(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114829670 B
(45)授权公告日 2024.07.02

(21)申请号 202080088728.8
(22)申请日 2020.12.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114829670 A
(43)申请公布日 2022.07.29
(30)优先权数据
19217863.0 2019.12.19 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/087042 2020.12.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/123183 EN 2021.06.24
(73)专利权人 旭硝子欧洲玻璃公司
地址 比利时卢万-拉-讷沃
(72)发明人 G·阿恩尔特
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 谭冀
(51)Int.Cl.
C23C 16/40(2006.01)
C23C 16/50(2006.01)
C23C 16/503(2006.01)
C23C 16/515(2006.01)
C23C 16/54(2006.01)
(56)对比文件
US 2017338083 A1,2017.11.23
审查员 赵亚斌

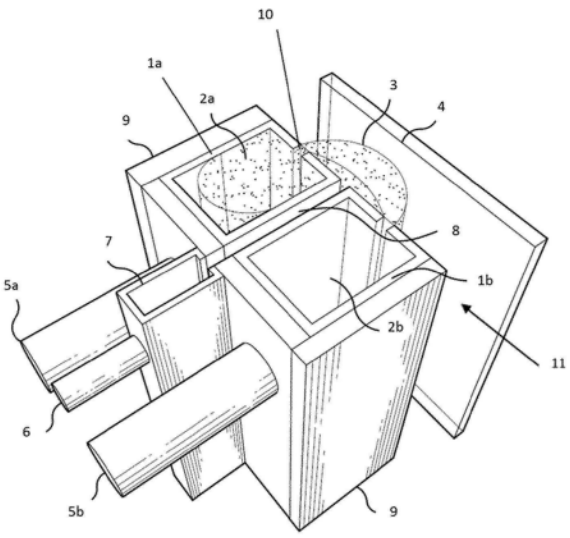
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

氧化硅涂覆的聚合物膜以及用于生产其的低压PECVD方法

(57)摘要

本发明涉及无应力透明氧化硅涂覆的聚合物基材。本发明进一步涉及一种用于使用包括至少一个空心阴极等离子体源的PECVD装置在聚合物基材上沉积基于无应力透明氧化硅的层的方法。



CN 114829670 B

1.一种用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,所述方法包括包含以下的阶段:

a.提供聚合物基材,

b.提供包括至少一个线性空心阴极等离子体源的低压PECVD装置,每个源包括连接到AC、DC或脉冲DC发生器的至少一对电极,用于所述基于氧化硅的层在所述基材上的沉积,

c.向所述等离子体源施加电力,使得所述等离子体的功率密度是在1kW与50kW/延米等离子体源之间,以及,

d.向所述聚合物基材以50与700sccm/延米所述等离子体源之间的流量施加硅氧化物的气态前体并且以1500与4000sccm/延米所述等离子体源之间的流量施加基于氧气或基于含氧衍生物的反应性气体,所述气态前体被注入到每个电极对的电极之间以及两对电极之间,所述反应性气体被注入所述空心阴极等离子体源的所述电极中。

2.根据权利要求1所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,将所述PECVD装置设置在维持在包括在0.005与0.025托之间的压力下的真空室中,并且其中每延米所述等离子体源的功率与所述真空室中的压力的比率是不大于1.5(kW/m)/毫托。

3.根据任一项前述权利要求所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,将所述PECVD装置设置在维持在包括在0.005与0.025托之间的压力下的真空室中,并且其中所述等离子体源的功率密度与所述真空室中的压力的比率是不小于0.2(kW/m)/毫托。

4.根据权利要求1或2所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,所述反应性气体选自纯的O_2以及O_2与惰性气体的混合物,其中O_2的流量与所述惰性气体的流量的比率是在2与50之间。

5.根据权利要求1或2所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,所述硅氧化物的前体选自SiH_4、TMDSO和HMDSO。

6.根据权利要求1或2所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,向所述等离子体源施加电力,使得所述等离子体的功率密度是在2kW与30kW/延米等离子体源之间。

7.根据权利要求1或2所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,向所述等离子体源施加电力,使得所述等离子体的功率密度是在3与15kW/延米等离子体源之间。

8.根据权利要求1或2所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,所述气态前体的流量是在150与500sccm之间。

9.根据权利要求1或2所述的用于在聚合物基材上生产基于氧化硅的层的方法,其中,所述气态前体的流量是在200与500sccm之间。

氧化硅涂覆的聚合物膜以及用于生产其的低压PECVD方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无应力透明氧化硅涂覆的聚合物基材。本发明进一步涉及一种用于在聚合物基材上、特别是在薄聚合物膜上、更特别是在基于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的薄聚合物膜上沉积基于无应力透明氧化硅的层的方法,以及一种用于促进层压材料与聚合物基材的粘附性的方法。特别地,该方法适合用于连续的涂覆工艺。

