

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B05D 1/02
B05D 7/04
B05D 5/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94113776.7

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1090539C

[22] 申请日 1994. 10. 28
[21] 申请号 94113776. 7
[30] 优先权
 [32] 1993. 10. 29 [33] FR [31] 9312946
[73] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
 地址 法国普托
[72] 发明人 F · 费尔扎罗 D · 费里
[56] 参考文献
 EP0110258 1984. 6. 13 C08J7/10
 EP0252870 1988. 1. 13 B05D7/24
 US4762730 1988. 8. 9 B05D3/06
 US5294464 1994. 3. 15 B05D3/06
 WO8504601 1985. 10. 24 B29D11/00
 WO8504601 1985. 10. 24 B29D11/00
审查员 张美静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 在塑料基体表面上沉积薄层的方法
[57] 摘要

本发明经等离子聚合在塑料基体表面上沉积保护层或保护膜, 其方法至少包括(1) 预处理阶段塑料基体放在弱极化或非极化基体架上, 然后使其经受至少一种可引入氧气的预处理气体作用, 再向气态预处理介质提供在等离子体中产生可活化基体表面所需氧气量的最少能量, 此能量以电力密度脉冲形式提供; (2) 用等离子体在基体表面上沉积薄层或薄膜的阶段, 该等离子体由气态沉积混合物构成, 其中包括至少一种能提供氧气的气体 and 有机硅化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 在塑料基体表面上通过等离子聚合沉积保护层或保护膜的方法，其中基体经受等离子体作用，该等离子体是在达到初级真空的反应器中通过气态介质中放电而得到的，该方法的特征在于其中至少包括以下阶段：

a)所述塑料基体的预处理阶段，其中把基质放置在弱极化或非极化的基体支架上，使其经受等离子体的作用，该等离子体包括至少一种预处理气体，该气体可按能够活化所述基体表面的形式引入氧气，并且通过该等离子体向气态预处理介质提供可活化基体表面所需氧气的最少能量，此能量以电力密度脉冲形式提供；

b)用等离子体在所述基体表面上沉积所述保护层或保护膜的阶段，该等离子体由气态沉积混合物构成，其中包括至少一种能提供氧气的气体和至少一种有机硅化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于基体支架是阳极。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于电力密度至少 $50\text{mW}/\text{cm}^3$ 。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于电力密度至少 $80\text{mW}/\text{cm}^3$ 到 $500\text{mW}/\text{cm}^3$ 。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于电力密度在 $165\text{mW}/\text{cm}^3$ 左右。

6. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于电力密度脉冲的时间为大约 1 秒到大约 100 秒左右。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于电力密度脉冲的时间为大约 3 秒到 50 秒。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于电力密度脉冲的时间为 30 秒左右。

9. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于预处理气体主要选自氧

气，一氧化二氮，一氧化碳或二氧化碳，水蒸汽，空气，稀有气体，氮气，氢气或其混合物。

10. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于预处理气体另外还包括至少一种有机硅化合物，主要选自硅烷，烷氧基硅烷，硅氧烷和硅氮烷，可单独使用或相互混合使用。

11. 根据权利要求 10 的方法，其特征在于预处理气体包括六甲基二硅氧烷。

12. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于气态沉积混合物包括至少一种有机硅化合物和至少一种主要选自氧气，一氧化二氮，一氧化碳或二氧化碳，水蒸汽，空气，稀有气体，氮气和氢气的气体。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于有机硅化合物主要选自硅烷，烷氧基硅烷，硅氧烷和硅氮烷，可单独使用或相互混合使用。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于有机硅化合物是六甲基二硅氧烷。

15. 根据权利要求 9 到 14 中任何一项的方法，其特征在于预处理气体与气态沉积混合物是相同的或不同的。

16. 根据权利要求 9 到 14 中任何一项的方法，其特征在于预处理气体中的有机硅化合物与气态沉积混合物中的有机硅化合物是相同的或不同的。

17. 根据权利要求 1-2 和 4-14 中任何一项的方法，其特征在于发生器的频率范围为 0Hz 到数个 GHz。

18. 根据权利要求 1-2 和 4-14 中任何一项的方法，其特征在于塑料基体由加入填料的或不加填料的聚合物构成，该聚合物主要选自聚烯烃，聚丙烯酸类聚合物，聚碳酸酯和乙烯基芳族聚合物。

19. 根据权利要求 18 的方法，其特征在于基体选自聚丙烯，聚苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯聚合物。

20. 根据权利要求 18 的方法，其特征在于塑料基体是用甲基丙烯酸甲酯和共聚单体制成的共聚物，该共聚单体选自(甲基)丙烯酸，(甲

基)丙烯酸羟烷基酯, (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯, 其中烷基含有 1 到 8 个碳原子, (甲基)丙烯腈, (甲基)丙烯酰胺, 马来酰亚胺, 马来酸酐, 被取代或未被取代的苯乙烯和二烯类。

