳原子的直链或支链基团。术语（环）烷基指的是烷基或环烷基。后者还包含饱和或部分饱和的单环、双环或三环烷基，其中每一环状基团都含有3－8个碳原子。该基团的例子包括：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环戊基、环戊烯基、环己烯基、环己基、茂基和环辛二烯基（cycloctadienyl）。

术语芳香基指的是芳烃和其取代衍生物，例如苯、萘、甲苯，其也可以包含杂环芳香结构，例如噻吩和吡啶。芳烃指的是单环和多环芳烃。术语芳香基指的是从芳烃的环碳原子上脱去氢原子得到的芳环系或杂芳环系，例如任选取代有烷基、甲氧基、卤素、羟基、氨基、硝基或氰基的苯基、萘基或蒽基。

术语芳烷基指的是上述的烷基的一个氢原子被上述的芳基取代。烯丙基指的是丙烯基$(CH_2)_2CH$。卤素指的是氟、溴、碘或氯。

有机硅化合物（例如末端带三甲基甲硅烷氧基、羟基或氢化物基团的聚二甲基硅氧烷（PDMS），六甲基二硅氮烷（HMDSN），六甲基二硅氧烷（HMDSO），1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷（DVS），乙烯基戊甲基二硅氧烷（VPMDSO），1,1,3,3－四甲基二硅氧烷（TMDSO

），1,3,5,7－四甲基环四硅烷（TMTSO），2,4,6,8－四乙烯基－2,4,6,8－四甲基环四硅氧烷（TVTMTSO），二乙酸基－二－叔丁氧基硅烷（DADBS），三乙氧基硅烷（TRIES），甲基三甲氧基硅烷（MTS），1,2－二（三甲基甲硅氧基）乙烷（TMSE），四甲氧基硅烷（TMOS），四乙氧基硅烷（TEOS），八甲基三硅氧烷（OMCTS）或三丙基硅烷（TPS））、有机金属化合物和金属有机化合物非常适用于本发明的实施方式，作为有机和无机成分的前体。

聚（对苯二亚甲基）或聚对亚苯基二甲基，以及二聚物（例如二-对苯二亚甲基），或单体（如对苯二甲基）及由它们制得或衍生出的任选官能化的化合物，均可有益地用作本发明的有机成分前体。

“任选官能化”指的是化合物可以被化学衍生（derivatized），因此加入到涂层时，它们可以赋予涂层功能化特性（例如生物相容性、疏水性、抗反射性或抗粘附性）。例如当原料化合物已被氟或氯卤化时，这可以通过使用卤素官能化衍生物来实现。用作有机成分前体的官能化化合物的例子是PPXC([-CH_2-C_6H_3Cl-CH_2-]$_2$作为二聚物)和AF-4(CF_3-C_6H_4-CF_3)。

可以通过改变无机前体/有机前体的比例，来制得柔韧性更大或更小的材料。

本发明中，等离子体指的是气相或蒸气组合物，其组分在等离子体源产生的电能的作用下发生（气体）放电。实施放电的空间受到电场的限制，该电场是由电源和物理间隔（如果有的话，如玻璃管）来形成，这个放电的空间就被称作等离子体源。

广义上，本发明的等离子体源指的是用于放电和活化各组分的气相或蒸气组合物的电源、产生电场的电极以及该电场所限制的空间，和任何物理间隔。如果在本说明书中适用于等离子体的性能或实施例也适用于等离子体源，反之亦然。

本发明带Nanomer结构的涂层非常适合利用单个的等离子体源

得到。

但本发明中优选使用至少两个不同性能的等离子体源。因此优选不但使用高电子密度等离子体源，还使用低电子密度等离子体源。本发明也可以使用两个或多个相同类型的等离子体源。

高电子密度等离子体源的电子密度通常在5×10^{16} －5×10^{19}电子/m^3。该等离子体源的例子是ICP(电感耦合等离子体)等离子体源或ECR(电子回旋加速器谐振源)。低电子密度等离子体源的电子密度通常在5×10^{10} －5×10^{16}电子/m^3。低电子密度等离子体源的例子是CCP(电容耦合等离子体)等离子体源或DC(直流电)等离子体源。