背景技术

[0002] 基于氧化硅的层可以用于不同目的的聚合物基材上。它们可以用作水蒸气或气体的阻隔层。它们还可以是用于改变聚合物膜的光学或光能特性的更复杂的多层堆叠体的一部分,例如像抗反射层堆叠体、低发射率绝缘层堆叠体或阳光控制层堆叠体。它们还可以用于改善聚合物基材与其他基材或粘合剂或与其他涂覆层的粘附性。

[0003] 为了生产基于氧化硅的层,可以使用所谓的PECVD方法(等离子体增强化学气相沉积)。对于各种层材料,当涂覆许多不同的基材时,可以使用这些方法。聚合物基材经常遇到的问题是基材温度的升高和等离子体反应物质对聚合物基材表面的蚀刻。例如,已知用微波激发和/或射频等离子体增强PECVD在13μm的PET基材上沉积厚度为20至30nm的SiO_2层和Si_3N_4层。虽然获得了令人关注的阻隔特性,但厚度为200nm的涂层在低于10nm m min^{-1}的动态沉积速率非常低。[A.S.da Silva Sobrinho等人,J.Vac.Sci.Technol.A[真空科学与技术杂志A]16(6),1998年11月/12月,第3190-3198页]。

[0004] 当通过PECVD在PET基材上沉积用于透明阻挡层的氧化硅时,可以实现氧气阻隔和水蒸气阻隔特性[R.J.Nelson和H.Chatham,Society of Vacuum Coaters[真空镀膜协会],34th Annual Technical Conference Proceedings[第34届年度技术会议论文集](1991)第113-117页以及M.Izu,B.Dotter,S.R.Ovshinsky,Society of Vacuum Coaters[真空镀膜协会],36th Annual Technical Conference Proceedings[第36届年度技术会议论文集](1993)第333-340页]。

[0005] 已知PECVD方法的缺点首先是它们的沉积速率太低而不能用于其中基材高速行进通过一个或多个沉积过程的工艺中,例如高速卷对卷工艺。此外,在已知的PECVD方法中,较高的沉积速率往往导致较高的基材温度,因此限制了使沉积速率最大化和/或需要用于聚合物基材的附加的冷却装置。此外,这些涂层与聚合物基材的粘附性往往是低的和/或涂层中的固有压缩应力通常是高的,导致经涂覆的PET基材的变形。

[0006] 此外,已知通过溅射施加基于氧化硅的层。溅射层的缺点是其高成本,这是由氧化硅溅射工艺的低生产率,即低动态沉积速率引起的。更重要的是对于薄聚合物膜,在除最小厚度之外的任何厚度下,溅射的基于氧化硅的涂层的固有压缩应力导致经涂覆的薄膜聚合物基材的变形。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是通过使用低压PECVD方法在聚合物基材上、特别是在聚合物

膜上获得基于氧化硅的层,对于本申请,该压力可以在0.005与0.025托之间,允许以下中的一项或多项:高沉积速率,高度透明的基于氧化硅的膜,以及使涂层中的应力的量最小化,特别是使经涂覆的薄聚合物基材的变形最小化并使分层的风险最小化。

[0008] 本发明还涉及一种通过PECVD方法在聚合物基材上、特别是在薄聚合物膜上生产基于氧化硅的层的方法,该方法包括包含以下的阶段:

[0009] a.提供聚合物基材,

[0010] b.提供包括至少一个线性空心阴极等离子体源的低压PECVD装置,每个源包括连接到AC、DC或脉冲DC发生器的至少一对电极,用于所述膜在所述基材上的沉积,

[0011] c.向所述等离子体源施加电力,使得所述等离子体的功率密度是在3kW与15kW/延米等离子体源之间,以及,

[0012] d.向所述聚合物基材以50与700sccm/延米所述等离子体源之间的流量施加硅氧化物的气态前体并且以1500与4000sccm/延米所述等离子体源之间的流量施加基于氧气或基于含氧衍生物的反应性气体,所述气态前体被注入到每个电极对的电极之间以及两对电极之间,所述反应性气体被注入所述中空阴极等离子源的所述电极中。