21. 根据权利要求 18 的方法, 其特征在于基体是带有戊二酰亚胺基团的聚合物。
- 5

在塑料基体表面上沉积薄层的方法

本发明涉及的是通过等离子聚合在塑料基质的表面上沉积保护层或保护膜的方法。

覆盖有对氧气、水蒸汽等气体具有高度隔离作用的薄层的塑料基体是用等离子体技术获得的。

这样,人们就认识了覆盖着“二氧化硅”层的塑料基体,与已经存在的隔离气体材料相比,其优点在于以下几方面:这些薄膜表现出高度隔离气体的特性,与聚偏二氯乙烯(PVDC)或乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)这样的气体隔离材料性能相当或高于这些材料。这些材料能承受以后的热处理,例如消毒处理,同时对微波辐射是透明的(由于其高电阻率)。这些高屏蔽性薄膜可以用于食品包装工业,其中对气体(氧气、水蒸汽、二氧化碳)的高屏蔽效果方面的要求越来越严格。

除了其高屏蔽性能之外,这些等离子体沉积物层还能用于塑料抗划伤,这主要是由于沉积层经过交联,使其具有很高的强度。

用等离子聚合进行的薄层沉积涉及到的技术在于由加入到形成等离子体的气体(例如饱和烃或不饱和烃)中的所谓可聚合分子在基体表面上形成薄膜。在等离子聚合过程中,起始分子(或称作单体)在气相中与能量子(电子,离子,光子)相互作用,使化学键断开,并因此产生自由基。这些在气相中形成的自由基可以被吸附在基体的表面上,然后彼此相连接而“聚合”。

覆盖层或形成的膜被称作等离子膜或等离子沉积层。

另一种效果很好的保护层沉积技术是使用清漆。但是与使用清漆相比较,等离子法的优点是多方面的。例如,等离子法为干法工艺,

相比之下使用清漆的工艺称为湿法工艺，其中为了达到某种粘度而需把待涂层单体与一种或几种溶剂混用。这些工艺要求的实施条件非常严格，特别是在无尘中于受控温度和湿度下进行。

考虑到现已存在的或将来的环境方面的要求，等离子法的这种“洁净和无污染沉积技术”，现在和将来都不可忽视。

此外，在一些复杂形状的部件（例如汽车的尾灯）上涂清漆，很难获得厚度均匀的涂层。

相比之下，用等离子聚合法在这类部件上得到的沉积层就能达到这种要求：事实上，如果能够正确地掌握系统的流体力学，“沐浴”在等离子气氛中的部件的每一点都能被处于激发态的气态分子所达到。

但是从开始使用等离子法沉积技术以来，已注意到沉积薄层后的塑料基体表面上薄层的粘附问题，为了避免这些缺陷已作过多种尝试。

文献 US - A - 4830873 描述了一种用等离子聚合法形成抗划伤的“硬”膜沉积工艺，其中优选在聚碳酸酯上沉积，这种工艺中由后续形成薄层的单体先形成预沉积层，而后逐步地引入氧气（在几分钟之内），直到达到气体混合物所需要的比例，以便后续形成“硬”膜。根据此文献，当在工艺开始就引入氧气时，对硬质层与基体之间的粘附是有害的。

文献 EP - A - 0254205 描述了基于硅化合物的透明保护层的制造工艺，其中优选在聚碳酸烯丙基二甘醇酯上沉积。所使用的等离子体基于六甲基二硅氧烷（HMDS）和氧气并且是在电容耦合射频反应器里发生的。基体放置在连接射频发生器的电极（或阴极）上。

对现有技术的考察表明，等离子体沉积的某些例子表现出的粘附强度是合适的，这些例子主要是在聚碳酸酯上进行的。

这些工艺用聚甲基丙烯酸甲酯进行时并没有取得满意的结果，

而人们总是在试图再改进这些沉积层在其它塑料基体上的粘附性。

因此，本发明目的是在塑料基体上通过等离子聚合来沉积保护层或保护膜的方法，该层或膜在上述的基体上表现出很好的粘附性。

更具体地讲，本发明的目的是提出沉积膜或层的方法，其中具有至少一个塑料基体的预处理阶段，以便改进沉积膜或薄层在塑料基体上的粘附性。

为此目的，本发明涉及在塑料基体表面上通过等离子聚合来沉积保护层或保护膜的方法，其中使基体经受等离子体作用，此等离子体是在初级真空反应器中通过在气体介质中放电而产生的。

按照本发明，该方法至少包括以下阶段：

(1) 基体的预处理阶段，其中把基体放置在弱极化或非极化的基体载体或支架上，然后使基体经受至少一种预处理气体作用，此气体能将氧气带到基体表面上，并且向气态预处理介质提供可在等离子体中产生活化基体表面所需氧气量的最少能量，此能量以电力密度脉冲形式提供，

