

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6421114号
(P6421114)

(45) 発行日 平成30年11月7日 (2018. 11. 7)

(24) 登録日 平成30年10月19日 (2018. 10. 19)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 9/00 (2006. 01)

B 3 2 B 9/00 A

C 2 3 C 16/42 (2006. 01)

C 2 3 C 16/42

C 2 3 C 16/513 (2006. 01)

C 2 3 C 16/513

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-510287 (P2015-510287)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)
 (65) 公表番号 特表2015-523917 (P2015-523917A)
 (43) 公表日 平成27年8月20日 (2015. 8. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/034435
 (87) 国際公開番号 W02014/007894
 (87) 国際公開日 平成26年1月9日 (2014. 1. 9)
 審査請求日 平成28年3月24日 (2016. 3. 24)
 (31) 優先権主張番号 61/640, 293
 (32) 優先日 平成24年4月30日 (2012. 4. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/833, 686
 (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500520743
 ザ・ボーイング・カンパニー
 The Boeing Company
 アメリカ合衆国、60606-2016
 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイ
 ド・プラザ、100
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ツォチス, トーマス ケー.
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 928
 66, オレンジ, ノース グランド
 ストリート 247

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンオキシカーバイド層を含む複合材料、及び複合材料を形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー基板と、そして熱酸化バリア皮膜と、を備え、該熱酸化バリア皮膜は、100～900nmの厚さを有し、かつ前記ポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含み、前記SOC層が、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)を含む、SOC層の化学前駆体の大気プラズマ堆積により形成されている、複合材料。

【請求項 2】

前記SOC層は、該SOC層の総重量に基づいて3重量%～50重量%の範囲の炭素含有量を含む、請求項1に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記SOC層は、該SOC層の総重量に基づいて3重量%～50重量%の範囲のシリコン含有量を含む、請求項1に記載の複合材料。

【請求項 4】

前記SOC層は、該SOC層の総重量に基づいて3重量%～50重量%の範囲の酸素含有量を含む、請求項1に記載の複合材料。

【請求項 5】

複合材料を形成する方法であって、前記方法は、100～900nmの厚さを有するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含む熱酸化バリア皮膜を、ポリマー基板の少なくとも1つの表面に堆積させる工程を含み、前記堆積させる工程が、テトラメチルシクロテ

トラシロキサン (T M C T S) を含む、 S O C 層の化学前駆体の使用を含む大気プラズマ堆積による S O C 層の堆積を含む、方法。

【請求項 6】

前記 S O C 層は、前記ポリマー基板への酸素拡散を阻止する、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

関連出願の相互参照

本出願は、2012年4月30日に出願された米国仮特許出願第 6 1 / 6 4 0 , 2 9 3 号の利益を主張するものであり、この仮特許出願の内容全体が、本明細書において参照されることにより本明細書に組み込まれる。

10

【 0 0 0 2 】

ここに開示される主題は、大気プラズマ堆積により堆積する少なくとも1つのシリコンオキシカーバイド膜を含む耐熱性ポリマー複合材料に関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

耐熱性ポリマー材料の使用は、長時間（例えば、1000時間超）に亘って雰囲気中に晒す必要がある用途における高温（例えば、177 超）に限定することができるが、その理由は、これらのポリマー材料が酸素とこれらの条件下で反応する虞があるからである。ポリマー材料が酸素と相互に作用すると、不所望の劣化が生じて材料特性を損なってしまう、これを予測することが困難になってしまう。

20

【 0 0 0 4 】

上に説明したように、熱的劣化または熱に起因する劣化の影響は通常、物理的過程及び化学的過程が関与するので、長期間が経過した後にしか明らかにならない。マトリックスが劣化している間、幾つかの過程が同時に起こる：マトリックスの内部への酸素の拡散、マトリックスの外部への劣化生成物の拡散、マトリックスとの酸素の反応、マトリックスの内部における熱劣化反応、マトリックスとの、互いの材料との、そして酸素との劣化副生成物及び酸化副生成物の反応が起こる。この過程の模式図が図1に図示されている。

【 0 0 0 5 】

かなり長い時間長さが経過した後、劣化は、図1に示す劣化よりも更に大きな劣化を生じ、そして劣化によって、複合材料表面層のかなりの部分が磨滅し始める虞がある。図2は、このような表面劣化が進行する様子を示している。

30

【 0 0 0 6 】

直感的には、材料の表面を酸素の拡散から保護すると、当該材料の熱酸化安定性が向上し、そして実際、幾つかの研究から、この仮定が正しいことが確認されている。1つのこのような研究では、アルミニウム箔を使用して、C e l i o n 6 0 0 0 / P M R - 1 5 複合材料を被覆し、そして薄い皮膜が、酸化からの保護を大幅に向上させることが判明した。別の研究では、膨張グラファイト障壁を使用して、P M R - 1 5 樹脂の酸化劣化率を低くして、熱酸化安定性が最大25%向上した。

【 0 0 0 7 】

40

従って、耐熱性バリア皮膜（例えば、酸素バリア皮膜）だけでなく、接着性改善皮膜（例えば、層間皮膜）を施して、酸素バリア及び/又は耐熱性バリアを耐熱性ポリマー材料のポリマー基板の上に堆積させることができるという継続的な必要性が存在する。

【発明の概要】

【 0 0 0 8 】

本開示の1つ以上の態様は、前述の問題のうちの1つ以上の問題を解決することができる。本開示による特定の態様は、ポリマーマトリックス基板と、そして熱酸化バリア皮膜と、を備える複合材料を提供する。前記熱酸化皮膜は、約50nm～約12ミクロンの厚さを有し、かつ前記ポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆するシリコンオキシカーバイド (S O C) 層を含む。有利な点として、前記 S O C 層は、大気プラズマ堆積により

50

形成される。従って、前記SOC層は、前記複合材料のポリマーマトリックス基板及び／又は特定の適用形態について調整することができる。バリア層（例えば、酸素バリア層）を形成する他の技術では、容易に調整するという目的を果たすことができず、かつ本開示の態様によるSOC層の堆積により実現する高度なプロセス制御を行なうことができない。特定の態様は、本開示の態様による熱酸化バリア皮膜を含まない同じポリマー基板の複合材料と比較して、高い度合いの熱酸化安定性を示すので有利となる複合材料を提供する。

【0009】

本開示の1つの態様によれば、ポリマー基板と、そして約100～約900nmの厚さを有し、かつ前記ポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆するシリコンオキシカーバイド（SOC）層を含む熱酸化バリア皮膜と、を備える複合材料が提供される。

10

【0010】

有利な点として、前記SOC層は、大気プラズマ堆積により形成される。

【0011】

有利な点として、前記SOC層は、約3%～約50%の範囲の炭素含有量を含む。

【0012】

有利な点として、前記SOC層は、約3%～約50%の範囲のシリコン含有量を含む。

【0013】

有利な点として、前記SOC層は、約3%～約50%の範囲の酸素含有量を含む。

【0014】

有利な点として、前記SOC層は、前記ポリマー基板への酸素拡散を低減する。

20

【0015】

好適には、前記複合材料は、同じ前記ポリマー基板を備え、かつ前記SOC層を含まない複合材料と比較して、約5.0%少ない重量減少を示すという熱酸化安定性（TOS）を有する。

【0016】

別の構成として、前記複合材料は、同じ前記ポリマー基板を備え、かつ前記SOC層を含まない複合材料と比較して、約2.0%少ない重量減少を示すという熱酸化安定性（TOS）を有する。

【0017】

有利な点として、前記ポリマー基板は、ポリイミド、エポキシ、ビスマレイミド、及びシアン酸エステルから選択されるポリマーマトリックスを含む。

30

【0018】

有利な点として、前記ポリマー基板はポリイミドマトリックスを含む。

【0019】

他の態様では、本開示は、シリコンオキシカーバイド（SOC）層を備える接着促進層を含む複合材料を提供し、前記SOC層は、凡そ約50nm～約12ミクロンの厚さを有し、かつ前記ポリマーマトリックス基板の少なくとも1つの表面に堆積する。有利な点として、前記SOC層は大気プラズマ堆積により形成される。前記接着促進層を使用して、公知の（または、将来開発される）酸素バリア層（OBL）を前記複合材料に固着させることができる。すなわち、前記OBLは、前記接着促進層の略全体を（または、前記接着促進層を完全に）覆うように堆積させることができるので、前記接着促進層が、前記ポリマーマトリックス基板と前記OBLとの間に挟まれるようになる。この点に関して、前記接着促進層は、少なくとも1つの点で、前記ポリマーマトリックス基板及び前記OBLの調整可能な結合層として機能する。有利な点として、例えば前記接着促進層は、前記OBLが前記複合材料に付着する付着強度を向上させる。例えば、本開示の態様による前記接着促進層は、同じ前記ポリマー基板の上に直接堆積する同じ前記OBLの接合強度と比較して、前記ポリマー基板に対する前記OBLの接合強度を向上させることができる。