[0013] 本发明进一步涉及一种可以通过本发明的方法或该方法的任何实施例或该方法的实施例的任何组合制造的基于氧化硅的层。

[0014] 本发明进一步涉及一种涂覆有本发明的基于氧化硅的层的聚合物基材,可以通过本发明的方法或该方法的任何实施例制造的经涂覆的聚合物基材。

[0015] 通过本发明的方法可以获得高动态沉积速率。特别地,通过使用该方法,可以在高动态沉积速率下获得牢固地粘附在聚合物基材上的基于氧化硅的层。此外,如此涂覆的基材可能呈现出有限量的变形。本发明人已经发现,这通过以下的必要组合是可能的:线性空心阴极PECVD装置、等离子体的特定功率密度以及优选地当反应性气体的流量与气态前体的流量的比率至少是获得所述层所需的比率时。当沉积在聚合物基材上时,所述层还可以在它们的光学特性方面、特别是在透射率方面进行优化。通过本发明的方法沉积的基于氧化硅的层呈现出低应力,并且在涂覆过程期间基材承受低热负荷。据信,出于这些原因,所得经涂覆的基材呈现出低水平的变形以及高水平的涂层粘附性。

[0016] 本发明的PECVD方法展现出以上列举的加工优点中的一项或多项:至少200nm×m/min的高动态沉积速率,易于在工业规模上加工,可获得的层的优异的均匀性(厚度变化<5%),向聚合物基材的低量的热量传递、特别是在没有基材冷却的情况下,聚合物基材、特别是薄聚合物膜基材的低变形,以及适中的安装成本。

附图说明

[0017] 将通过举例方式并且参照附图更详细地解释本发明的这些和进一步的方面,在附图中:

[0018] 图1示出了低压PECVD装置的示意性截面,该装置包括一个线性空心阴极等离子体源,该等离子体源包括一对电极,这些电极涂覆涂有氧化硅的聚合物基材。

[0019] 图2示出了用于进行本发明的方法的卷对卷涂覆装置的截面。

[0020] 这些图并非按照比例绘制。

具体实施方式

[0021] 该方法需要低压PECVD装置,该装置在压力优选在0.005与0.025托之间、优选在0.010与0.020托之间并且更优选在0.013与0.015托之间的外壳中操作,该装置设置有连接到AC或脉冲DC发生器(其频率有利地是在5与150kHz之间、优选在5与100kHz之间),或者连接到DC发生器的线性空心阴极等离子体源。

[0022] 以下描述了PECVD装置实例。PECVD装置可以设置在真空室中。该真空室优选地布置成使得可以具有彼此相邻的提供不同沉积形式或表面处理的不同装置。在某些情况下,这些使得不同沉积形式成为可能的装置是用于磁控溅射沉积的扁平的或旋转的阴极。特别地,该真空室可以与运输基材的装置组合。特别地,该真空室可以与以卷对卷方式沿每个沉积装置运输薄聚合物膜的装置组合。

[0023] 本发明的PECVD装置可以由空心阴极等离子体源构成,该空心阴极等离子体源包括例如发生放电的连接到AC或脉冲DC发生器的至少一对电极,以及从中排出等离子体的电极中的开口。在优选实施例中,中空阴极等离子体源包括至少两对、至少三对或至少四对电极。每个电极或空腔连接到管,该管使得可以将气体或气体混合物引入空腔中,当放电发生时,该气体或气体混合物将被电离。

[0024] “包括线性空心阴极等离子体源的PECVD装置”用于意指包括一对或多对被配置为产生空心阴极放电的电极的线性等离子体增强化学气相沉积源。空心阴极等离子体源的一个实例描述于美国专利号8,652,586(Maschwitz)中,该专利通过引用以其全文结合在此。图1示出了可用于本发明的空心阴极类型的等离子体源。等离子体源包括平行、并排布置并且经由AC电源(未示出)连接的至少一对线性空心阴极电极(1a)和(1b)。电绝缘材料(9)被布置在空心阴极电极周围。等离子体生成气体经由入口(5a)和(5b)供应。前体气体经由前体气体入口(6)供应,并且被引导通过歧管(7)和电极之间的暗区中的前体注入缝隙(8),进入等离子体帘(3)。AC电源向这两个电极供应变化的或交变的双极性电压。AC电力供应最初驱动第一电极至负电压,从而允许等离子体形成,同时驱动第二电极至正电压,以将其用作电压施加电路的阳极。然后,该电力供应驱动第一电极至正电压,并且颠倒阴极和阳极的作用。随着这些电极之一被驱动至负(1a),相应的空腔内形成放电(2a)。然后,另一电极形成阳极,致使电子通过出口(10)避开等离子体并且行进至阳极侧,从而完成电路。因此,在基材(4)上方,沿着电极的长度,在第一电极与第二电极之间的区域中形成具有帘形(3)的等离子体。基材(4)目前以单个聚合物片材示出,然而它例如在卷对卷类型的涂覆装置中也可以是长条带形。这种用AC电力驱动空心阴极的方法有助于形成均匀的线性等离子体,该线性等离子体横跨聚合物基材,垂直于聚合物基材的行进方向(11)。出于本专利的目的,电极的电子发射表面也可以称为等离子体生成表面。