(2) 用等离子体在基体表面上沉积薄层或薄膜的阶段，该等离子体由气态沉积混合物构成，其中包括至少一种能提供氧气的气体 and 至少一种有机硅化合物。

“电力密度”意指单位体积等离子体在单位时间内提供的电能。

电力密度脉冲与称作预处理时间的短时间内提供的能量相对应（电力密度与时间的乘积）。

基体支架是弱极化或非极化的，可以是阳极。事实上，如果根据本发明的预处理是将基体放在阴极（强极化电极）上进行，则取得的结果就相当于没有预处理时进行的沉积，因而尤其导致塑料基体上等离子体层的粘附性差。

因此，基体不应放在阴极上。也不应受来自带电粒子（离子）的过大能量轰击（几十到几百伏特或电子伏特）。

另一方面,塑料基体在阳极上处于所谓浮动电压或电势下,与在阴极上获得的电压相比,该电压低(在十伏特左右的范围内或更小)。

预处理的电力密度值至少是 $50\text{mW}/\text{cm}^2$, 更好地是在 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 之间, 特别是 $165\text{mW}/\text{cm}^2$ 左右。

电力密度脉冲的延续时间为大约 1 秒到大约 100 秒, 特别是在大约 3 秒到大约 50 秒, 尤其是 30 秒左右。

预处理气体可以由单一的气体或由气体混合物构成。

在本发明方法中使用单一预处理气体的情况下, 这种气体主要在氧气, 一氧化二氮, 一氧化碳和二氧化碳, 水蒸汽和空气当中选择。特别是该气体还可以为稀有气体, 氮气, 氢气, 这些气体易于激发残留在反应器里的氧气, 从而给本发明方法的实施带来所必须的氧气。优选使用氧气作为按本发明方法中的预处理气体。

在本发明方法中使用气体混合物作为预处理气体的情况下, 此混合物包括至少一种选自氧气, 一氧化二氮, 一氧化碳和二氧化碳, 水蒸汽, 空气, 稀有气体, 氮气, 氢气等的气体。

预处理气体另外还可包括至少一种主要选自硅烷, 烷氧基硅烷, 硅氧烷和硅氮烷的有机硅化合物, 可单独使用或用其混合物, 特别是用六甲基二硅氧烷。

用于沉积薄层或薄膜的气体混合物中, 尤其是作为 SiO_x 型薄层或薄膜的前体, 包括主要选自硅烷, 烷氧基硅烷, 硅氧烷和硅氮烷的有机硅化合物, 可单独使用或使用其混合物。根据本发明, 此有机硅化合物优选是六甲基二硅氧烷(HMDS)。

除了有机硅化合物之外, 气态沉积混合物还可包括至少一种主要选自氧气, 一氧化二氮, 一氧化碳或二氧化碳, 水蒸汽, 空气, 稀有气体, 氮气和氢气等的气体, 而优选为氧气。

预处理气体与气态沉积混合物可以相同, 也可以不同; 预处理气体中的有机硅化合物与气态沉积混合物中的有机硅化合物也可以相

同或不相同。

发生器的频率包括从 0Hz (直流发生器情况下) 到数个 GHz 如 2.45GHz。

塑料基体由加入填料的或不加填料的聚合物构成, 该聚合物选自聚烯烃, 聚丙烯酸类聚合物, 聚碳酸酯, 乙烯基芳族聚合物, 特别是聚丙烯, 聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。

丙烯酸类聚合物也可以是由甲基丙烯酸甲酯和共聚单体形成的共聚物, 共聚单体例子可举出 (甲基) 丙烯酸, (甲基) 丙烯酸烷基酯, (甲基) 丙烯酸羟烷基酯, (甲基) 丙烯酸烷氧基烷基酯 (其中的烷基可以是例如具有 1 到 8 个碳原子的烷基), (甲基) 丙烯腈, (甲基) 丙烯酰胺, 马来酰亚胺, 马来酸酐, 被取代或未被取代的苯乙烯, 二烯类如丁二烯。

作为本发明被处理的基体, 也可以举出酰亚胺化聚合物 (或共聚物), 例如带戊二酰亚氨基的聚合物; 酰亚胺化共聚物也可含有甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸, 戊二酸酐等基团, 有时还含有甲基丙烯酰胺基团, 其中酰胺基团和酰亚胺基团可以在同一链上带有相同的或不同的取代基。

保护层或保护膜厚度可以按照预先考虑的使用情况变化。因此在保护膜用于阻挡气体时, 厚度可为 $0.1\mu\text{m}$ 或更小。对于防止划伤的保护膜, 厚度可为例如大约 $2.5\mu\text{m}$ 到 $25\mu\text{m}$, 优选为 $5\mu\text{m}$ 左右。