40

【0020】

本開示の別の態様によれば、複合材料が提供され、該複合材料は：（i）ポリマー基板

50

と；(i i) 約100～約900nmの厚さを有し、かつ前記ポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含む接着促進層と；そして(i i i) 前記接着促進層の上に堆積し、かつ前記接着促進層の略全体を覆う酸素バリア層(OBL)と、を備える。

【0021】

有利な点として、前記SOC層は、大気プラズマ堆積により形成される。

【0022】

有利な点として、前記SOC層は、約3%～約30%の範囲の炭素含有量；約10%～約50%の範囲のシリコン含有量；及び約10%～約50%の範囲の酸素含有量を含む。

【0023】

好適には、前記OBLは、前記ポリマー基板への酸素拡散を低減し、前記OBLは、金属材料、セラミック材料、または金属材料及びセラミック材料の組み合わせを含む。

【0024】

好適には、前記接着促進層は、同じ前記ポリマー基板の上に直接堆積する同じ前記OBLの接合強度と比較して、前記ポリマー基板に対する前記OBLの接合強度を向上させる。

【0025】

好適には、前記複合材料は、前記ポリマー基板と前記SOC層との間の第1接合強度、及び前記SOC層と前記OBLとの間の第2接合強度を有し、前記第1接合強度及び前記第2接合強度はそれぞれ、同じ前記OBLと同じ前記ポリマー基板との間に直接挟まれる場合の比較対象となる接合強度よりも大きい。

【0026】

好適には、複合材料は、約2.0%少ない重量減少を示すという熱酸化安定性(TOS)を有する。

【0027】

好適には、前記ポリマー基板は、ポリイミド、エポキシ、ビスマレイミド、及びシアン酸エステルから選択されるポリマーマトリックスを含む。

【0028】

好適には、前記ポリマー基板はポリイミドマトリックスを含む。

【0029】

別の態様では、本開示は、本開示の態様による複合材料を形成する方法を提供する。特定の態様によれば、複合材料を形成する方法は：約50nm～約12ミクロンの厚さを有することが好ましいSOC層を含む熱酸化バリア皮膜を、ポリマーマトリックス基板の少なくとも1つの表面に、大気プラズマ堆積により堆積させる工程を含む。前記熱酸化バリア皮膜は、前記ポリマーマトリックス樹脂への酸素拡散の度合い及び/又は速度を低減するので有利である。従って、本開示の特定の態様は、本開示の態様による熱酸化バリア皮膜を含まない同じ前記ポリマー基板の複合材料と比較して、高い度合いの熱酸化安定性を示す。

【0030】

本開示の別の態様では、複合材料を形成する方法が提供され、前記方法では：約100～約900nmの厚さを有するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含む熱酸化バリア皮膜を、ポリマー基板の少なくとも1つの表面に堆積させる。

【0031】

有利な点として、前記堆積させる工程では、前記SOC層を、大気プラズマ堆積(APDP)により堆積させる。

【0032】

好適には、前記APDPでは、前記SOC層の化学前駆体を使用し、該化学前駆体は、シラン、有機シラン、またはシラン及び有機シランの組み合わせを含む。

【0033】

好適には、前記APDPでは、前記SOC層の化学前駆体を使用し、該化学前駆体は、

10

20

30

40

50

テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、またはテトラメチルシクロテトラシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンの組み合わせを含む。

【0034】

好適には、前記SOC層は、前記ポリマー基板への酸素の拡散を阻止する。

【0035】

好適には、前記複合材料は、同じ前記ポリマー基板を備え、かつ前記SOC層を含まない複合材料と比較して、約2.0%少ない重量減少を示すという熱酸化安定性(TOS)を有する。

【0036】

本開示の態様による特定の方法では、約50nm～約12ミクロンの厚さを有することが好ましいSOCを含む接着促進層をポリマーマトリックス基板の少なくとも1つの表面に堆積させ、続いてOBLを、前記接着促進層の略全体を覆うように堆積させることにより形成される。前記接着促進層は、少なくとも1つの点で、前記ポリマーマトリックス基板に対する前記OBLの接合を容易に更に強くし、かつより長期間に亘って継続させる結合層として機能する。特定の態様では、例えば前記接着促進層は、詳細に調整することにより、異種材料(例えば、2つの構成部材の間の直接接合が非常に弱い、または行なわれないことから分かるように、前記OBL層は前記ポリマーマトリックス基板とは異種の材料である)を結合させることができる。有利な点として、前記SOC層は、大気プラズマ堆積により形成され、この大気プラズマ堆積では、結果として得られる複合材料の特定のポリマーマトリックス基板、OBL、及び/又は特定の適用形態に関する高度な調整が可能になる。

【0037】

本開示の更に別の態様では、複合材料を形成する方法が提供され、前記方法では:(i)約100～約900nmの厚さを有するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含む接着促進層を、ポリマー基板の少なくとも1つの表面に堆積させ;そして(ii)酸素バリア層(OBL)を、前記接着促進層の略全体を覆うように堆積させる。

【0038】

有利な点として、前記SOC層を堆積させる工程では、前記SOC層を、大気プラズマ堆積(APDP)により堆積させる。

【0039】

好適には、前記APDPでは、前記SOC層の化学前駆体を使用し、該化学前駆体は、シラン、有機シラン、またはシラン及び有機シランの組み合わせを含む。

【0040】

好適には、前記APDPでは、前記SOC層の化学前駆体を使用し、該化学前駆体は、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、またはテトラメチルシクロテトラシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンの組み合わせを含む。

【0041】

好適には、前記OBLは、前記ポリマー基板への酸素拡散を低減し、前記OBLは、金属材料、セラミック材料、または金属材料及びセラミック材料の組み合わせを含む。

【0042】

好適には、前記接着促進層は、同じ前記ポリマー基板の上に直接堆積する同じ前記OBLの接合強度と比較して、前記ポリマー基板に対する前記OBLの接合強度を向上させる。

【0043】

以上のように、本開示の態様について概要を説明してきたが、次に、必ずしも寸法通りにはなっていない添付の図面を参照することとする。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図１】図１は、酸素が複合材料の内部へ拡散し、そして長期間に亘って熱酸化雰囲気に置かれた後に、結果として表面近傍が劣化する様子を模式的に示している。

【図２】図２は、熱酸化エージングに起因する表面劣化を模式的に示している。

【図３】図３は、ポリマーマトリックス基板の上に堆積するシリコンオキシカーバイド（ＳＯＣ）層を含む熱酸化バリア皮膜を備える複合材料形態を示している。

【図４】図４は、ポリマーマトリックス基板の少なくとも１つの表面と酸素バリア層との間に挟まれるシリコンオキシカーバイド（ＳＯＣ）層を含む接着促進層を備える複合材料形態を示している。

【図５】図５は、ＳＯＣ層が酸素バリア層（ＯＢＬ）として設けられる構成の複合材料形態を形成する方法の概略フロー図を示している。

10

【図６】図６は、ＳＯＣ層が接着促進層として設けられる構成の複合材料形態を形成する方法の概略フロー図を示している。

【図７Ａ】図７Ａは、ＳＯＣ皮膜形態を形成するために用いることができる大気プラズマ堆積の概略図を示している。

【図７Ｂ】図７Ｂは、シャワーヘッド型の放電ヘッド形態を含む大気プラズマ堆積装置の概略図を示している。

【図８Ａ】図８Ａは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）である。

【図８Ｂ】図８Ｂは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

20

【図８Ｃ】図８Ｃは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

【図８Ｄ】図８Ｄは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

【図８Ｅ】図８Ｅは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

30

【図８Ｆ】図８Ｆは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

【図８Ｇ】図８Ｇは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

【図８Ｈ】図８Ｈは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

40

【図８Ｉ】図８Ｉは、（ｉ）エージングを実行する前；（ｉｉ）３，４３２時間のエージングを実行した後；及び（ｉｉｉ）７，７５２時間のエージングを実行した後のＳＯＣ層のフーリエ変換赤外線吸収（ＦＴＩＲ）スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【００４５】

次に、本開示について、添付の図面を参照しながら以下に更に完全に説明することとし、これらの図面では、本開示の全ての態様ではないが、幾つかの態様が図示されている。実際、本開示は、多くの異なる構成で具体化することができるので、本明細書において開示されるこれらの態様に限定されるものとして捉えられてはならない；限定されるのではなく、これらの態様は、本開示が、適用可能な法的要求事項を満たすように提供される。

50

本明細書において使用されるように、かつこれらの添付の請求項では、単数形「a」、「an」、「the」は、本文にそうではないことが明白に示されていない限り、複数の対象を含む。

