

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/509 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803317.8

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100432289C

[22] 申请日 2003.2.3 [21] 申请号 03803317.8

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 5 [33] US [31] 60/354,905

[32] 2002. 9. 6 [33] US [31] 60/408,640

[86] 国际申请 PCT/US2003/003057 2003.2.3

[87] 国际公布 WO2003/066932 英 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.5

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 A·M·加贝尔尼克

R·T·福克斯 胡鹰锋

D·P·迪内加

[56] 参考文献

US5576076 1996.11.19

审查员 张云志

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

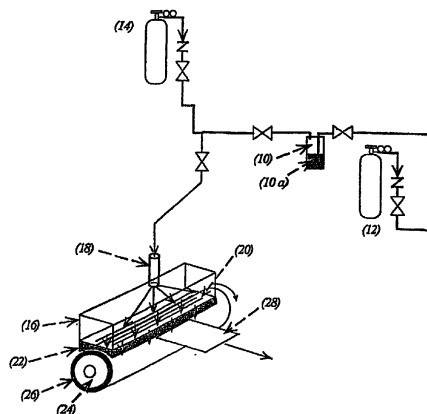
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

在基底上进行电晕致化学气相沉积

[57] 摘要

叙述了一种通过电晕放电，在基底上建立等离子体聚合淀积层的方法。在电极和支持在基底上的反电极之间建立电晕放电。平衡气体和工作气体的混合物迅速地流经电极，通过电晕放电进行等离子体聚合，在基底上淀积出光学透明涂层。此方法优选在大气压或接近大气压的压力下实施，此方法可用来形成光学透明的无粉末或实际上无粉末的淀积层，它能够赋予基底以比如表面改性、抗化学性能和气体阻隔性能等性能。



1.在基底上制备光学透明淀积层的方法，该方法包括如下的步骤：
1) 在 a)具有至少一个入口和至少一个出口的电极和 b)支持基底的反电极之间的区域建立电晕放电；以及 2) 使由平衡气体和工作气体组成的混合物，以至少 0.1 m/s 且不大于 1000 m/s 的流速和在混合物中工作气体的量不小于 1 ppm 且不大于 2000 ppm 的比例流过所述电极和所述电晕放电而在基底上形成光学透明沉积层。

2.如权利要求 1 求的方法，其中该方法是连续的，该反电极支持一运动的基底。

3.如权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中所述反电极是一个转鼓，其中所述转鼓或所述电极的任何一方，或者所述转鼓和所述电极的双方都装有介电护套。

4.如权利要求 1~3 中任何一项的方法，其中所述工作气体是有机硅氧烷，所述平衡气体是空气、氧气、氮气、氦气、氩气或者它们的组合。

5.如权利要求 1~4 中任何一项的方法，其中所述电极的至少一个所述出口是多个孔或狭缝，所述平衡气体的所述速度使得，通过所述孔或狭缝的平衡气体的速度不小于 0.1m/s，而且不大于 1000m/s，其中进入所述电晕放电区的所述工作气体，其基于总气体混合物的浓度不小于 1ppm，不大于 2000ppm，其中所述工作气体是四甲基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、原硅酸四乙酯或它们的组合。

6.如权利要求 5 的方法，其中该淀积层是光学透明度至少为 98%，雾度不大于 2%的涂层。

7.如权利要求 5 的方法，其中与未涂布的基底相比，该基底在等离子体聚合淀积以后，具有增大了的表面能。

8.如权利要求 5 的方法,其中该淀积形成了赋予基底抗化学性能的涂层。

9.如权利要求 5 的方法,其中该淀积形成了具有比未涂布的基底更大的气体阻隔性的涂层。

10.在一个运动的基底上连续制备光学透明涂层的方法,该方法包括如下的步骤: 1) 在 a) 具有至少一个入口和至少一个出口的电极和 b) 支持一个运动基底的反电极之间的区域中建立电晕放电; 以及 2) 使由平衡气体和工作气体组成的混物流过该电极和该电晕放电,借此在该基底上形成等离子体聚合的涂层,其中所述平衡气体的流速使得通过至少一个所述出口的速度不小于 10m/s,不大于 200m/s,其中基于全部气体混合物的所述工作气体浓度不小于 5ppm,不大于 200ppm,其中该光学透明涂层的光学透明度至少为 98%,雾度值不大于 2%。