为此目的，电子密度可以用已知方法测定，例如朗缪尔探针法，微波或激光干涉量度分析法或Thomson 散射。

本说明书中的等离子体组合物指的是为了得到等离子体而加入到由等离子体源产生的电场中的气相或蒸气组合物，不管该组合物是否已发生放电。

本发明制备混合涂层的装置的一般实施方式包括一个反应器空间，其中在基底上发生化学气相沉积，该空间由反应器限定。所述反应器空间内配有基底载体。该装置还包括至少两个用于活化无机和有机前体组分的分立的等离子体源。

可以根据所制备的本发明的混合涂层的不同，来选择各种优选装置。图1所示是一个优选实例。其中显示了在顶部配置有封闭玻璃管（16）的反应器（1），开口通道（9）布置在反应器空间（15）和玻璃管（16）所限定的空间之间。

围绕着玻璃管（16）布置有电线圈，线圈与第一电源相连。该等离子体源（4）还布置有第一前体进口（2）和第二前体进口（3），通过进口（3）可以供应无机组分前体、氩气和任选的氧气。

在反应器空间（15）中，利用第二等离子体源（6），通过设置电极（1，10）安置等离子体，其中的一个电极（10）同时还被用作基

底载体（10）。该等离子体源还配置有其本身的前体进口（12）。

通过悬挂装置（14）整个设备可以是悬空的，并配有接地装置（13）。如果需要，可以加热元件（8）将反应器的温度升高。接通第一电源，可在高电子密度等离子体源（4）中产生用于活化无机组分前体的等离子体（5）。接通第二电源，可在低电子密度等离子体源（6）中产生用于活化有机组分前体的等离子体（7）。通过经前体进口（2）和/或（3）输入气体，并同时经出口（11）提取化学蒸气，将高电子密度等离子体源（5）中的等离子体移向反应器空间（15），在这里它被直接截留在低电子密度等离子体（7）中。在这里高电子密度等离子体可以进一步发生反应，因此可以向无机成分中输入额外的能量。从而用有机和无机成分的组合物覆盖固定在载体（10）上的基底，再输入能量以使涂层变得更密实。一定比例的无机成分会凝结成非常小的颗粒并如此沉积。

但是上述实施方式只是多种可能的实施方式中的一种，本发明的范围并不限于此。显然本领域的技术人员可以容易地给出上述装置的变体。因此，高电子密度等离子体和低电子密度等离子体是可拆分的。对电源的设计、电源的布置方式及电荷载体相互耦合的方式和等离子体与基底载体之间的距离没有特别的限制，这些都是可调的。通过优选法可以确定得到所需材料性能的合适构造。

优选所用的耦合等离子体是高频等离子体。在此，对于等离子体的感应放电，0.01MHz至10GHz的频率是非常合适的。更优选使用1至50MHz的频率。

等离子体可以紧靠基底或与基底相隔一段距离。基底直接布置在低电子密度等离子体源（6）的两个电极（1,10）之间或布置在高电子密度等离子体源（4）的电场中，其中包含所谓的直接等离子体（direct plasma），由于暴露在高能颗粒的作用下，基底上产生了较高的热负荷。虽然并非所有的基底均适用于高热负荷，本发明中仍然优选

使用直接等离子体。

优选在本发明的装置中，至少一个等离子体源与基底保持一定的距离。由此发现这样的“远程”等离子体特别适用于本发明。

为将在远程等离子体中活化的颗粒传到基底，本发明的装置实际上配置有气相传输装置。该装置可以包括“被动”传输装置例如重力传输装置，此时要求远程等离子体、基底和重力场排布在一条线上。本发明的装置还可包括用于传输气相的主动传输装置。该主动传输体系可由加工方向上的压力梯度或活性空气、蒸气或气流构成。此处的“加工方向”是等离子体活化颗粒到达基底并沉积其上之前所必须经过的路径的方向。

向该装置中加入超压的空气、蒸气或气体可以产生活性空气或气流。为此，可以使用载气（例如N_2、氩气或其它任何适当的非反应性气体），或包含在活化反应中的气体（如氧气）。