[0025] “闭路电子漂移”用于意指由交叉的电场和磁场所引起的电子电流。在许多常规的等离子体形成装置中,闭路电子漂移形成了封闭的环流路径或者电子流的“跑道”。在不存在闭路电子漂移的情况下操作本发明的空心阴极PECVD装置。

[0026] “AC电力”用于意指来自交流电源的电力,其中电压以正弦、方波、脉冲或者某一其它波形的方式在某一频率下变化。电压变化常常是从负到正(即,相对于地)。当为双极性形式时,由两根导线递送的功率输出通常相位相差约180°。

[0027] “电极”在等离子体生成期间,例如,在电极连接到提供电压的电力供应时,提供自

由电子。空心阴极的两个电子发射表面组合起来被认为是一个电极对。电极可以由本领域技术人员众所周知的材料(如钢、不锈钢、铜或铝)制造。然而,对于等离子体增强沉积方法,应该仔细选择这些材料,因为在操作期间不同的气体可能需要不同的电极材料来激发和维持等离子体。也可以通过为电极提供涂层来改善它们的性能和/或耐久性。

[0028] PECVD装置可以特别适用于连续的涂覆工艺,其中基材在PECVD装置下方不是静止的,而是在PECVD装置下方连续移动。基材可以特别是在垂直于等离子体源的长度的方向上行进。

[0029] 等离子体的功率密度定义为按照等离子体的尺寸在电极处产生的等离子体中耗散的功率。

[0030] "延米等离子体"(在这里也称为"等离子体的总长度")被定义为在横向于待涂覆的聚合物基材的行进方向的方向上由一对电极生成的等离子体的末端之间的距离。当等离子体源包括多于一对电极时,等离子体的总长度被定义为在横向于待涂覆的聚合物基材的行进方向的方向上由每对电极生成的等离子体的末端之间的距离的总和。

[0031] 在线性空心阴极等离子体源中,"等离子体的功率密度"可以被定义为施加在源上的总功率除以等离子体的总长度。

[0032] 根据本发明,可以使用基于氧气O_2或基于含氧衍生物的反应性气体,后者优选选自由臭氧、过氧化氢、水和CO_2组成的组。根据实施例,反应性气体另外可以有利地包括惰性气体,如氦、氮、氩、氖或氪,以促进前体的化学解离并通过源控制离子轰击。在有利的实施例中,反应性气体选自O_2或O_2-惰性气体混合物,例如O_2-Ar混合物。将一定量的此种可电离的反应性气体或气体混合物以一定的流量引入等离子体源的电极的空腔中,并且可以由质量流量计控制,这些质量流量计可以被放置在储气罐与等离子体源之间的管上。当使用O_2-惰性气体混合物时,O_2与惰性气体(例如O_2与Ar)的比率由O_2的流量与惰性气体的流量的比率定义,并且该比率位于2至50、优选10至30、非常有利地15至25的范围内。

[0033] 将硅氧化物的前体气体优选地以均匀的方式沿着等离子体源的长度、优选地至少在等离子体源的电极对的任意两个电极之间注入。该前体气体在与等离子体接触时被活化。使基材靠近等离子体源,并因此暴露于活化的前体,由活化的前体气体在基材上沉积基于氧化硅的薄层。前体气体在标准温度和压力条件下,即约室温和大气压下,可以是气态的。前体气体也可以是在标准温度和压力条件下为固体或优选为液体并且已经汽化的前体。

[0034] 注入等离子体中的反应性气体或气体混合物和前体气体的量,即流量,例如由液体或蒸气质量流量计控制。

[0035] 对于等离子体源的工作压力范围有利地是在0.005与0.025托之间。将用于本发明的方法的PECVD装置有利地设置在维持在0.005与0.025托之间的压力的真空室中,该压力可以通过真空泵送装置维持,同时注入各种反应物和前体气体。真空泵送优选地由涡轮分子泵提供,涡轮分子泵连接到封闭等离子体源的真空室,优选地被配置为在PECVD装置的上游和下游提供均匀的气体流。优选地,至少在被涂覆的基材的一侧上提供泵送。任选地,在与被涂覆的一侧相反的基材的一侧上另外地提供泵送。