【0046】

シリコンオキシカーバイド(SOC)は、Si-O-Cを、当該材料の主要骨格として含む。本開示の種々の態様は、大気プラズマ堆積によりポリマーマトリックス基板の上に堆積する少なくとも1つのSOC皮膜またはSOC層を含む耐熱性ポリマー複合材料のみならず、SOC層をポリマーマトリックス基板の上に塗布して、高い度合いの熱酸化安定性を示す複合材料を形成するシステム及び方法を含む。大気プラズマ堆積を使用すると、結果的に得られるSOC層群の調整が可能になって、これらのSOC層が：(i)熱酸化バリア皮膜として機能して、ポリマーマトリックス基板の内部へ拡散する酸素を防止するか、または酸素の濃度を大幅に低減することができる、または(ii)接着促進層として機能して、ポリマーマトリックス基板に対する酸素バリア層(OBL)の接着度または接合度を高めることができる(または(i)及び(ii)の両方として機能することができる)ので有利である。大気プラズマ堆積を使用する更に別の利点は、均一な皮膜を、特に複雑な表面、及び/又は凹凸面に設けることができ、かつ従来の薄膜真空蒸着法よりも設備投資コストを節減することができることである。特定の態様では、複合材料は、ポリマーマトリックス基板と工業的に公知の酸素バリア層(OBL)または将来実現可能なOBLとの間に挟まれるSOC層を含むことができ、この場合、SOC層は、2つの異なる構成部材(例えば、基板及びOBL)を取り付けるための「結合層」として、そして更に、ポリマーマトリックス基板への酸素拡散を防止するための補助酸素バリアとして同時に機能する。

【0047】

これらのSOC層は、熱酸化バリア、接着促進層として、または熱酸化バリア及び接着促進層の両方として調整され、そして堆積するかどうかに関係なく、高温(例えば、177~371)雰囲気に耐えることができることが好ましく、そして非多孔性、耐歪み性、または非多孔性及び耐歪み性の組み合わせのいずれかを有することが好ましい。本開示の態様によるこれらのSOC層は、複合材料の熱酸化安定性を向上させるので有利である。本開示の特定の態様による1つ以上のSOC層を含む複合材料では、ポリマーマトリックス基板の内部へ拡散する酸素の濃度が非常に低い。すなわち、1つ以上のSOC層は、熱酸化劣化を大幅に遅らせる。この点に関して、1つ以上のSOC層は、ポリマーマトリックス基板の内部へ拡散する酸素を防止する、または酸素の濃度を大幅に低減する。

【0048】

上述のように、これらのSOC層は、ポリマーマトリックス基板の上に、大気プラズマ堆積を利用して堆積させることができる。大気プラズマ堆積を利用すると、調整可能な皮膜、熱酸化安定性に優れた皮膜、耐歪み性に優れた皮膜を形成することができるので、耐熱性ポリマー複合材料の使用耐久性を向上させ、そして実効使用温度を高くすることができる。調整可能性に関して、大気プラズマ堆積を使用すると、高耐久性高密度薄膜または高耐久性高密度皮膜を基板の上に直接形成することができ、そして他のアプローチよりも複雑な形状(例えば、凹凸形状)に形成することができる。更に、本開示の特定の態様によって、高性能材料の使用が可能となって、耐久性、非透過性、耐歪み性に優れた酸素バリア、または接着促進層を形成することができる。更に、本開示の態様によって、ミクロン寸法以下の調整皮膜の形成が可能となって、所望の特徴を取得することができる。本開示の態様の更に別の利点は、SOC皮膜を複雑な形状になるように直接塗布して、このような複雑な形状の複合材料を形成することができることである。特定の態様では、大気プラズマ堆積は、移動システムとして提供することができるので、皮膜は、研究所または工場ではなく、現場で必要に応じて塗布することができる。

【0049】

本開示の態様によるSOC皮膜は、次の値：10, 50, 100, 200, 300, 400, 及び500 nmのうちの少なくともいずれかの値の厚さを有することができ；そし

て次の値：12000，10000，50000，1000，900，800，700，600，500，及び400nmのうちのいずれかの値を最大概略値とする厚さ（例えば、10～12000nm、10～10000nm、50～800nm、50～500nm、10～200nmなど）を有することができる。例えば、本開示の特定の態様によるSOC皮膜は、約50nm～約12ミクロンの厚さを有することができる。

【0050】

本開示の特定の態様によるSOC皮膜のそれぞれの炭素含有量、シリコン含有量、及び酸素含有量は、特定目的の用途に適しているかどうかという観点から変えることができる。例えば、これらのSOC層は、次の値：3，5，10，20，30，40，50，及び60%のうちの少なくともいずれかの値を有する炭素含有量を含むことができ；そして次の値：70，60，50，40，30，25%，20%，及び10%のうちのいずれかの値を最大概略値とする（例えば、5～70%、20～70%、10～40%、50～70%、3～50%、3～25%、3～10%など）炭素含有量を含むことができる。

10

【0051】

同様に、これらのSOC皮膜は、次の値：3，5，10，20，30，40，50，及び60%のうちの少なくともいずれかの値を有するシリコン含有量を含むことができ；そして次の値：70，60，50，40，30，25%，20%，及び10%のうちのいずれかの値を最大概略値とする（例えば、5～70%、20～70%、10～40%、50～70%、3～50%、3～25%、3～10%など）シリコン含有量を含むことができる。

20

【0052】

同様に、これらのSOC皮膜は、次の値：3，5，10，20，30，40，50，及び60%のうちの少なくともいずれかの値を有する酸素含有量を含むことができ；そして次の値：70，60，50，40，30，25%，20%，及び10%のうちのいずれかの値を最大概略値とする（例えば、5～70%、20～70%、10～40%、50～70%、3～50%、3～25%、3～10%など）酸素含有量を含むことができる。

【0053】

上述したように、本開示の態様によるSOC皮膜またはSOC層は、大気プラズマ堆積により形成される。多種多様な種類の化学前駆体を大気プラズマ堆積において使用して、本開示の態様によるSOC層を形成することができる。例えば、非常に多種多様な種類のシロキサン及び有機シランは、特定の形態で用いることができる。幾つかの例示的な化学前駆体として、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1，2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTESE)、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDSN)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、またはこれらの材料の組み合わせを挙げることができる。

30

【0054】

特定のSOC層を、大気プラズマ堆積を利用することにより形成することができる調整可能性に少なくとも部分的に起因して、非常に多種多様な種類のポリマー樹脂基板を本開示の態様に従って用いることができる。この点に関して、ポリマーマトリックス基板の特定の化学物質は一般的に限定されない。例えば、ポリマーマトリックス基板は、ポリイミド、ビスマレイミド、ベンゾオキサジン、熱可塑性物質（例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトンなど）、エポキシ、シアノ酸エステル、またはこれらの材料の組み合わせを含むことができる。

40

【0055】

特定の態様では、ポリマーマトリックス基板はポリイミド、好適には、高性能用途及び/又は高耐熱性用途に適するものとして認識されているポリイミドを含む。更に詳細には、本開示の特定の態様による複合材料形成に適するポリイミドの例として、米国特許第3，714，149号(Serafini et al.)、第5，338，827号(Serafini et al.)、第5，171，822号(Pater)、第5，08

50

1, 198号(Pater et al.)、第7, 041, 778号(Curliss et al.)、第6, 958, 192号(Hergenrother et al.)、第5, 412, 066号(Hergenrother et al.)、第6, 124, 035号(Hergenrother et al.)、及び第5, 654, 396号(Lubowitz et al.)に開示されているポリイミドを挙げることができ、各特許文献の内容は、本明細書において参照されることにより、当該特許文献の内容全体が本明細書に組み込まれる。このようなポリイミドマトリックス樹脂の幾つかの好適な特定の例として、PMR-15(米国特許第3, 745, 149号に記載されている)、PMR-II-50、RP-46を挙げることができ、そしてPETI-5及びPETI-330のようなフェニルエチニル末端封止ポリイミド、HFPE-52-II、及びAFR-PE-4を挙げることができ、各特許文献の内容は、本明細書において参照されることにより、当該特許文献の内容全体が本明細書に組み込まれる。

10

【0056】

特定の態様では、本開示は、ポリマーマトリックス基板及び熱酸化バリア皮膜を備える複合材料を提供する。熱酸化皮膜は、大気プラズマ堆積により形成されるSOC層を含む。好適には、SOC層は、約100～約900nmの厚さを有し、そしてポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆する。SOC層は、ポリマーマトリックス基板の内部へ拡散する酸素の量を低減する(または、殆ど無くす)ことができるので有利である。