现以实例的形式描述本发明, 但本发明并不受这些实例的限制, 即这些实例仅仅为说明性的。

所有这些实验都在相同的实验条件下进行, 其中采用相同的操作过程, 并使用了同样的分析技术和相同的表征方法。

I. 实验条件

a) 反应器

所使用的反应器是射频 (RF) 激励反应器, 为圆筒形, 直径为 43cm, 高为 19cm。在一半高度处安放用派热克斯 (Pyrex) 玻璃做成的套筒, 能用该套筒观察反应器内 10cm 高度以上的情况。反应器的其余部分是用铝板制成的。

平行的平面电极是直径为 20cm 的圆盘, 各圆盘之间隔开 3.5cm。这些电极是铝制的。其中一个电极叫做阴极, 受到通过交流电压发生器产生的 13.56MHz 射频的激励。另一个电极叫做阳极, 该阳极接地。这个电极包括流体循环系统, 使其温度能得到控制; 因此可以用循环冷水使之冷却。有用功率可以达到 300W。允许的反射功率为 50W; 阻抗匹配器能够消除反射功率, 以便就提供给等离子体的功率而言得到最大效率。

反应器中的真空是由一组泵达到的, 此泵组包括初级泵和次级泵, 次级泵安装在初级泵的上游, 可以得到 0.02 帕的极限真空度。这个压力是用彭宁 (Penning) 真空规量得。在试验过程中, 则使用 MKS 电容压力计来测量压力, 其量度范围在 0.013 帕和 133 帕之间。在反应器和初级泵之间安装液氮阱以便收集可冷凝物, 这样可以保证稳定的泵流量。初级泵的额定流量为 22 米³/小时。

b) 单体的选择

为了获得 SiO_x 型薄膜沉积层, 所使用的单体是六甲基二硅氧烷 (HMDS)。

II. 操作过程

a) 预先对反应器抽真空

——初级真空直到 0.67 帕。

b) 氩等离子体或氧等离子体的辉光放电 (effluage)

——时间范围: 10~20 分钟左右。

氩等离子体的辉光放电条件 (例 2, 3)

• pAr = 17 帕。

- 辉光放电时间: 10 分钟
- 射频电力密度: 247.5 mW/cm^3

氧等离子体的辉光放电条件(例 4, 5, 6, 7 和 8)

- $p\text{O}_2 = 4.8 \sim 11.0$ 帕。
- 辉光放电时间: 10~20 分钟
- 射频电力密度: 165 mW/cm^3
- c) 恢复反应器到大气压并打开反应器
- d) 在阳极上安放基体
- e) 反应器预先抽真空
 - 初级真空直到 0.67 帕。
 - 二级真空直到 0.02 帕。

f) 预处理

在塑料基体表面上沉积薄层或薄膜之前:

按照一定的流量向反应器中引进预处理气体。反应器中的压力稳定后, 在某一定值的射频电力密度下发生等离子体。预处理在不同的短时间内进行。在不存在等离子体的情况下, 可任选停止发生器的运行。

还可任选在引入沉积气体之前停止输入预处理气体, 并达到 0.67 帕左右的真空度。

g) 等离子体薄层的沉积

通入用来获得等离子体薄层的气体。这一步骤可以在等离子体发生之前, 待总压力稳定之后进行; 或者可以在预处理阶段结束时进行, 在这种情况下等离子体还在发生。等离子体薄层沉积最终达到的厚度约为 4.0 到 5.0 μm 。根据沉积条件(单体压力, 射频电力密度), 沉积速度可以变化, 因而沉积时间有长有短(见实例)。在沉积时间相对比较短的情况下(在实例 4, 5, 6, 7, 8 中最短为 1 小时), 沉积阶段开始之后大约 2 到 3 分钟开始冷却阳极。

沉积结束时, 切断电源, 停止通入气体。在沉积阶段引入的不同气体的压力按下面的方法测量: 预处理阶段和沉积阶段之前测量每种气体的压力, 这些气体单独在反应器中循环。

在这里给出的实例中, 对于聚甲基丙烯酸甲酯而言, 等离子沉积层的作用在于改善塑料基体的抗磨损性能。为了评价这种性能, 可用 Taber 磨损实验表征。通过此实验, 可说明等离子体层与基体的粘附性能。

III. Taber 抗磨损试验及薄膜混浊度 (“HAZE”) 的测量

Taber 试验用来表征包覆层或沉积层的抗磨损性能。该试验已标准化 (标准为 ASTM D-1044 或 DIN 52347E 或 ISO 3537)。

将两个各负载 500 克重块的研磨轮 (磨料参考号 CS-10) 放在试验样品上, 再将样品放在载物盘上。在试验过程中, 载物盘转动 (55 转/分)。由于与样品之间的摩擦, 研磨轮自身也转动, 转的周数越多, 研磨后的损耗也就越大。