[0036] 在本发明的某些实施例中,反应性气体与前体气体的比率足以将前体分子的至少所有C、H和Si转化为CO_2、H_2O和SiO_2。特别地,反应性气体的氧原子与前体分子的比率是每前

体分子至少2个O原子、有利地每前体分子5与30个之间的O原子。

[0037] 此外,在本发明的有利的实施例中,氧气或含氧衍生物的量至少足以潜在地将前体的所有碳、氢和/或硅转化为CO_2、H_2O和SiO_2。即,如果将前体的含碳、氢和硅的部分记为$C_xH_ySi_z$,则提供的氧原子的量q优选地是至少$q=2x+0.5y+2z$。事实上,发现对于较少量的氧气,基于氧化硅的膜的吸收增加。

[0038] 更具体地,每延米等离子体源的功率(即功率密度)与真空室中的压力的比率有利地是不大于1.5(kW/m)/毫托、更有利地不大于0.9(kW/m)/毫托、更有利地不大于0.8(kW/m)/毫托。发现,通过限制该功率与压力比率,基材的温升在涂覆过程期间保持非常温和。特别地,基材温度可以维持在不超过60℃、有利地不超过50℃、更有利地不超过45℃的温度,特别是在没有附加的基材冷却装置的情况下。

[0039] 换言之,在本发明的某些实施例中,通过控制如上所述的功率密度与压力比率,在没有附加的基材冷却装置的情况下,由于本发明的方法引起的基材温度的升高小于40℃、有利地小于30℃、更有利地小于25℃。基材温度可以使用热电偶测量或者使用不可逆的温度监控标签进行估计。

[0040] 在本发明的某些实施例中,通过PECVD方法使基材达到的温度是至少20℃、替代性地至少25℃、替代性地至少30℃。在没有用于基材的冷却装置的情况下,在整个涂覆过程中维持基材所达到的温度。

[0041] 在本发明的某些实施例中,每延米等离子体源的功率与真空室中的压力的比率有利地是至少0.2(kW/m)/毫托、更有利地至少0.4(kW/m)/毫托、更有利地至少0.6(kW/m)/毫托。发现在这些条件下,基材蚀刻损伤非常有限或者甚至完全不存在。

[0042] 另外的其它涂覆工艺或表面处理工艺当然可能需要远离PECVD装置或靠近PECVD装置的基材冷却装置。

[0043] 优选地,在本发明的任何实施例中,PECVD装置的源可以具有每对电极长度在250mm与4000mm之间并且宽度在300mm与600mm之间的尺寸。

[0044] 在本发明的任何实施例中,在两个电极之间施加功率密度,使得功率密度可以在1与50kW/延米等离子体之间、优选在2与30kW/米等离子体之间、更优选在3与15kW/延米等离子体之间。高于50kW/米等离子体时,有时观察到对沉积品质有害的气相粉末的形成。

[0045] 可用于本发明的任何实施例中的氧化硅前体取决于将要沉积的层的性质。这些是气态或挥发性产品,特别是在进行该方法的温度和压力下。氧化硅的前体典型地是SiH_4(硅烷)、TMDSO(四甲基二硅氧烷)和HMDSO(六甲基二硅氧烷),这个清单是无穷的。

[0046] 气态前体的流量是在50与700sccm(标准立方厘米/分钟)/延米等离子源之间、优选在150与500sccm/延米等离子体源之间或在200与500sccm/延米等离子体源之间。该范围是必要的,以便获得适合于该技术的高沉积度,优选200至400nm×m/min的量级。

[0047] 此外,本发明涉及一种基于氧化硅的层、特别是使用本发明的方法的任何实施例或实施例的组合来沉积的。

[0048] 本发明还涉及一种至少部分被本发明的基于氧化硅的层涂覆的聚合物。

[0049] 本发明的基于氧化硅的层可以使得它们的几何厚度是在2与1500nm之间、优选在20与800nm之间、特别是在30与600nm之间。所选择的厚度取决于对于如此涂覆的基材所希望的技术效果。

[0050] 在本发明的某些实施例中,基于氧化硅的层与聚合物基材直接接触。在本发明的某些其他实施例中,本发明的基于氧化硅的层在聚合物基材与基于氧化硅的层之间存在其他层。

[0051] 优选地,本发明的基于氧化硅的层包含SiO_{2-X},x在0与0.5之间。在某些实施例中,基于氧化硅的层包含SiO_2或基本上由其组成。本发明的基于氧化硅的层可以包含最高达10原子%的前体残余物,其特别是来自由H、C、N、Cl、CH_z衍生物,NH_y衍生物和OH_y衍生物组成的组,y在1与4之间。该含量优选通过光电子能谱法XPS或二次离子化质谱法SIMS来确定;它也可以通过拉曼光谱、通过离子束分析的分析技术例如如NRA和RBS,以及其他方法来确定。