【0057】

酸素透過耐性は、本開示の態様に従って、酸素拡散係数測定装置により、SOC皮膜について測定することができる。本開示の態様によるSOC層で被覆されたポリマーマトリックス基板は、熱酸化雰囲気中に晒して、耐熱保護性を評価することができる。例えば、熱酸化安定性試験では、サンプル(例えば、SOCで被覆したポリマーマトリックス基板)をチャンバ内に配置することができ、このチャンバ内を一定の空気流が、チャンバ室内を5回/時間の割合で排気するために十分な流量で流れる。試験温度、圧力、及び時間は、非保護(非被覆)ポリマーマトリックス基板の劣化を測定して、直接比較が行えるように選択することができる。SOC皮膜の酸素バリア性は、非保護複合材料サンプルに対する保護複合材料サンプルの重量減少により判断することができる。

20

【0058】

熱酸化安定性(TOS)は、複合材料が、空気のような酸素含有雰囲気の高温に、重量減少及び/又は特性低下を最小限に抑えて耐えることができる能力である。複合材料では、圧縮強度が樹脂で決まる特性であるので、長時間に亘って高温に晒された後の圧縮強度の保持は、TOS指標としてモニタされる。経時的な重量減少を指標として使用することもできる。ポリマーは、蒸発のようなメカニズムにより劣化して、複合材料の質量が、このポリマー減少により低下してしまう。TOSを測定するために本明細書において使用される1つの試験では、ポリマー材料または複合材料の細片をチャンバ内に配置して、チャンバ内の温度及び圧力を高くして所定の温度及び圧力とし、そしてこれらの状態を、最長で数千時間に亘って、試験の過程で複数回の雰囲気変更を行ないながら保持する。次に、これらの細片を取り出し、そして重量減少について、そして圧縮強度及び/又はせん断強度の保持について試験する。重量減少、及び圧縮強度の保持は、高性能環境における使用状態を反映し、そしてポリマー材料の長期安定性の指標となる。TOSがより高いことは、高温で、かつ空気中で長期間に亘って使用される材料にとって重要である。

30

40

【0059】

本開示の特定の態様による複合材料は、本開示の態様による同じポリマー基板を含み、かつSOC層を備える熱酸化バリア層を含まない複合材料と比較して、次の値: 10%、7%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、及び0%のうちの少なくともいずれかの値だけ(例えば、0.1～10%、0.1～7%など)少ない重量減少を示すというTOS(熱酸化安定性)を有することができる。

【0060】

図3は、本開示の1つの態様による複合材料が、ポリマーマトリックス基板10の上に

50

堆積するSOC層を含む熱酸化バリア皮膜15を備える様子を示している。

【0061】

別の態様では、本開示は、大気プラズマ堆積を利用して、ポリマーマトリックス基板の少なくとも1つの表面に堆積させたSOC層を備える接着促進層を含む複合材料を提供する。接着促進層を使用して、既知の（または、将来予想される）酸素バリア層（OBL）を複合材料の上に固着させることができる。すなわち、OBLは、接着促進層のほぼ全体（または、全て）を覆うように堆積させて、接着促進層が、ポリマーマトリックス基板とOBLとの間に挟まれるようにする。この点に関して、接着促進層は、少なくとも1つの点で、ポリマーマトリックス基板及びOBLの調整可能な結合層として機能する。有利な点として、例えば、接着促進層は、OBLが複合材料に付着する付着強度を向上させることができる。例えば、本開示の態様による接着促進層は、同じポリマー基板の上に直接堆積させた同じOBLの接合強度と比較して、ポリマー基板に対するOBLの接合強度を向上させることができる。

10

【0062】

当該OBLは、現在公知になっている（または、将来開発されるOBL材料）OBL材料を含むことができ、これらのOBL材料は、ポリマーマトリックス基板への酸素拡散を低減する（または、殆ど無くす）。一般的に、OBL材料は、金属材料、セラミック材料、または金属材料及びセラミック材料の組み合わせを含むことができる。OBL層を形成するために使用することができる例示的な材料として、シリコン酸化物、アルミニウム、及びアルミニウム酸化物のような既知の酸素バリアを挙げることができる。

20

【0063】

本開示の特定の態様によれば、接着促進層は、同じポリマー基板の上に直接堆積させた同じOBLの接合強度と比較して、ポリマー基板に対するOBLの接合強度を向上させることができる。例えば、複合材料は、ポリマー基板とSOC層との間の第1接合強度、及びSOC層とOBLとの間の第2接合強度を有することができる。第1接合強度及び第2接合強度はそれぞれ、同じOBLと同じポリマー基板との間に直接挟まれた場合の比較例の接合強度よりも大きい。従って、接着促進層を取り入れると、OBL材料がポリマーマトリックス基板に付着したままの状態が保持されて、複合材料の熱酸化安定性を確実に向上させ易くなる。

【0064】

30

特定の態様では、例えば複合材料は、ポリマーマトリックス基板と工業的に公知のOBL、または将来実現可能なOBLとの間に挟まれるSOC層を含むことができ、この場合、SOC層は、2つの異種構成部材（例えば、基板及びOBL）を付着させる「結合層」として、そしてポリマーマトリックス基板への酸素拡散を防止する補助酸素バリアとしても同時に機能する。

【0065】

図4は、本開示の1つの態様による複合材料が、ポリマーマトリックス基板10の少なくとも1つの表面に堆積するSOC層を含む接着促進層20を備える様子を示している。接着促進層20は、ポリマーマトリックス基板10の少なくとも1つの表面とOBL30との間に挟まれる。

40

【0066】

別の態様では、本開示は、本開示の態様による複合材料を形成する方法を提供する。特定の態様によれば、複合材料を形成する方法は、SOC層を含む熱酸化バリア皮膜を、ポリマーマトリックス基板の少なくとも1つの表面に直接、大気プラズマ堆積を利用して堆積させる工程を含む。熱酸化バリア皮膜は、ポリマーマトリックス樹脂への酸素拡散の度合い及び/又は速度を低減するので有利である。従って、本開示の特定の態様は、本開示の態様による熱酸化バリア皮膜を含まない同じポリマー基板の複合材料よりも高い度合いの熱酸化安定性を示す。

【0067】

図5に示すように、例えば本開示の特定の態様は、1つ以上のポリマー基板100を供

50

給し、続いてSOC層150を含む熱酸化バリア皮膜を、ポリマー基板の少なくとも1つの表面に直接堆積させて複合材料を形成する工程を含むことができる。図5には図示されないが、ポリマー基板は、SOC層をポリマー基板の上に堆積させる前に、従来の物理的方法または化学的方法により予めクリーニングしておくことができる、そして/またはプラズマ前処理することができる。図5に示す態様によれば、SOC層は、十分高い熱酸化安定性を、結果として得られる複合材料に付与することができるので、従来から用いられてきた熱酸化バリア層を必要に応じて使用しないで済ませることができる。

【0068】

本開示の態様による特定の方法では、複合材料は、SOCを含む接着促進層をポリマーマトリックス基板の少なくとも1つの表面に堆積させ、続いてOBLを、接着促進層のほぼ全体を覆うように堆積させることにより形成される。接着促進層は、少なくとも1つの点で、結合層として機能して、ポリマーマトリックス基板へのOBLの接合を容易に促進し、かつより長く継続させる。特定の態様では、例えば接着促進層を特別に調整して、異種材料（例えば、2つの構成部材の間の直接接合が非常に弱い、または行なわれないことから分かるように、OBL層はポリマーマトリックス基板とは異種の材料である）を結合させることができる。有利な点として、SOC層は、大気プラズマ堆積により形成され、この大気プラズマ堆積では、高度な調整が、結果として得られる複合材料の特定のポリマーマトリックス基板、OBL、及び/又は特定の応用形態について可能になる。OBLは、ポリマー基板への酸素拡散を低減し、そして種々の金属材料、セラミック材料、または金属材料及びセラミック材料の組み合わせのような公知のOBL材料を含むことができる。OBLは、接着促進層の上部に（例えば、接着促進層を覆うように）、このような材料を堆積させるために知られている任意の方法により堆積させることができる。

【0069】

接着促進層は、同じポリマー基板の上に直接堆積させた場合の同じOBLの接合強度と比較して、ポリマーマトリックス基板に対するOBLの接合強度を向上させるので有利である。この点に関して、SOC層は層間層として機能し、この層間層の上に、異なる層（例えば、従来のOBL）を堆積させることができる。

【0070】

図6に示すように、例えばSOC層がポリマー基板と従来のOBLとの間に挟まれる構成の本開示の特定の態様は、1つ以上のポリマー基板200を供給し、続いてSOC250を含む接着促進層を、ポリマー基板の少なくとも1つの表面に堆積させる工程を含むことができる。次に、SOC被覆ポリマー基板にOBL堆積工程275を実施し、このOBL堆積工程では、従来のOBLをSOC層の上部を覆うように堆積させて、SOC層がOBLとポリマー基板との間に挟まれて、本開示の特定の態様による複合材料を形成するようにする。図7には図示されていないが、ポリマー基板は、SOC層をポリマー基板の上に堆積させる前に、従来の物理的方法または化学的方法により予めクリーニングしておくことができる、そして/またはプラズマ前処理することができる。