另外，通过从装置中提取空气、蒸气或气体也可以产生活性空气、蒸气或气流。本发明的方法和装置中，获得压力梯度或活性空气、蒸气或气流的方式并不是很重要。优选，通过向该装置中输入超压气体，同时从该装置中提取蒸气来实现气相的传输，因此在该装置中产生了低于大气压的压力。这还促进了等离子体的稳定放电。发现0.01-1000mbar之间的压力适用于本发明的实施方式。装置中的压力在0.1-50mbar之间时获得了良好的效果。

本发明使用等离子体的目的在于由前体分子形成可沉积在基底上的反应性中间体。根据施加到等离子体源上的能量，前体将被活化成具有反应活性的离解中间体。通过选择等离子体源的能量水平来设定离解度。本发明例子中使用的等离子体的适当功率通常在10和2500瓦特之间，电压在0.001和5000伏特之间变化。

优选等离子体是脉冲的，从而将等离子体中截留的颗粒释放出来，并沉积在待涂覆的基底上。优选所用的脉冲频率是1－100Hz。更优

选，使用约25Hz的脉冲（占空度在5－10%之间）。

本发明等离子体组合物的前体浓度通常为1和25vol.%之间。任选，等离子体中加入的氧气的浓度为约80%。

除前体分子外，等离子体组合物还包含余量的非反应性载气，例如N_2或惰性气体（例如氩气、氦气、氖气、氪气、氡气和/或氙气）或这些气体的混合。等离子体的容积优选用氩气补齐。优选通过使氧气、前体分子和氩气的混合物在等离子体源中放电，来形成无机前体的等离子体。由此发生的反应使得前体分子离解或活化。

离开等离子体时，活化的中间体优选基本上朝着基底移动，它们可以沉积在基底上，如果可能也可以基本上聚合/凝结。本发明的优点在于：可以根据所需的规格或用途，采用所述方法来调节混合涂层的组成和性能。

可以完全控制无机与有机成分的比例、本方法制备的混合涂层的密度以及纳米颗粒的数量。从而可以赋予材料多种不同的特定性能。而且，可以在各种等离子体中加入添加剂，从而赋予本发明的涂层以特定性能。本发明的涂层可以具有如下性能：

－在等离子体中使用或加入卤化物可以实现防污作用，卤化物可以降低最终涂层的表面能。

－涂层中加入氧化硅或金属氧化物的纳米颗粒可以实现高度的耐磨性。

－沉积尽可能多的无机材料可以实现增强的隔离作用。而且，也可以交替叠加有机和无机层，以此来增强隔离作用。

－利用特定的层厚度或气相沉积颜料可以变化涂层的色彩。

－如果需要的话，通过选择等离子体参数可以任意地调节涂层的结构或孔隙率，从而在基底上产生更大或更小程度的偏压。而且，也可以从DC（直流电）等离子体源开始。

－通过分别使用碳-氟化合物和将氢气形式的额外的氢原子加入

等离子体中，可以改变涂层的疏水性和亲水性。可以实现如光学材料（眼镜玻璃、透镜）的较不容易起雾。

只要活化的中间体能够粘附到基底上，任何的基底都可以用本发明的涂层来包覆。涂覆本发明涂层的合适基底是塑料基底，包括取代玻璃的塑料（glass-replacing plastic）。可以使用取代玻璃的塑料来取代眼镜玻璃，用于太阳能电池中和作为透镜和汽车车前灯玻璃的材料。而且，也可以用本发明的涂层包覆由金属、玻璃、陶瓷、纸、或纺织品制成的基底。

本发明的涂层还适用作隔离涂层，例如将它应用于半导体工业中的P-LEDs（聚合发光二极管），食品业的包装材料（例如改进的PET瓶或松脆物包装袋）。事实上，本发明的涂层和制备方法适用于所有需要具有较高耐磨性或抗刮性材料的用途。

通过变化气相沉积时间（基底暴露于化学气相的时间）可以调节涂层厚度。较长的气相沉积时间可以得到较厚的涂层。任选地，可以通过在等离子体中加入更多能量或增加经过装置的气体或蒸气流，来提高不同活化成分的沉积速度。