[0052] 本发明的基于氧化硅的层是无定形的并且在整个层厚度上是均匀的,如可以通过截面透射电子显微镜(TEM)确定的。特别地,在基于氧化硅的层中没有可检测到的从包含更多有机残余物的组成到不含任何有机残余物的组成的转变。

[0053] 本发明的聚合物基材可以是聚合物,是均匀的聚合物片材,但其他形状也是可能的。它们可以不含纤维。替代性地,它们可以包含在其他均匀的聚合物基质中的玻璃纤维。特别地,它们可以不是基于纤维的织物或纺织品。基于氧化硅的层可以存在于聚合物的至少一部分上,例如在聚合物片材的一个面上,或者在整个聚合物基材上。

[0054] 本发明的聚合物基材可以包括丙烯酸聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其共聚物、CR-39或烯丙基二甘醇碳酸酯(ADC)、聚碳酸酯、聚丙烯(PP)、双轴取向聚丙烯(BOPP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯、环状烯烃共聚物(COC)和乙二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PETG)、以及前述的组合。本发明的聚合物基材可以包括热塑性弹性体(TPE),有时称为热塑性橡胶,它们是一类共聚物或聚合物的物理混合物,通常是塑料和橡胶,由具有热塑性和弹性特性二者的材料组成。特别地,聚合物基材可以包括苯乙烯嵌段共聚物TPS(TPE-s)、热塑性聚烯烃弹性体TPO(TPE-o)、热塑性固化橡胶TPV(TPE-v或TPV)、热塑性聚氨酯TPU(TPU)、热塑性共聚酯TPC(TPE-E)、热塑性聚酰胺TPA(TPE-A)。

[0055] 聚合物基材可以是薄聚合物膜,其厚度包括在5μm与300μm之间、替代性地在10μm与250μm之间、替代性地在20μm与200μm之间、替代性地在25μm与150μm之间。这些聚合物薄膜可以以卷对卷方式加工,例如如在图2中所示。在图2中,聚合物膜基材(29)从退绕辊(21)退绕,在辊(27)上重新转向主辊(25),在此进行本发明的涂覆工艺。然后将聚合物膜引导到辊(28)上以卷绕到重绕辊(22)上。使用PECVD装置(23)进行本发明的涂覆工艺,该装置在聚合物基材的表面生成等离子体(26),其中氧化硅前体被活化以便在聚合物膜基材上形成氧化硅涂层。图2中的箭头指示薄聚合物膜的移动方向。膜的方向可以反转以便重复涂覆工艺,其中聚合物膜基材以与之前相反的方向移动。附加的表面处理或涂覆装置(24)可以放置在本发明的PECVD装置附近。这些聚合物薄膜可以特别包含PET、PMMA。

[0056] 该方法的应用涉及沉积在基材上的层的性质。下面描述了本发明的用于不同应用的各种实施例。

[0057] 基材非常有利地是普通聚合物基材或聚合物膜,如聚乙烯衍生的聚合物膜。在本发明的上下文中,基材也可以是已经预涂覆有另一个层的基材,例如也具有阻隔层特性。

[0058] 在图1中,所示的PECVD装置是线性双束等离子体源(10),其包括发生放电的两个空腔(13)以及排出放电的开口(14)。每个空腔包括连接到电力发生器(11)的电极(12),该

电力发生器产生交流电(AC)或脉冲DC。等离子体源包括一系列彼此面对并且排列在空腔中的磁铁(15)。注入每个空腔的气体由此被电离并形成离子束;它形成所谓的等离子体源(16),其经由待涂覆的基材(30)方向的开口(14)从源中发射出去。箭头指示在沉积过程中基材向前行进的方向。等离子体的总宽度由“w”表示,并且其总长度就其部分而言是垂直测量的,即在横向于基材的行进方向的方向上测量。

[0059] 注意的是,本发明涉及权利要求中所叙述的特征的所有可能组合。

[0060] 出于本发明的目的,指示为在边界值之间的值范围意指包括那些边界值。

[0061] 实例

[0062] 使用如下所示的不同前体,将基于氧化硅的涂层沉积在不同厚度的PET片材上。这些片材的尺寸是约210mm×297mm。PECVD装置使用包括两对电极的空心阴极等离子体源,每对电极的长度为40cm。因此产生的等离子体的总长度是2×40=80cm。