【0071】

前述したように、SOC皮膜/層は、大気プラズマ堆積により形成される。大気プラズマ堆積を使用する種々利点のうちの1つの利点は、原子酸素のような化学反応種が非常に大量に発生すると、前駆体を下流の滞留プラズマに混合することができ、この滞留プラズマでは、前駆体が、プラズマ中にある反応性中性原子と反応して皮膜を基板の上に形成することができることである。大気プラズマ堆積では、反応種濃度を、より古い従来の堆積法よりもずっと高くすることができ、そして大気プラズマ堆積をリモートモードまたはダウンストリームモードで使用するすることができるので有利である。SOC皮膜をポリマーマトリックス基板の上に堆積させるために適する1つの適切な大気プラズマ堆積システムが、Sulfix（登録商標）Technologies LLC（USA）製のPrecursor Delivery SystemのATOMFLOTM Model 400である。

【0072】

本開示の態様によるSOC層を形成する化学前駆体材料として一般的に、シラン、有機シラン、またはシラン及び有機シランの組み合わせを挙げることができる。特定の態様に適する幾つかの例示的な化学前駆体として、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTESE)、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDSN)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、またはこれらの材料の組み合わせを挙げることができる。

【0073】

広く理解されていることであるが、大気プラズマ堆積は幾つかのパラメータを有し、これらのパラメータは、一斉に調整するか、または互いに個別に調整することにより、結果として得られるSOC皮膜を所望の用途に合わせて調整することができる。以下の操作パラメータ群、及び各パラメータに関連する範囲は、動作条件の単なる例示に過ぎず、これらの動作条件を用いて、本開示の態様によるSOC層を形成することができる。被覆対象の基板からのプラズマ照射ヘッドの高さは、必要に応じて、例えば1mm~1cm(例えば、2~7mm、3~6mm)に調整することができる。ヘリウムまたはアルゴン(1次ガスとしての)の流量は、約20~50リットル/分(LPM)(例えば、20~40、25~35LPM)の範囲で変えることができる。プラズマ電力は、約80W~180W(例えば、100~150W、120~150W)の範囲で変えることができる。酸素ガス流は、例えば0.1~1LPMの範囲とすることができる。不活性ガス(例えば、ヘリウム)のバブラー流量は、約0.1~2LPMの範囲とすることができる。不活性ガスの希釈流量は、約0.5~5.0LPMの範囲とすることができる。化学前駆体の温度は、室温から化学前駆体として利用される特定の化学物質の沸点を最高温度とする温度まで変えることができる。プラズマ照射ヘッドは通常、ロボットアームに取り付けられ、このロボットアームをプログラムして、SOC皮膜を基板の所定のスペースに塗布している。ロボットアームが移動する速度を変えることもできる。例えば、ロボットアームが移動する速度は、10~100mm/sの範囲とすることができる。

【0074】

図7Aは、本開示の特定の態様による大気プラズマ堆積装置の概要を模式的に表わしている。大気プラズマ堆積装置50は、電氣的に接地される外側電極52と、そして外部電圧が印加される内側電極54と、を含む。外部電圧は、高周波高電圧発生装置57から供給することができる。特定の態様では、発生装置57は内側電極54に、例えば約5~30kVの電圧を供給することができ、そして電圧の周波数は、例えば10~20kHzの範囲とすることができる。大気プラズマ堆積装置50は、装置50の第1端部に流入するプラズマガス/作用ガス入口ストリーム56を含む。好適には、プラズマガス/作用ガス入口ストリーム56は、ヘリウムガス、酸素ガス、またはヘリウムガス及び酸素ガスの混合ガスを含む。プラズマ放電領域58は普通、プラズマガス/作用ガス入口ストリーム56とは反対側の装置50の端部に位置する。動作状態になると、プラズマストリーム60は、装置50のプラズマ放電領域58から放出される。本明細書において説明される化学前駆体のような1種類以上の化学前駆体62は、プラズマストリーム60に、前駆体流入口64を介して混入させることができる。図7Aに示すように、SOC層15は、ポリマー基板10の表面に堆積させることができる。

【0075】

図7Aは、1個の電極(例えば、図7Aのプラズマ放電領域58)でストリーム放電する装置50を示しているが、特定の好適な態様では、複数のプラズマ放電領域を設けるシャワーヘッド型の構成を備える装置を利用する。例えば、図7Bは、複数のプラズマ放電領域を設けるシャワーヘッド型の構成を備える装置を示している。図7Bに示すように、大気プラズマ堆積装置50は、複数の放電孔158を含むシャワーヘッド型放電ヘッド152を備えることができる。電源157及び化学前駆体162は、装置50の上部に接続することができる。このような態様では、これらの化学前駆体は、ヘッドの内部からプラ

10

20

30

40

50

ズマ反応ガス滞留領域 160 に供給することができ、このプラズマ反応ガス滞留領域 160 では、化学反応及び膜堆積が生じる。複数のプラズマ放電領域を設けるシャワーヘッド型の構成を含む市販の 1 つの装置として、Sulfix (登録商標) Technologies LLC (USA) 製の ATOMFLOTM Model 400 を挙げることができる。

【実施例】

【0076】

合計 8 個のパネル (ポリイミド複合材料: T650 炭素繊維で補強された AFR-PE-4 ポリイミド樹脂) が、約 200 ~ 500 nm の範囲の厚さの SOC 層を有し、当該 SOC 層をパネルの上に、大気プラズマ堆積により、Sulfix (登録商標) Technologies LLC (USA) 製の Precursor Delivery System の ATOMFLOTM Model 400 を利用して堆積させて、これらの SOC 層をこれらの実施例の各実施例において形成した。利用する化学前駆体は、TMCTS 及び OMCTS であった。SOC 層をポリイミド基板の上に堆積させる前に、前処理工程を行なった。詳細には、ポリイミド基板を、50% の電力で 4 分の時間をかけて、March Plasmod GCM-200 を用い、空気をプラズマガスとして使用して前処理した。9 番目のパネル (図 8 I) を用意し、そして試験して、SOC をパネルの上に大気プラズマ堆積により堆積させた 8 個のパネルとの比較を行なった。9 番目のパネルは、真空紫外光 CVD 膜で被覆した状態で供給した。

【0077】

試験ごとに変更した操作変数だけでなく、それぞれの値が、以下の表 1 に要約されている。表 2 は、大気プラズマ堆積の操作パラメータ群の要約であり、これらの操作パラメータは、固定条件として全ての試験時に保持された。しかしながら、8 回の試験時に固定条件となるように選択されたこれらの操作パラメータは、必ずしもこれらの特定の値に固定される、または設定される必要がないことに留意されたい。例えば、プラズマ化学蒸着ガス供給源と、それに最も近いポリイミド基板表面との間の高さは、本明細書において説明される例示的な試験に用いられる 5 mm 高さから容易に変えることができる。例えば、基板の上方に位置する蒸着ガス供給源の高さは、1 mm ~ 1 cm の範囲で変えることができる。

【0078】

表 3 は、SOC 層で 100 mm x 138.5 mm のポリイミド基板を被覆するために要する時間を簡単に要約したものである。しかしながら、結果として得られる SOC 層の蒸着速度及び / または蒸着密度は、大気プラズマ堆積の操作パラメータ群のうちの 1 つ以上の操作パラメータを調整することにより調整することができることに留意されたい。

【0079】

試験番号	電力／ O2 (Lpm)	バブラー (Lpm)	速度 (mm/sec)	前駆体	希釈率 (Lpm)
1	150/0.45	1.5	50	OMCTS	1.5
2	150/0.45	1.5	10	OMCTS	0.5
3	150/0.45	1	50	TMCTS	1.5
4	150/0.45	1	10	TMCTS	0.5
5	120/0.2	1.5	50	TMCTS	0.5
6	120/0.2	1.5	10	TMCTS	1.5
7	120/0.2	1	50	OMCTS	0.5
8	120/0.2	1	10	OMCTS	1.5

表 1 : 大気プラズマ堆積を用いた試験における操作パラメータ群の違い

【 0 0 8 0 】

試験番号	高さ (mm)	ヘリウム流量 (Lpm)	前駆体の温度
1	5	30	30
2	5	30	30
3	5	30	30
4	5	30	30
5	5	30	30
6	5	30	30
7	5	30	30
8	5	30	30