11.如权利要求 1 或 10 的方法,其中所述混合物进一步包括工作气体的载气。

在基底上进行电晕致化学气相沉积

技术领域

本发明涉及使用电晕致化学气相沉积法在基底上进行涂布或改性的方法。

背景技术

普遍得到和廉价的聚合物，比如聚烯烃的应用，经常受到这些聚合物不希望的低表面能的限制。因此，在需要表面润湿性能(wettability)或粘接性能，或者同时需要这两者之处，经常要使用具有更高表面能的更加昂贵的材料。近年来，开发出了替代的方法，即使用电晕或等离子体放电进行低表面能聚合物的表面改性。

比如，美国专利 5,576,076 (Slootman 等人) 公开，可以通过在硅烷，比如 SiH_4 、载气(carrier gas)和氧，或者能够产生氧的气体情况下，在大气压下对基底进行电晕放电，在移动的基底上建立氧化硅淀积层来改善聚烯烃薄膜的性能。虽然由 Slootman 等人叙述的方法确实赋予了聚合物表面更好的润湿性能，可是它至少有两个缺点。首先，优选的工作气体(SiH_4)是一种非常有害的物质，它在空气中会自燃，其次，氧化硅的淀积层是粉末状的，淀积层的建立限制了潜在的应用范围，而且它会迅速地污染设备，导致实质的故障。

曾经使用辉光放电等离子体增强化学气相沉积(PECVD)在基底上产生涂层，以改善其耐化学、耐磨损、耐磨耗、耐划伤和气体透过性能。比如在美国专利 6,106,659 中，Spence 等人叙述了一种圆柱形护套电极组合设备，能够以射频共振激发模式，或者以脉冲电压激发模式产生等离子体放电。该设备以粗真空(rough vacuum)模式操作，工作气体的压力为 10~760Torr。据说在粗真空压力下操作胜过在严格的大气压下操作的优点是：由于与严格的大气压操作相比，所需供给气体的流速要明显地减少，使得更加经济地使用更为昂贵的特种气体。再有，与使用在低压或高压下操作的传统电晕型放电系统形成的涂层相比，产生的涂层具有优异的性能。

Spence 等人叙述的方法，其不利之处是需要粗真空，与严格的大气压方法相比，这是商业上的缺点。因此，在 PECVD 的现有技术中，能够在大气压下建立连绵不断的（即非形成粉末的）涂层是个优点。

发明内容

通过提供一种在基底上制备一种光学透明淀积层的方法，本发明致力于克服现有技术的缺点，该方法包括如下的步骤：1) 在 a) 具有至少一个入口和至少一个出口的电极和 b) 支持基底的反电极之间的区域建立电晕放电；以及 2) 使由平衡气体和工作气体组成的混合物，以至少 0.1 m/s 且不大于 1000 m/s 的流速和在混合物中工作气体的量不小于 1 ppm 且不大于 2000 ppm 的比例流过所述电极和所述电晕放电而在基底上形成光学透明沉积层。

在本发明的第二方面，本发明是一种在基底上制备淀积层的方法，该方法包括如下步骤：1) 在 a) 具有至少一个入口和至少一个出口的电极和 b) 支持基底的反电极（counterelectrode）之间建立电晕放电；以及 2) 使由平衡气体和工作气体组成的混物流过电极和电晕放电，以在基底上形成等离子体聚合的淀积层，其中气体混合物的总流速使得通过至少一个出口的速度不小于 0.1m/s，而且不大于 1000m/s，其中基于全部气体混合物的工作气体的浓度不小于 5ppm，不大于 500ppm。