[0063] 在273.15K(0℃,32°F)的温度和10^5Pa(100kPa,1巴)的绝对压力下计算以sccm计的指示流量。

[0064] 使用在37℃-65℃温度范围内敏感的**THERMAX®**不可逆温度监测标签检查温度。

[0065] 使用的前体是SiH_4(对于实例1至15)和TMDSO(对于实例16至31)。将基材固定在4mm的玻璃片材上,并在PECVD源下方的滚轴输送机上以连续速度沿横向于源的长度的方向运输。实例1至31中的反应物是O_2。在下表1中给出了其他沉积参数。

[0066] 表1沉积参数

[0067]

实例	基材厚度 [μm]	功率密度 [kW/m]	基材速度 [cm/min]	反应物流量 [sccm]	前体流量 [sccm]	压力 [毫托]
1	125	6.25	93	399	133	13
2	125	6.25	139	399	133	13
3	125	6.25	279	399	133	13
4	50	6.25	93	399	133	13
5	50	6.25	150	399	133	13
6	50	6.25	279	399	133	13
7	25	6.25	93	399	133	13
8	25	6.25	93	399	133	13
9	25	6.25	93	399	133	13
10	25	6.25	279	399	133	13
11	25	6.25	100	391	130	3,8
12	25	6.25	233	890	297	9,6
13	25	6.25	139	399	133	13
14	125	6.25	93	399	133	13
15	50	6.25	93	399	133	13
16	125	6.25	93	200	133	13

[0068]

17	125	6.25	118	1918	98.7	11
18	125	6.25	177	1918	98.7	12
19	125	6.25	355	1918	98.7	12
20	50	6.25	177	1918	98.7	12
21	50	6.25	266	1918	98.7	11
22	50	6.25	532	1918	98.7	11
23	25	6.25	89	1918	98.7	12
24	25	6.25	177	1918	98.7	12
25	25	6.25	532	1918	98.7	12
26	25	6.25	200	1200	94.5	8,2
27	25	6.25	333	1918	156	13
28	25	6.25	266	1918	98.7	13
29	125	6.25	89	1918	98.7	13
30	50	6.25	89	1918	98.7	11
31	125	6.25	177	1000	98.7	6.7

[0069] 下表2示出了功率/压力比率、基材温度、涂层厚度和用光源D65在2°观察角下测量的透射率。使用**Dektak®**探针轮廓仪在涂层沉积期间被遮蔽的基材区域的边缘测量涂层厚度。

[0070] 表2

[0071]

实例	功率与压力比率 [(kW/m)/毫托]	基材温度 [°C]	蚀刻损伤	涂层厚度 [nm]	透射率 [D65/2°]
1	0.5	< 37	无	295	92.33
2	0.5	< 37	无	187	89.14
3	0.5	< 37	无	102	93.01
4	0.5	< 37	无	271	91.02
5	0.5	< 37	无	191	87.77
6	0.5	< 37	无	91	91.83
7	0.5	< 37	无	547	89.29

[0072]

8	0.5	< 37	无	275	90.78
9	0.5	< 37	无	273	90.71
10	0.5	< 37	无	95	92.79
11	1.6	< 37	无	270	83.87
12	0.7	< 37	无	240	90.85
13	0.5	< 37	无	178	88.96
14	0.5	< 37	无	571	89.4
15	0.5	< 37	无	685	90.08
16	0.5	< 37	无	260	91.91
17	0.6	< 37	无		
18	0.5	< 37	无	310	91.65
19	0.5	< 37	无	278	91.7
20	0.5	< 37	无	121	90.99
21	0.6	< 37	无	237	89.9
22	0.6	< 37	无	161	87.94
23	0.5	< 37	无	90	91.33
24	0.5	< 37	无	436	89.6
25	0.5	< 37	无	223	88.4
26	0.8	< 37	无	87	91.19
27	0.5	< 37	无	201	87.58
28	0.5	< 37	无	184	88.49
29	0.5	< 37	无	156	89.94
30	0.6	< 37	无	482	90.61
31	0.9	< 37	无	386	89.18

[0073] 当沉积在玻璃样品上用于比较时,以上沉积的实例1至15的氧化硅层具有处于或低于x射线光电子能谱的检测极限的碳含量。实例16至31的氧化硅层具有3与10原子%之间的碳含量。在使用大于0.5(kW/m)/毫托的功率密度/压力比率沉积的样品上,碳含量是在3与8原子%之间。