表 2 : 大気堆積試験に使用される固定条件

【 0 0 8 1 】

試験番号	1	2	3	4	5	6	7	8
時間 (min)	94.5	94.5	57.3	57.3	57.3	57.3	94.5	94.5

表 3 : 100mm×138.5mmのポリイミド複合材料に皮膜を施すために要する時間

【 0 0 8 2 】

これらのサンプル（例えば、SOC層で被覆されたポリイミド複合材料）の各サンプルは、酸素バリア機能について、232 の温度で、約7,752時間の時間をかけて試験し、重量減少データは、雰囲気中に3,432時間の時間をかけて晒した後に取得した。これらの試験は、それぞれのSOC皮膜がポリイミド基板に付着したままの状態を保持する機能、及び酸化による重量減少を防止する機能を示すために行なわれた。上に説明したように、これらのSOC層は、OMCTS前駆体及びTMCTS前駆体を使用して大気圧プラズマ法で堆積させ、そして「CVD」サンプルは、OMCTSを用いて真空チャンバ内で堆積させた。この更に別の試験の結果は、表4に要約されている。

【 0 0 8 3 】

サンプル	初期重量, g	最終重量, g	重量減少, g	重量減少, %
C1	57.016	56.411	-0.605	-1.07
C2	56.446	55.660	-0.786	-1.41
C3	56.738	56.319	-0.419	-0.74
C4	56.643	56.336	-0.307	-0.54
C5	54.025	56.366	-0.659	-1.17
C6	56.664	55.829	-0.835	-1.50
C7	56.839	55.809	-1.03	-1.85
C8	56.748	55.307	-1.441	-2.61
CVD	56.790	56.233	-0.557	-0.99

表 4 : 232℃ の温度で3,432時間の時間をかけて行なったSOC被覆ポリイミド複合材料の高温試験

【 0 0 8 4 】

フーリエ変換赤外線吸収スペクトル（FTIR）を用いた更に別の試験を、これらのSOC層に対して以下の3つの時点：（1）上に説明したエージングプロセスを実行する前；（2）約3,432時間の時間をかけてエージングを実行した後；（3）7,752時間の時間をかけてエージングを実行した後に行なった。各サンプルに関するそれぞれのFTIRスペクトルを図8A～8Iに示す。特定の態様による特に好適な態様は、FTIRスペクトルの安定性をエージング時間/雰囲気暴露時間に対して有している。所定のパネルの場合、すなわち未エージングの（例えば、エージングを受けていない）パネルを表わすFTIRスペクトルと、エージングを受けたパネルを表わす次のFTIRスペクトルを比較したときに、大きな変化があってはならない。これらのSOC皮膜は、エージングを受けていない場合のFTIRスペクトルからエージングを受けた場合のFTIRスペクトルに変化する度合いがほんのわずかである（または、好適には、変化しない）という比較が行われた場合に安定していると考えられる。このような例では、これらのSOC層は、試験期間中に安定しており、かつ酸化していない、または熱的に劣化していないと考えることができる。これとは異なり、エージングを受けていない場合からエージングを受けた場合に大きな差を示すFTIRスペクトルは、これらのSOC層が経年変化を経るときに、化学的に変化しているので、特に好ましくない。言い換えれば、異なる長さのエージング時間が過ぎた後のFTIRスペクトルの変化は、表面の化学組成が、酸素分子及び他の分子との反応により変化していることを示唆する。図8C、8D、及び8Gに関連する局面に対応するFTIRスペクトルは、高温雰囲気中に置かれた後の化学組成の変化が最も小さいことを示している。

【0085】

本明細書において説明される本開示の多くの変形及び他の態様は、これらの開示に関わり、かつこれまでの記載及び関連する図面に提示される教示の恩恵を受けるこの技術分野の当業者であれば想到することができるであろう。従って、本開示は、開示される特定の態様に限定されるべきではなく、かつ変形及び他の態様は、添付の請求項の範囲に含まれるべきであることを理解されたい。特定の用語を本明細書において用いているが、これらの用語は、一般的かつ記述的な意味にのみ用いられ、限定するために用いられるのではない。

また、本願は以下に記載する態様を含む。

（態様1）

ポリマー基板と、そして熱酸化バリア皮膜と、を備え、該熱酸化バリア皮膜は、約100～約900nmの厚さを有し、かつ前記ポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆するシリコンオキシカーバイド（SOC）層を含む、複合材料。

（態様2）

前記SOC層は、大気プラズマ堆積により形成される、態様1に記載の複合材料。

（態様3）

前記SOC層は、約3%～約50%の範囲の炭素含有量を含む、態様2に記載の複合材料。

（態様4）

前記SOC層は、約3%～約50%の範囲のシリコン含有量を含む、態様2に記載の複合材料。

（態様5）

前記SOC層は、約3%～約50%の範囲の酸素含有量を含む、態様2に記載の複合材料。

（態様6）

前記SOC層は、前記ポリマー基板への酸素拡散を低減する、態様2に記載の複合材料。

（態様7）

前記複合材料は、同じ前記ポリマー基板を備え、かつ前記SOC層を含まない複合材料と比較して、約5.0%未満の重量減少の熱酸化安定性（TOS）を有する、態様6に記載

載の複合材料。

(態様 8)

前記複合材料は、同じ前記ポリマー基板を備え、かつ前記SOC層を含まない複合材料と比較して、約2.0%未満の重量減少の熱酸化安定性(TOS)を有する、態様6に記載の複合材料。

(態様 9)

前記ポリマー基板は、ポリイミド、エポキシ、ビスマレイミド、及びシアン酸エステルから選択されるポリマーマトリックスを含む、態様2に記載の複合材料。

(態様 10)

前記ポリマー基板はポリイミドマトリックスを含む、態様2に記載の複合材料。

10

(態様 11)

(i) ポリマー基板と；(i i) 約100～約900nmの厚さを有し、かつ前記ポリマー基板の少なくとも1つの表面を被覆するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含む接着促進層と；そして(i i i) 前記接着促進層の上に堆積し、かつ前記接着促進層の略全体を覆う酸素バリア層(OBL)と、を備える、複合材料。

(態様 12)

前記SOC層は、大気プラズマ堆積により形成される、態様11に記載の複合材料。

(態様 13)

前記SOC層は、約3%～約30%の範囲の炭素含有量；約10%～約50%の範囲のシリコン含有量；及び約10%～約50%の範囲の酸素含有量を含む、態様11に記載の複合材料。

20

(態様 14)

前記OBLは、前記ポリマー基板への酸素拡散を低減し、前記OBLは、金属材料、セラミック材料、または金属材料及びセラミック材料の組み合わせを含む、態様11又は12に記載の複合材料。

(態様 15)

前記接着促進層は、同じ前記ポリマー基板の上に直接堆積する同じ前記OBLの接合強度と比較して、前記ポリマー基板に対する前記OBLの接合強度を向上させる、態様11又は12に記載の複合材料。

(態様 16)

前記複合材料は、前記ポリマー基板と前記SOC層との間の第1接合強度、及び前記SOC層と前記OBLとの間の第2接合強度を有し、前記第1接合強度及び前記第2接合強度はそれぞれ、同じ前記OBLと同じ前記ポリマー基板との直接間の比較強度のものよりも大きい、態様15に記載の複合材料。

30

(態様 17)

前記複合材料は、約2.0%未満重量減少の熱酸化安定性(TOS)を有する、態様11又は12に記載の複合材料。

(態様 18)

前記ポリマー基板は、ポリイミド、エポキシ、ビスマレイミド、及びシアン酸エステルから選択されるポリマーマトリックスを含む、態様11又は12に記載の複合材料。

40

(態様 19)

前記ポリマー基板はポリイミドマトリックスを含む、態様11又は12に記載の複合材料。

(態様 20)

複合材料を形成する方法であって、前記方法は：約100～約900nmの厚さを有するシリコンオキシカーバイド(SOC)層を含む熱酸化バリア皮膜を、ポリマー基板の少なくとも1つの表面に堆積させる工程を含む、方法。

(態様 21)

前記堆積させる工程は、前記SOC層の、大気プラズマ堆積(APDP)による堆積を含む、態様20に記載の方法。

50

(態 様 2 2)

前記 A P D P は、前記 S O C 層の化学前駆体の使用を含み、該化学前駆体は、シラン、有機シラン、またはシラン及び有機シランの組み合わせを含む、態様 2 1 に記載の方法。

(態 様 2 3)

前記 A P D P は、前記 S O C 層の化学前駆体の使用を含み、該化学前駆体は、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、またはテトラメチルシクロテトラシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンの組み合わせを含む、態様 2 1 に記載の方法。

(態 様 2 4)

前記 S O C 層は、前記ポリマー基板への酸素拡散を阻止する、態様 2 0 又は 2 1 に記載の方法。

(態 様 2 5)

前記複合材料は、同じ前記ポリマー基板を備え、かつ前記 S O C 層を含まない複合材料と比較して、約 2 . 0 % 未満の重量減少の熱酸化安定性 (T O S) を有する、態様 2 4 に記載の方法。