任选对基底进行清洁或其它处理，以改进活化中间体以及整个涂层的粘附性。这样的处理方法是本领域已知的，包括如用HF、NH_4OH或H_2SO_4处理，或根据借助于等离子体处理的已知方法。

实施例1

混合涂层的CVD方法

利用图1所示的装置，在塑料基底上制备混合涂层，如PC（聚碳酸酯）或ABS(丙烯腈丁二烯苯乙烯)。使用四乙氧基硅作为无机成分的前体。活化该成分的高电子密度等离子体的构成为：4%的前体、40%的氧气、余量的氩气，总流量为0.5SLM(标准升/分钟)。

作为有机成分的前体，分别使用 1,2-二(三甲基甲硅氧基)乙烷（TMSE），四乙氧基硅烷（TEOS）和三正丙基硅烷（TPS）。活化该成分的低电子密度等离子体的构成为：15%前体(TMSE)、0%氧气、余量的氩气，总流量为0.1SLM。而且，该等离子体包含来自高电子密度等离子体的产物。

设定功率为300瓦特，产生高电子密度等离子体，产生的高频交流电压最高为2000伏特（RF峰），从而使气体放电。

在电极/载体（10）和反应器箱（1）之间施加150伏特（DC偏压），产生了低电子密度等离子体，使其放电，频率为13.56MHz（设定功率为300瓦特）。

高电子密度等离子体是脉冲的，频率为25Hz(占空度为5和10%之间)。反应器中的压力降低至1.5mbara。

反应器在室温下操作。在气相沉积过程中，作为等离子体处理的结果基底会发热，但没有观察到高于150℃的温度。

在10分钟的时间内，得到1－1.5微米层厚的涂层。FTIR分析尤其显示出Si-C、Si-O和C-H键。测量磨损的Taber测试给出了与用湿化学技术涂覆的混合涂层的比较结果。所得涂层在可见光范围内的透光率大于70%。

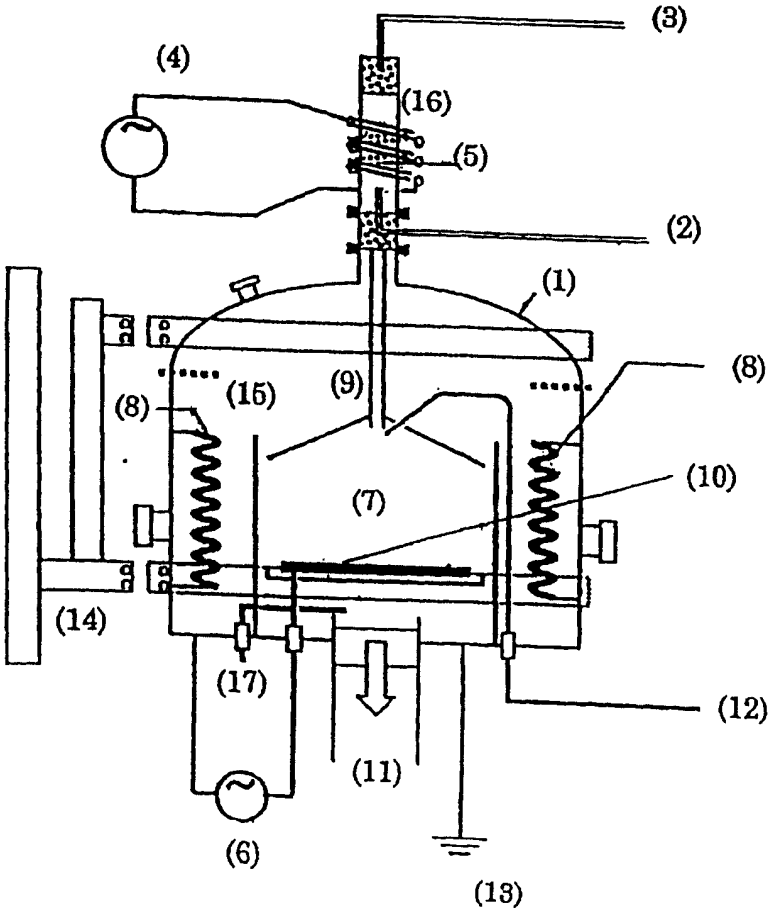


图1