利用光学方法 (激光束) 来测定磨损, 即通过测定被测样品的激光束透光量的方法来测定磨损。

用 “混浊百分比” 作为其表征值, 该值表示样品的被磨损部分的透光量 (T_a) 与没有被磨损部分的透光量 (T_o) 之间的相对偏差, 即样品被磨损表面散射光的百分比

$$\text{混浊度}(\%) = \frac{T_o - T_a}{T_o} \times 100$$

实例中给出的混浊度百分比值表示 200 个测量点的透射光强度的平均值。这些测量点位于被测样品的被磨损部分, 测量时样品在激光束前面转动。借助于数据采集系统来记录所测量的点数 (每 200 毫秒测量一次)。

百分比混浊度值越大, 样品的抗划伤或抗磨损能力越低, 相反亦然。

对于等离子体沉积层/基体整体, Taber 试验所给出的抗磨损能力是由以下两方面来确定的:

- 等离子体层的固有硬度,
- 等离子体层与基体之间的粘附性。

在被测样品的研磨过程中, 样品受到研磨轮应力的作用而使粘附性能下降, 从而导致等离子体保护层的剥离。在基体不再被保护的区域, 随着 Taber 试验的每一次转动, 磨损快速增加。结果, 使通过研磨过程留下的总的痕迹计算出来的百分比混浊度平均值增大, 这表示存在粘附性损失。

另一方面, 在等离子体层和基体之间的粘附性令人满意的基体(例如聚碳酸酯)上, 已证明按照实例中的沉积条件所沉积的等离子体层表现出的固有硬度很明显是足够的。因此, 在聚甲基丙烯酸甲酯上进行的 Taber 试验所得结果直接与等离子体层和基体之间的粘附性质有关。

图 1 给出了对聚甲基丙烯酸甲酯上的等离子体沉积层所进行的 Taber 试验结果, 其中等离子体层之一沉积在按照本发明方法用氧等离子体预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上, 另一层沉积在没有预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上(例 2)。

图 2 给出了对聚甲基丙烯酸甲酯上的等离子体沉积层所进行的 Taber 试验结果, 其中等离子体层之一沉积在按照本发明方法用氧等离子体在阳极上预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上, 另一层沉积在相同条件下用氧等离子体在阴极上预处理(不符合本发明)的聚甲基丙烯酸甲酯上(例 3)。

图 3 给出了对聚甲基丙烯酸甲酯上的等离子体沉积层进行的 Taber 试验结果, 其中等离子体层之一沉积在电力密度和预处理时间均不符合本发明工艺条件的预处理聚甲基丙烯酸甲酯上, 另一层沉积在没有预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上(例 4)。

图 4 给出了对聚甲基丙烯酸甲酯上的等离子体沉积层所进行的 Taber 试验结果, 其中等离子体层之一沉积在与例 2 不同的预处理条件下按照本发明方法用氧等离子体预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上, 另一层沉积在没有预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上(例 5)。

图 5 给出了对聚甲基丙烯酸甲酯上的等离子体沉积层所进行的 Taber 试验结果, 其中等离子体层之一沉积在按照本发明方法用水蒸汽等离子体预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上, 另一层沉积在没有预处理的聚甲基丙烯酸甲酯上(例 7)。

图 6 给出了对商品名称为 KAMAX (ROHM & HAAS) 的戊二酰亚胺/甲基丙烯酸甲酯共聚物上沉积的等离子体层所进行的 Taber 试验结果, 其中等离子体层之一沉积在按照本发明方法用氧等离子体预处理的 KAMAX 上, 另一层沉积在没有预处理的 KAMAX 上。

例 1 : 比较例

该试验在上面描述的反应器里进行。浇铸 (coulé) 聚甲基丙烯酸甲酯基体, 即单体在两块玻璃板间聚合得到的基体置于接地的电极 (阳极) 上。

按照专利 US - A - 4830873 所述的预处理条件

输入单体 (HMDS) 并用该单体开始进行 60 秒预沉积层沉积:

- 六甲基二硅氧烷压力 p_{HMDS} : 3.3 帕
- 预处理时间: 60 秒
- 射频电力密度: $41\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

从 30 秒开始, 为了使沉积层具有一定的硬度, 逐步输入氧气 (O_2) 和氦气 (He)。

- 氦气压力 p_{He} : 24.7 帕。
- 氧气压力 p_{O_2} : 6.7 帕

• 单体压力 pHMDS: 3.3 帕。

• 沉积时间: 180 分钟

• 射频电力密度: $41\text{mW}/\text{cm}^3$

所得等离子体层厚度为 $4.1\mu\text{m}$

从反应器中取出后, 发现沉积的等离子体层从其 PMMA 基体上剥离下来。

已试验过 5 分钟和 10 分钟预处理时间。

在等离子体薄膜沉积后, 仍发现其与 PMMA 之间缺少粘附性。

例 2

该试验是在与例 1 同样的反应器里进行的。将浇铸 PMMA 基体放在接地电极(阳极)上。

预处理条件

• 氧气压力 pO_2 : 6.5 帕

• 预处理时间: 30 秒

• 射频电力密度: $165\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

与例 1 的沉积条件相同。相应的等离子体薄膜的厚度为 $4.0\mu\text{m}$ 。

Taber 试验的结果见图 1。为了比较, 此图还包括没有预处理情况下用等离子体沉积层覆盖的 PMMA 的 Taber 试验结果(与例 1 的沉积条件相同), 以及既无覆盖层又未经预处理的 PMMA 的 Taber 试验结果。