在本发明的第三方面，本发明是一个在移动的基底上制备光学透明涂层的连续的方法，该方法包括如下的步骤：1) 在 a) 具有至少一个入口和至少一个出口的电极和 b) 支持一个运动基底的反电极之间的区域建立电晕放电；以及 2) 使由平衡气体和工作气体组成的混物流过电极和电晕放电，借此在该基底上形成等离子体聚合的涂层，其中平衡气体的流速使得通过至少一个出口的速度不小于 10m/s，不大于 200m/s，其中基于全部气体混合物的工作气体浓度不小于 5ppm，不大于 200ppm，其中该光学透明涂层的光学透明度至少为 98%，雾度值不大于 2%。

此外，本发明上述方法中的所述混合物还可进一步包括工作气体的载气。

附图说明

图 1 说明在电晕放电方法中使用的优选的设备；

图2说明电极和反电极的侧视图；

图3说明具有裂缝作为出口部分的电极；

图4说明电极出口部分的排列和几何形状。

具体实施方式

在本发明的方法中，给电极提供足够的功率密度和频率，以在电极和反电极之间的空间里建立并保持电晕放电，反电极优选是个运动的反电极。功率密度优选为至少 $1\text{W}/\text{cm}^2$ ，更优选为至少 $5\text{W}/\text{cm}^2$ ，最优选为至少 $10\text{W}/\text{cm}^2$ ；优选不大于 $200\text{W}/\text{cm}^2$ ，更优选不大于 $100\text{W}/\text{cm}^2$ ，最优选不大于 $50\text{W}/\text{cm}^2$ 。频率优选至少为 2kHz ，更优选至少为 5kHz ，最优选至少为 10kHz ；优选不大于 100kHz ，更优选不大于 60kHz ，最优选不大于 40kHz 。

在电极和反电极之间的间隔要足以形成并保持电晕放电，优选至少为 0.1mm ，更优选至少为 1mm ，优选不大于 50mm ，更优选不大于 20mm ，最优选不大于 10mm 。反电极优选为转鼓状的 (rotating drum)，优选装有介电护套，待涂布的基底优选沿着该转鼓运动。对于本发明的目的，术语电极和反电极通常用来指第一电极和第二电极，它们当中任何一个都可以接上电源，而另一个是接地的。

包括平衡气体和工作气体，必要时还含有工作气体的载气（在一起为总气体混合物）的气体混合物流过电极，该电极包括供这些气体流过的至少一个入口和至少一个出口，通过电晕放电使混合物进行等离子体聚合。然后由进行等离子体聚合的混合物在运动的基底上形成光学透明的涂层。

正如在此所使用的，术语“工作气体”指的是一种活性物质，在标准温度和压力下，它可以是气体，也可以不是气体，其要能够聚合而在基底上形成涂层。适当的工作气体的例子包括有机硅化合物，比如硅烷、硅氧烷和硅氮烷。硅烷的例子包括二甲氧基二甲基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、四乙氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基三甲氧基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、三(2-

甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和二甲氧基二苯基硅烷。硅氧烷的例子包括四甲基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷和原硅酸四乙酯。硅氮烷的例子包括六甲基硅氮烷和四甲基硅氮烷。硅氧烷是优选的工作气体，而四甲基二硅氧烷是特别优选的。

正如在此所使用的，“载气”指的是一种气体，优选是一种惰性气体，这种气体提供一个一起融合平衡气体和工作气体的传统手段。优选的载气包括氮气、氦气和氩气。

正如在此所使用的，术语“平衡气体”是一种携带工作气体通过电极和最终通过基底的活性气体或非活性气体。适当的平衡气体包括空气、氧气、二氧化碳、臭氧、一氧化氮、氮气、氦气和氩气，以及它们的组合。总气体混合物的流速要足够高，以驱动工作气体在基底上发生等离子体聚合，形成连绵不断的膜，而不是粉末。总气体混合物的流速优选使得通过出口部分的气体速度至少为 0.1m/s，更优选为至少 1m/s，最优选至少为 10m/s；而且优选不大于 1,000m/s，更优选不大于 500m/s，最优选不大于 200m/s。

在此所定义的“电极”指的是具有入口和出口的单个的导电元件，或者是间隔分开以建立一个或多个供气体流过的间隙的多个导电元件。因此，术语“通过电极”指的是气体流过单个元件的入口和出口，或者流经多个元件的间隙。