[0074] 由于氧化硅层中的应力,薄PET基材的变形非常低。当将经涂覆的片材放置在平板玻璃片上时,如肉眼观察到的,经涂覆的实例都保持完全平坦。

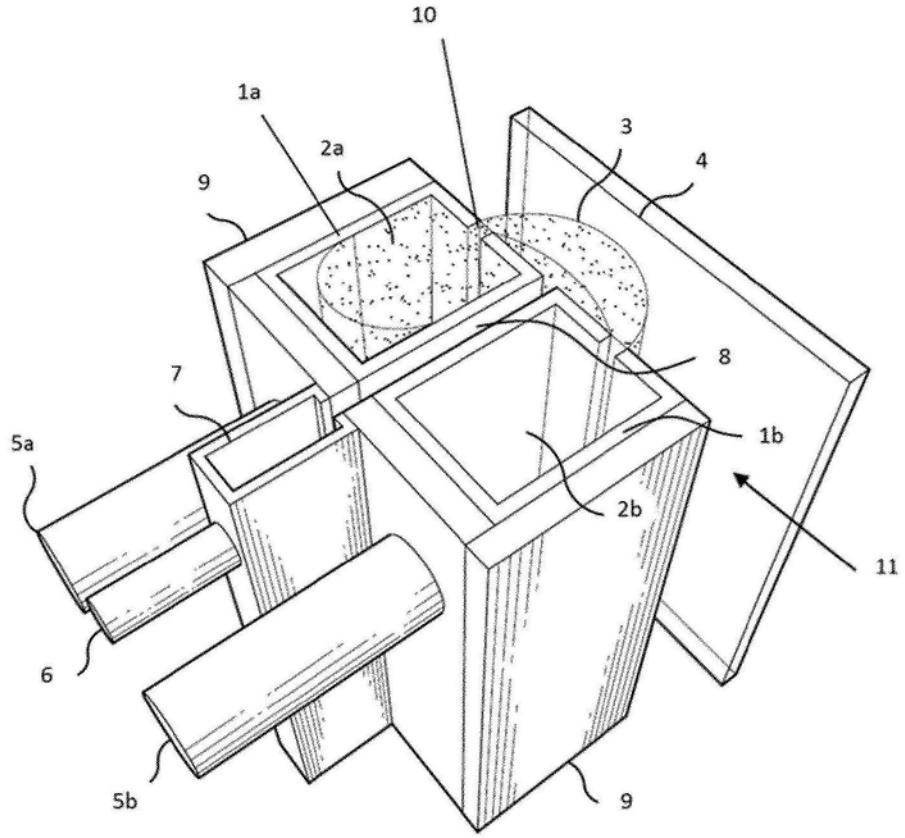


图1

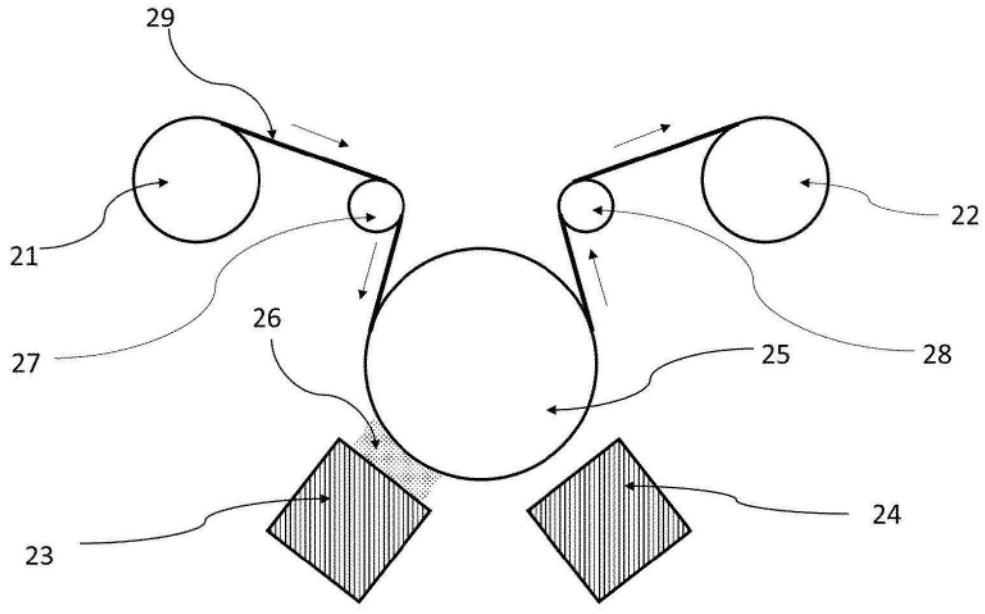


图2