与不经预处理的等离子体沉积层相比, 已发现当 PMMA 按照本发明预处理条件用氧等离子体进行预处理时, 抗磨损能力得到改善。

由于改善于等离子体层和基体之间的粘附性而取得的结果表明, 只要按本发明选择最合适的预处理条件(电力密度大, 预处理时

间短),在预处理阶段有氧气存在是有利的。

例 3 : 比较例

该试验是在与例 1 相同的反应器里进行的。在预处理阶段,浇铸 PMMA 基体放在强极化的激励电极(阴极)上,然后在沉积阶段再放在接地电极(阳极)上。

预处理条件

- 氧气压力 pO_2 : 5.7 帕
- 预处理时间: 30 秒
- 射频电力密度: $165\text{mW}/\text{cm}^3$
- 阴极的自极化电压或电势: 530 伏

沉积条件

与例 1 的沉积条件相同。所得等离子体薄膜厚度是 $4.1\mu\text{m}$ 。

Taber 试验的结果见图 2。为了比较,图 2 还包括在阳极上进行预处理的情况下用等离子体沉积层所覆盖的 PMMA 的 Taber 试验结果(极化电压为零,预处理条件和沉积条件与例 2 相同),以及没有覆盖层和没有进行预处理的 PMMA 的 Taber 试验结果。

已发现在符合本发明的条件下,当基体放在阴极上时,就失去了预处理的效果。

因此,这一结果表明了在 PMMA 基体的预处理阶段基体架极化的重要性;这在文献 EP-A-0254205 中并没有明确说明。

例 4

该试验在与例 1 相同的反应器里进行。将浇铸 PMMA 基体安放在接地电极(阳极)上。

预处理条件

- 氧气压力 pO_2 : 6.7 帕
- 预处理时间: 60 秒
- 射频电力密度: $41\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

- 单体压力 pHMDS: 7.2 帕
- 氧气压力 pO_2 : 4.8 帕
- 沉积时间: 59 分钟
- 射频电力密度: $206\text{mW}/\text{cm}^3$

相应的等离子体薄膜的厚度为 $5.5\mu\text{m}$ 。

Taber 试验结果见图 3。为了比较, 图 3 还包括未经预处理情况下用等离子体沉积层所覆盖的 PMMA 的 Taber 试验结果(与上述实例给出的沉积条件相同), 以及未被预处理和没有等离子体层覆盖的 PMMA 的 Taber 试验结果。

实验结果表明: 由于等离子体层与基体间粘附性不好, 与未经预处理但用相同的等离子体层覆盖的 PMMA 基体相比较, 如果在预处理条件中电力密度低($41\text{mW}/\text{cm}^3$), 且时间相对长(60 秒), 那么就见不到抗磨损能力的任何改善。

只有按本发明的预处理条件(在短时间内提供高电力密度)才会导致粘附性的改善, 因而才会出现抗磨损性能的明显提高。

例 5

该试验在与例 1 相同的反应器里进行。将浇铸 PMMA 基体放在接地电极(阳极)上。

预处理条件

- 氧气压力 pO_2 : 4.8 帕
- 预处理时间: 3 秒
- 射频电力密度: $206\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

与实例 4 的沉积条件相同, 但沉积时间为 50 分钟。在此情况下, 相应的等离子体薄膜的厚度为 $4.7\mu\text{m}$ 。

Taber 试验的结果见图 4。为了比较, 图 4 还包括未被预处理但用等离子体沉积层覆盖的(沉积条件同例 4)PMMA 的 Taber 试验结果, 以及未被预处理的并且未覆盖等离子体沉积层的 PMMA 的 Taber 试验结果。

结果证明: 对于等离子体层与基体间的粘附性而言, 因而也是就等离子体层/基体整体的抗磨损能力而言, 按照本发明的预处理条件(在短时间内提供高电力密度)是很重要的。

例 6 : 比较例

该试验在与例 1 相同的反应器里进行。将浇铸 PMMA 基体放在接地电极(阳极)上。此例所使用的预处理气体是水蒸汽。

预处理条件

- 水蒸汽压力 pH_2O : 6.3 帕
- 预处理时间: 300 秒
- 射频电力密度: $49.5\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