除了控制绝对流速是重要的以外，控制确定工作气体在总气体混合物中浓度的平衡气体和工作气体的相对流速也有助于在基底上形成的涂层的质量。进入电晕放电的总气体混合物中工作气体的浓度要足以建立淀积层，优选是光学透明的涂层，而又要尽可能减少气相成核作用。气相成核会引起在涂层中形成颗粒和粉末，这会导致其物理性能下降，还会导致设备污染，使得造成昂贵的故障。总气体混合物中工作气体的浓度取决于工作气体和平衡气体的种类，以及所需涂层或表面改性的类型，但优选不小于 1ppm，更优选不小于 5ppm，最优选不小于 10ppm；优选不大于 2000ppm，更优选不大于 1000ppm，最优选不大于 500ppm。虽然在电晕放电区（即形成电晕放电的区域）施加真空或部分真空能够实施本方法，但优选电晕放电区不经受任何真空或部分真空的条件下实施本方法，这就是说优选在大气压下实施本方

法。

如在本发明中所实施的，等离子体聚合一般会得到涂布了光学透明涂层的基底，或者得到表面改性的基底。在此使用的术语“光学透明”表示涂层具有的光学透明度为至少 70%，更优选为至少 90%，最优选为至少 98%，而且雾度值优选不大于 10%，更优选不大于 2%，最优选不大于 1%。光学透明度是透射-未散射光线与透射-未散射光线和透射-散射光线 ($<2.5^\circ$) 之和的比值。雾度是透射-散射光线 ($>2.5^\circ$) 与总透射光线的比值。（见比如 ASTM D 1003-97）。涂层可以是比如表面改性涂层，比如粘接促进或防雾涂层、光学涂层，比如反射或抗反射涂层、耐化学涂层或用于包装的气体阻隔涂层。

在本发明中使用的基底没有特别的限制。基底的例子包括玻璃、金属、陶瓷、纸张、织物和塑料，比如包括聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃、聚苯乙烯、聚碳酸酯和包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯。

图 1 提供了在实施本发明的优选方法时使用的优选设备的说明。现在参考图 1，从装有的挥发性液体(10a)的液面上产生工作气体(10)，并且工作气体被载气(12)携带离开液面，与平衡气体(14)融合到达电极(16)。载气(12)和平衡气体(14)驱动工作气体(10)通过电极(16)，更具体说，通过电极的至少一个入口(18)并通过出口(20)，这些出口一般是多个导电元件之间的狭缝或孔，或者间隙。在电极(16)上施加电能，在电极(16)和呈圆柱状并优选装有介电护套的反电极(24)之间建立电晕放电。应该理解，电极(16)也可以或另外装有介电护套（图中未显示）。基底(28)连续地通过该介电护套(26)，被等离子体聚合的工作气体涂布，这里的工作气体优选是聚合的硅氧烷。

图 2 是电极(16)、反电极(24)和电晕放电区(22)的侧视图。在这里基底是导体，介电层(26)位于不动的电极(16)上面，而不是运动的反电极(24)。

图 3 说明电极出口的一个优选实施方案，该出口的形状是平行的或基本上平行的，基本上均匀地具有间隔的在大致电极长度上展开的狭缝。狭缝的宽度优选不小于 0.1mm，更优选不小于 0.2mm，最优选

不小于 0.5mm；优选不大于 10mm，更优选不大于 5mm，最优选不大于 2mm。

图 4 说明电极出口 (20) 的另一种优选的几何形状和间隔，出口的形状是实质上圆形的孔。如果用这样的几何形状来实施本发明的方法，出口的直径不小于 0.05mm，更优选不小于 0.1mm，最优选不小于 0.2mm；优选不大于 10mm，更优选不大于 5mm，最优选不大于 1mm。