(態 様 2 6)

複合材料を形成する方法であって、前記方法は：(i) 約 1 0 0 ~ 約 9 0 0 n m の厚さを有するシリコンオキシカーバイド (S O C) 層を含む接着促進層を、ポリマー基板の少なくとも 1 つの表面に堆積させる工程と；そして (i i) 酸素バリア層 (O B L) を、前記接着促進層の略全体を覆うように堆積させる工程とを含む、方法。

(態 様 2 7)

前記 S O C 層を堆積させる工程は、前記 S O C 層の、大気プラズマ堆積 (A P D P) による堆積を含む、態様 2 6 に記載の方法。

(態 様 2 8)

前記 A P D P は、前記 S O C 層の化学前駆体の使用を含み、該化学前駆体は、シラン、有機シラン、またはシラン及び有機シランの組み合わせを含む、態様 2 7 に記載の方法。

(態 様 2 9)

前記 A P D P は、前記 S O C 層の化学前駆体の使用を含み、該化学前駆体は、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、またはテトラメチルシクロテトラシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンの組み合わせを含む、態様 2 7 に記載の方法。

(態 様 3 0)

前記 O B L は、前記ポリマー基板への酸素拡散を低減し、前記 O B L は、金属材料、セラミック材料、または金属材料及びセラミック材料の組み合わせを含む、態様 2 6 又は 2 7 に記載の方法。

(態 様 3 1)

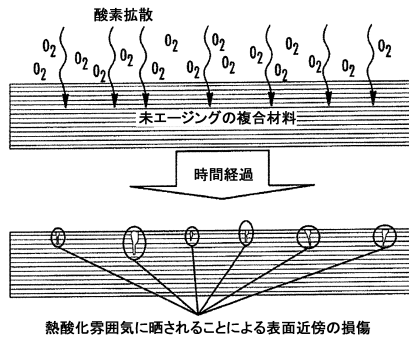
前記接着促進層は、同じ前記ポリマー基板の上に直接堆積する同じ前記 O B L の接合強度と比較して、前記ポリマー基板に対する前記 O B L の接合強度を向上させる、態様 2 6 又は 2 7 に記載の方法。