单体 (HMDS) 通入水蒸汽等离子体中。增加射频电力密度并将其定为 $206\text{mW}/\text{cm}^3$ 。然后, 用氧气取代水蒸汽。这些操作在短时间(几十秒钟)内进行。之后为等离子体沉积, 大部分沉积在实例 4 所述条件下进行, 只是沉积的总时间为 50 分钟。

由于上述薄膜与其 PMMA 基体剥离, 所以未能测量等离子体膜的厚度。

此例表明, 在长的时间内提供低电力密度的预处理条件不能使等离子体膜与聚甲基丙烯酸甲酯之间获得足够的粘附性。既使用分子氧以外的预处理气体, 也是如此。

例 7

该试验是在与例 1 相同的反应器里进行的。将浇铸 PMMA 基体放在接地电板(阳极)上。该例所使用的预处理气体为水蒸汽。预处理

条件是本发明中确定的条件。

预处理条件

- 水蒸汽压力 p_{H_2O} : 5.2 帕
- 预处理时间: 30 秒
- 射频电力密度: $165\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

将单体 (HMDS) 输入水蒸汽等离子体中。射频电力密度变为 $206\text{mW}/\text{cm}^3$ 。然后用氧气取代水蒸汽。这些操作在短时间 (几十秒钟) 内进行。之后为等离子体沉积, 大部分沉积在例 4 中所述条件下进行, 只是沉积的总时间为 60 分钟。

在这种情况下, 相应的等离子体薄膜的厚度为 $5.0\mu\text{m}$ 。

Taber 试验的结果见图 5。为了比较, 该图还包括未被预处理但用等离子体沉积层覆盖 (沉积条件同例 4) 的 PMMA 的 Taber 试验结果, 以及未被预处理并且未被等离子体沉积层所覆盖的 PMMA 的 Taber 试验结果。

这一结果证实: 要使沉积层在 PMMA 基体上有好的粘附性, 本发明的预处理条件 (在短时间内提供高电力密度) 是重要的。

例 8

该试验是在与例 1 相同的反应器里进行的。基体是用戊二酰亚胺和甲基丙烯酸甲酯的共聚物通过注射模塑成型制得的一块平板。这种聚合物是由 ROHM & HAAS 公司出售的商品名称为 KAMAX 的共聚物。此基体放在接地电极 (阳极) 上。

预处理条件

- 氧气压力 p_{O_2} : 10.9 帕
- 预处理时间: 30 秒
- 射频电力密度: $165\text{mW}/\text{cm}^3$

沉积条件

- 六甲基二硅氧烷压力 pHMDS: 8.0 帕
- 氧气压力 pO₂: 10.9 帕
- 沉积时间: 82 分钟
- 射频电力密度: 206mW/cm³

所得等离子体薄膜的厚度为 5.2 μm。

Taber 试验的结果见图 6。为了比较, 该图还包括未经预处理但用等离子体沉积层覆盖 (与上面给出的沉积条件相同) 的 KAMAX 的 Taber 试验结果, 以及未经预处理和未被等离子体沉积层覆盖的 KAMAX 的 Taber 试验结果。这一结果说明了按照本发明的条件进行预处理对等离子体与基体间的粘附性的影响。