令人惊奇地发现，使用本发明的方法，能够在基底上连续地淀积出单片的、光学透明的连续涂层，它不含粉末或者实质上不含粉末。再有，可以调节工艺参数以形成 1) 赋予基底对各类化学物质具有耐化学性（如 ASTM 543 所定义）的涂层，这些化学物质包括 a) 溶剂，包括丙酮、苯、四氯化碳、二乙醚、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、二氯乙烷和甲苯；b) 酸，包括醋酸、盐酸、氢氟酸、硝酸和硫酸；和 c) 碱，包括氢氧化铵、氢氧化钠，以及苯酚；2) 具有改善的气体阻隔性能的涂层，这包括空气、氧气 (O₂GTR, ASTM D 3985)、水蒸气 (WVTR, ASTM F 1249) 和二氧化碳 (GTR, ASTM D 1434)；3) 被表面改性以产生粘接促进性能和防雾性能的基底；和 4) 具有所需折射率的光学涂层。

下面的实施例用于说明的目的，不以任何方式对本发明构成限制。

实施例 1—在基底上制备光学透明涂层的方法

使用实质上如在图 1 中所述的装置制备涂层。由康涅狄格州的 Farmington 的 Corotec Industries 公司得到反电极和电源（固定在 30kHz）。如在图 3 所说明的，电极长 5.5 英寸，宽 3 英寸，高 2 英寸，（即 14cm×7.5cm×5cm）具有单一的入口和 4 个狭缝形状的出口。这些狭缝每个宽 1mm，并伸展在电极的整个长度上，每个狭缝之间有 1.5cm 的间隔。在每一个实施例中使用同样的装置。

基底是 Lexan 聚碳酸酯薄膜（得自 General Electric 公司），厚度 7mil (0.18mm)。在氮气中携带四甲基二硅氧烷 (TMDSO)，浓度是 16%v/v（百分比浓度），与平衡气体空气混合。调节 TMDSO 的流速为 80sccm，平衡气体的流速为 40scfm (1.1×10⁶sccm)，计算出基于总气体混合物的 TMDSO 浓度为 70ppm。电晕放电的功率密度是 12W/cm²。

在淀积时间达到 40 秒以后,得到的涂层,其厚度为 $1\mu\text{m}$,其化学组成是 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 。测量被涂布的基底的光学透明度是 99.7%,而原始基底为 100%。发现被涂布基底的雾度是 0.7,而原始基底的雾度是 0.6。两个测量都是按照 ASTM D 1003-97 进行的。

实施例 2—制备具有耐溶剂性能基底的方法

基底、工作气体、工作气体的载气、平衡气体和平衡气体的流速都是同样的。调节 TMDSO 的流速为 50sccm (45ppm)。功率密度为 $15\text{W}/\text{cm}^2$ 。在淀积时间达到 10 秒以后,得到的涂层的组成是 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$,厚度为 150nm。按照 ASTM 543 的方法,将未涂布的基底和涂布过的基底都在丙酮中浸泡 10 分钟。发现未涂布的基底变成乳白色,并且开裂,而涂布过的基底没有受到实质性的影响。

实施例 3—制备具有高表面能基底的方法

基底是 $20\text{g}/\text{m}^2$ 的聚丙烯非织造布。工作气体、工作气体的载气、平衡气体和平衡气体流速都与上面几个实施例同样。调节 TMDSO 的流速为 35sccm (30ppm)。功率密度为 $5\text{W}/\text{cm}^2$,淀积时间是 7 秒。发现未涂布的基底的表面能为 $35\text{dyn}/\text{cm}$,而涂布过的为 $52\text{dyn}/\text{cm}$ 。

实施例 4—制备气体阻隔涂层

使用两种不同的工作气体在 Lexan 聚碳酸酯薄膜上淀积上两层。工作气体的载气、平衡气体和平衡气体流速都与前面各个实施例相同。第一层是具有 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 组成的粘结层,是以保持 65sccm (60ppm) 流速的 TMDSO 作为工作气体形成的。功率密度设为 $10\text{W}/\text{cm}^2$,淀积时间是 10sec。第二层是组成为 SiO_x 的阻隔层,是用保持 15sccm (13ppm) 流速的原硅酸四乙酯 (TEOS) 作为工作气体形成的。功率密度设定为 $15\text{W}/\text{cm}^2$,淀积时间是 25 秒。按照 ASTM D 3985 测量涂布过的基底和未涂布的基底的氧气透过率 (O_2GTR)。未涂布基底的 O_2GTR 是 $32\text{mL}/100\text{in}^2\cdot\text{d}\cdot\text{atmO}_2$,而涂布过基底的是 $0.05\text{mL}/100\text{in}^2\cdot\text{d}\cdot\text{atmO}_2$ 。