10

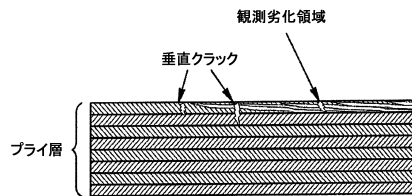
20

30

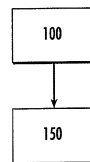
【図 1】



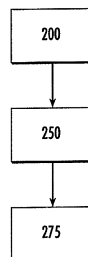
【図 2】



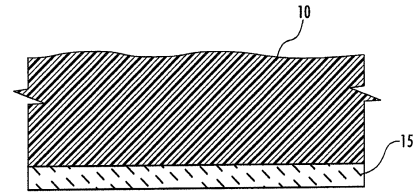
【図 5】



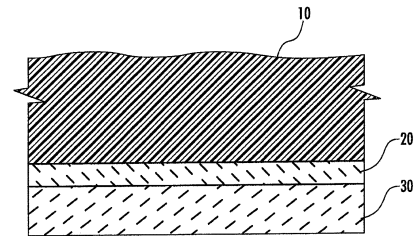
【図 6】



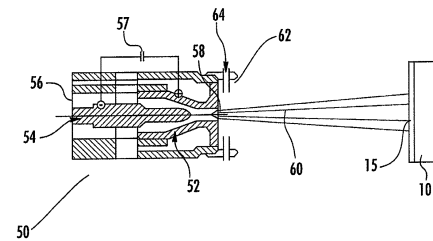
【図 3】



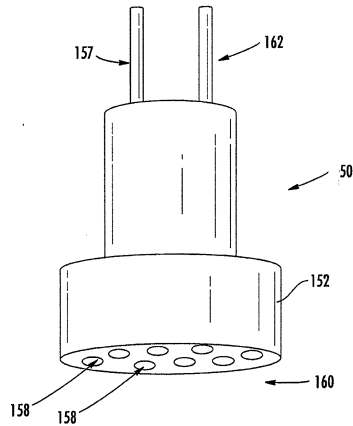
【図 4】



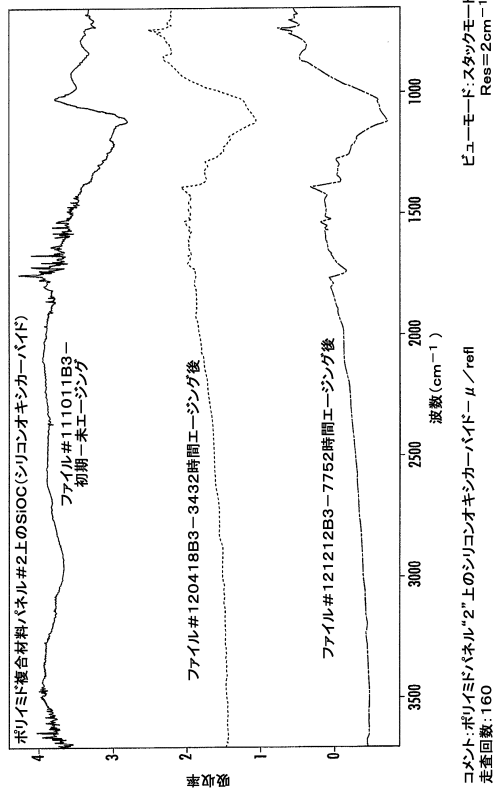
【図 7 A】



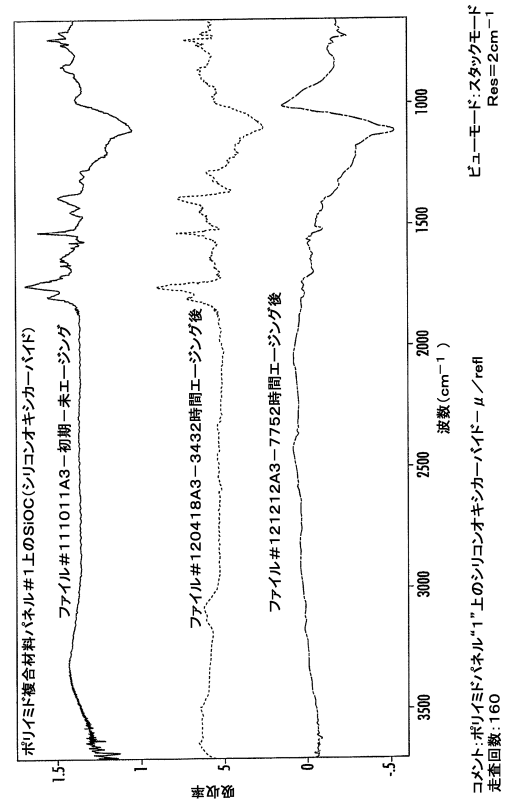
【図 7 B】



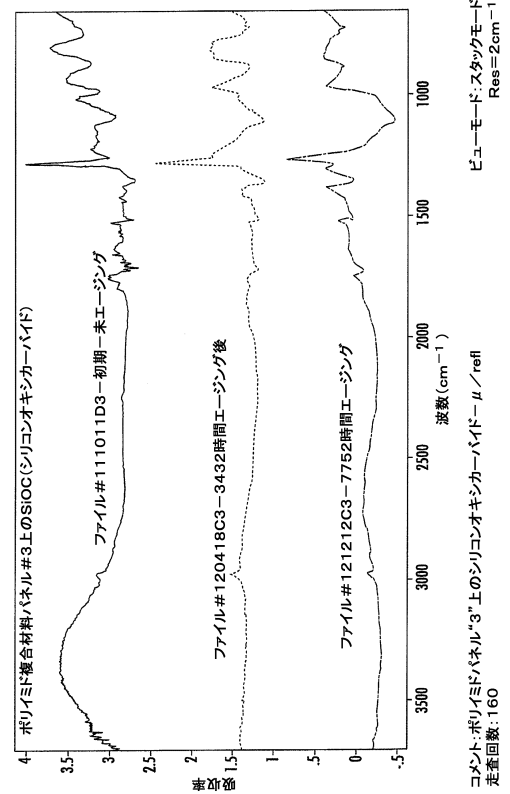
【図 8 B】



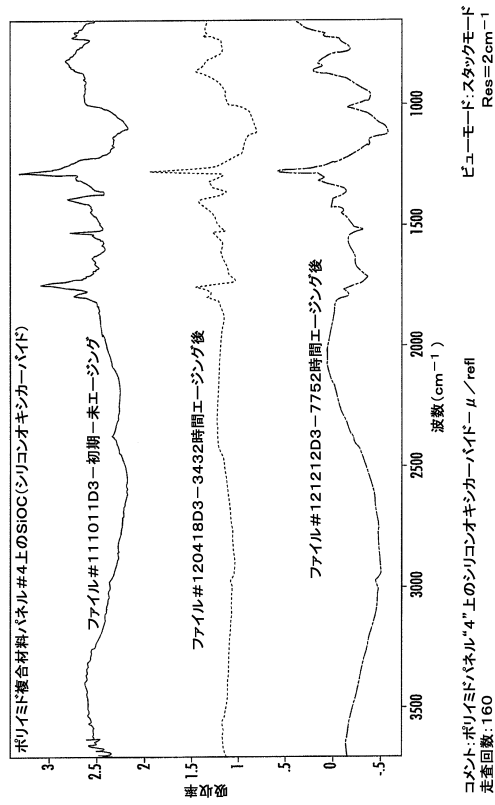
【図 8 A】



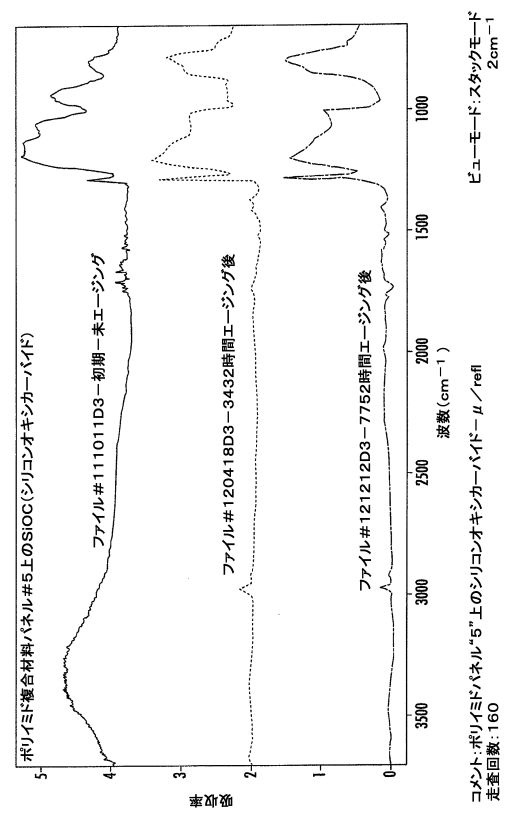
【図 8 C】



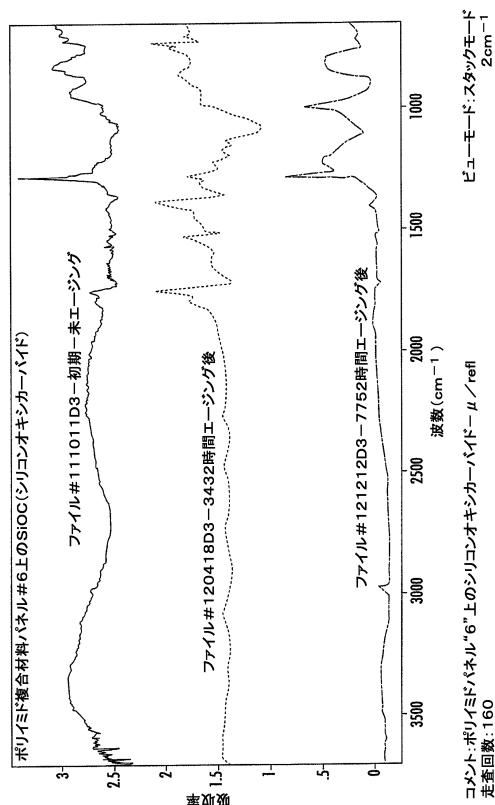
【図 8 D】



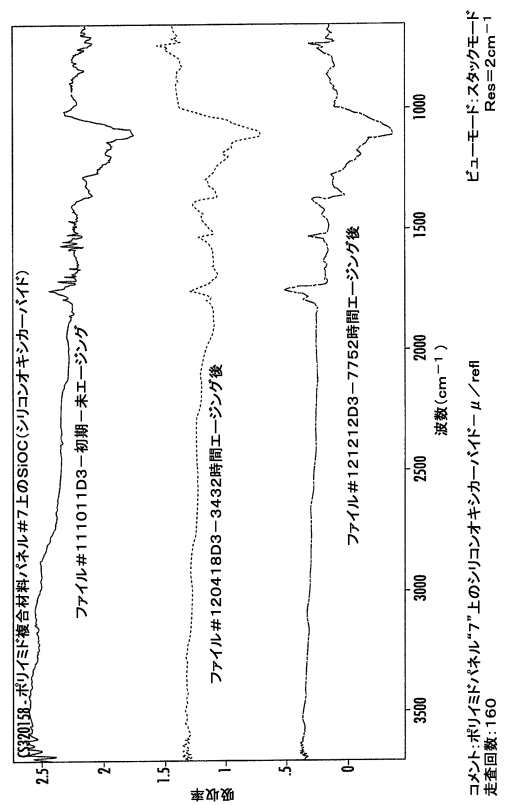
【図 8 E】



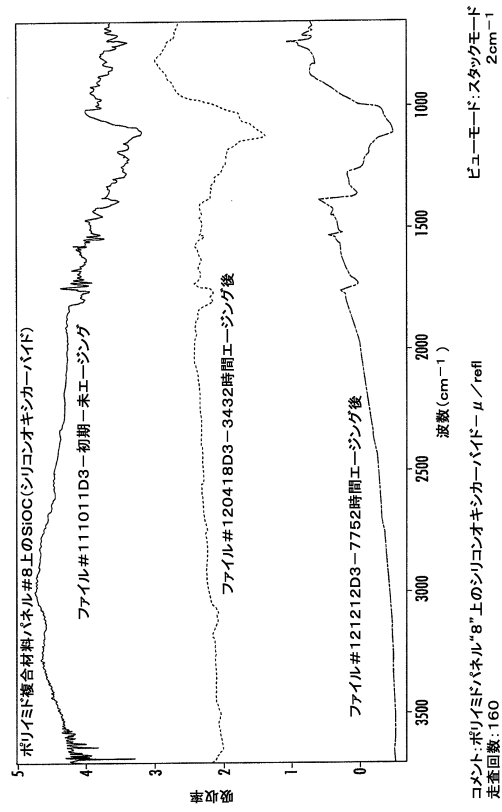
【図 8 F】



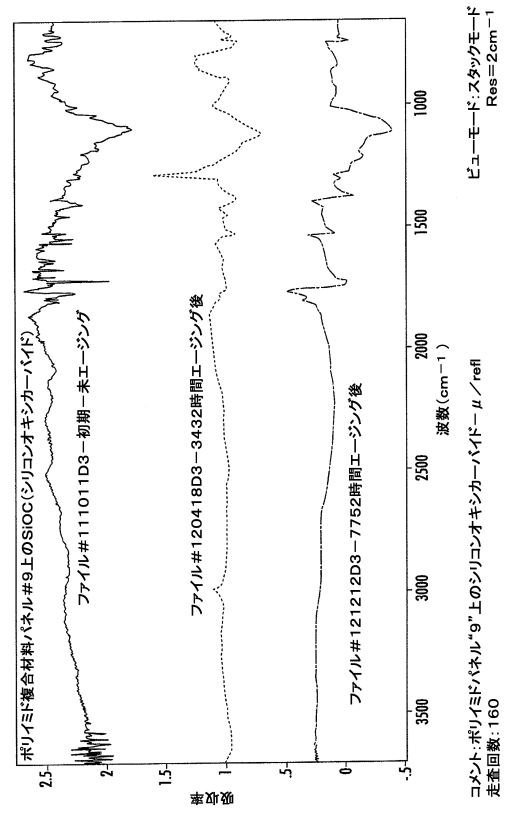
【図 8 G】



【図 8 H】



【図 8 I】



フロントページの続き

- (72)発明者 マトス, マーヴィ エー.
アメリカ合衆国 ワシントン 98115, シアトル, ノースイースト 65番 ストリート
4302
- (72)発明者 ラーナデー, アルボナ
アメリカ合衆国 ワシントン 98058, レントン, サウスイースト 155番 プレイス
15300, ユニット エー302
- (72)発明者 マーフィー, ローラ エム.
アメリカ合衆国 ワシントン 98011, ボセル, 123番 プレイス ノースイースト
16320

審査官 清水 晋治

- (56)参考文献 国際公開第2010/129149(WO, A1)
特開2010-158832(JP, A)
特表2009-539754(JP, A)
特表2009-511290(JP, A)
特表2008-520477(JP, A)
特表2005-537963(JP, A)
特開2006-123306(JP, A)
特開2011-039283(JP, A)
国際公開第2009/060958(WO, A1)
特開2002-317048(JP, A)
特開平05-320516(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C23C 16/00 - 16/56