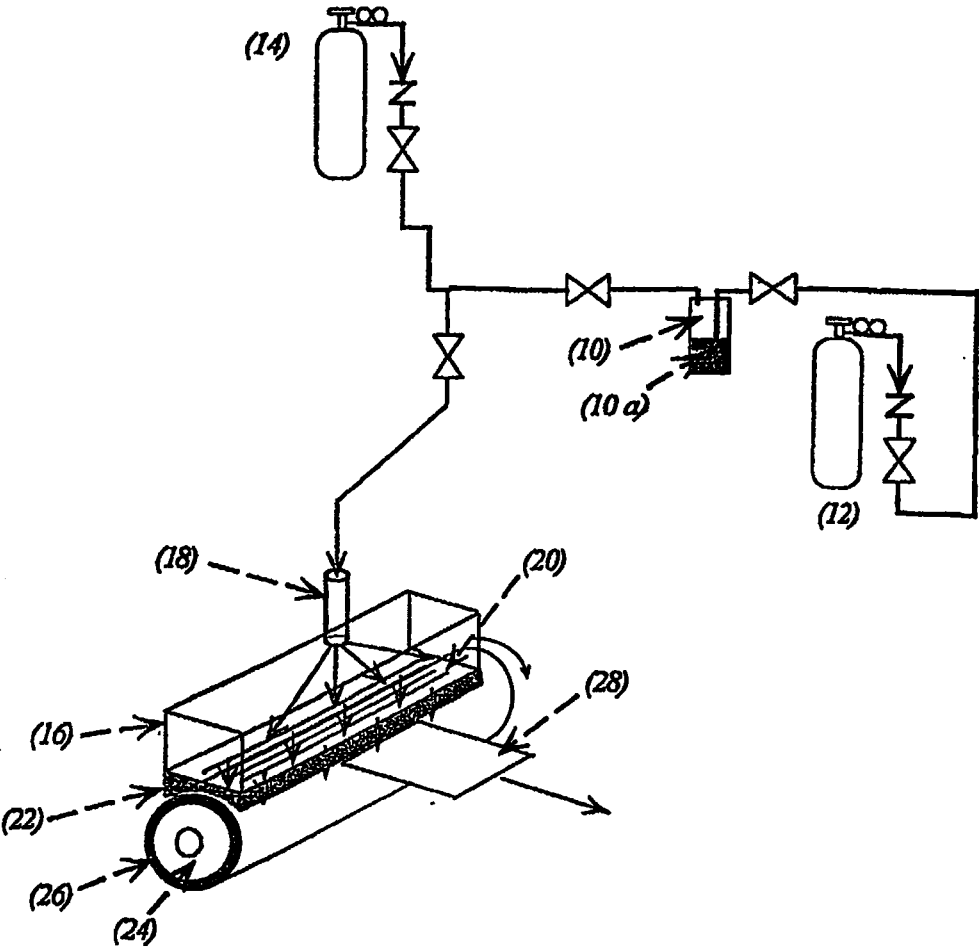


图1

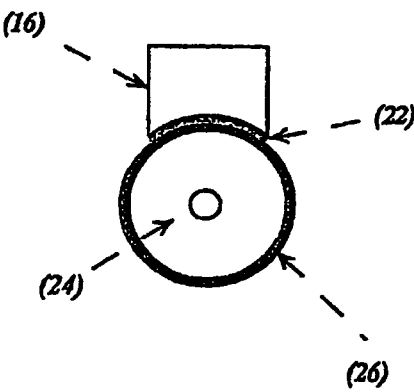


图2

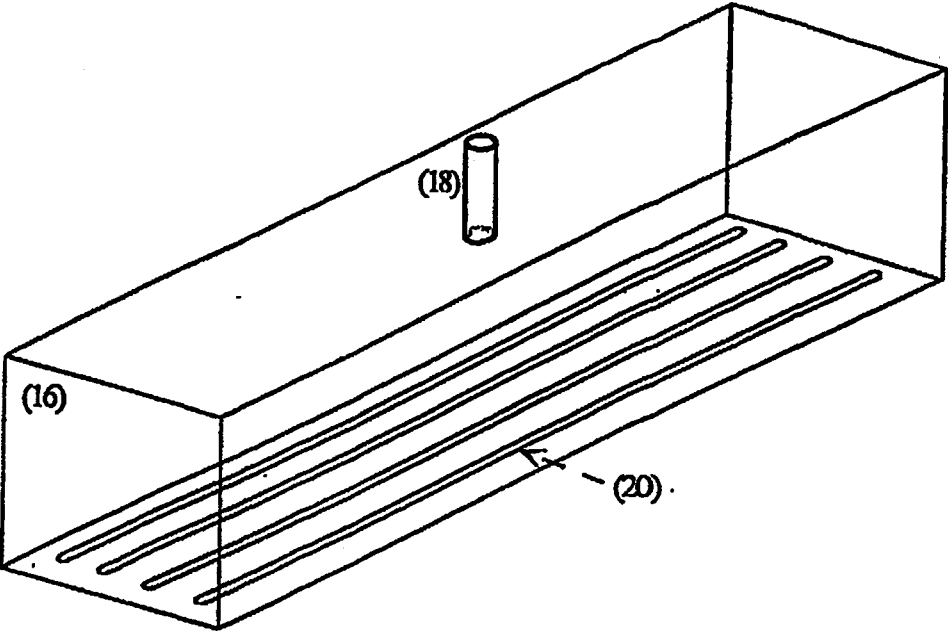


图3

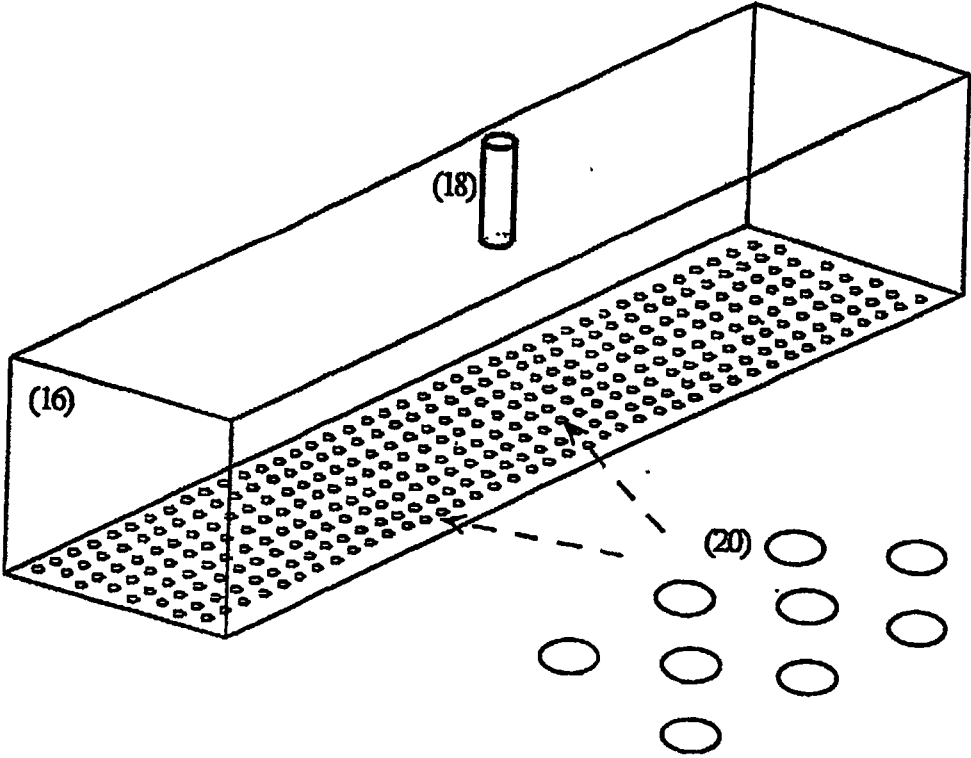


图4