说明书附图

图 1

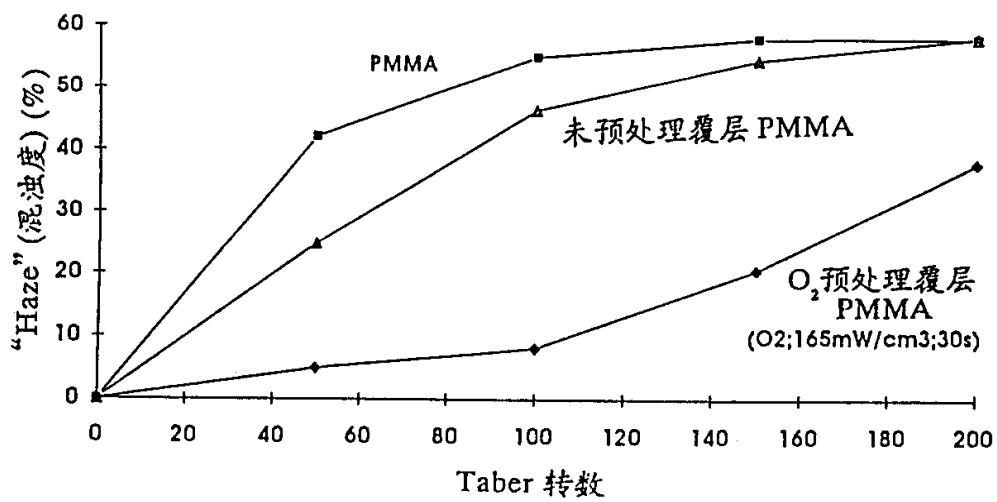


图 2

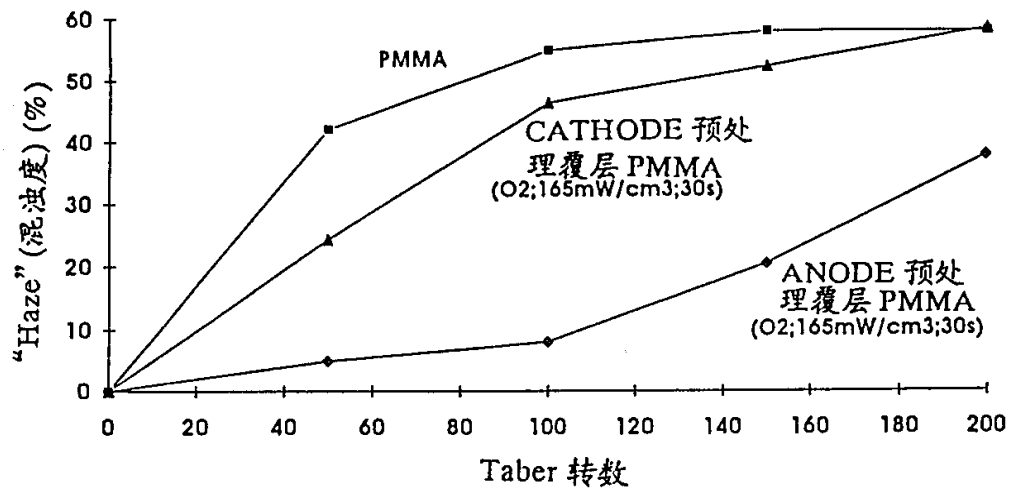


图 3

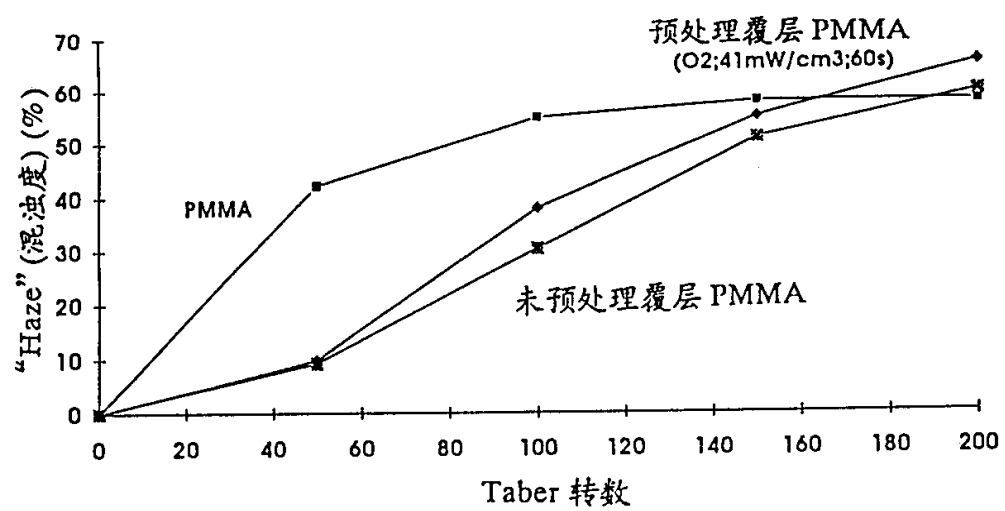
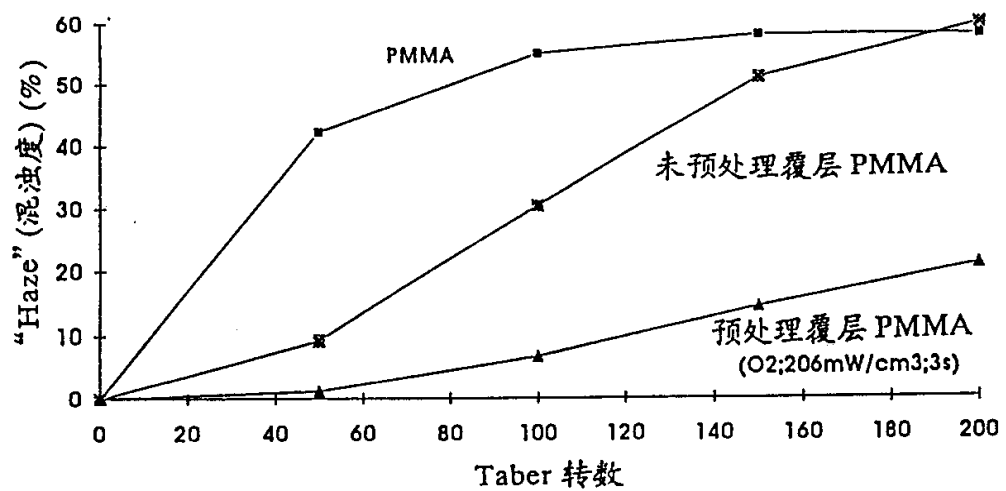


图 4



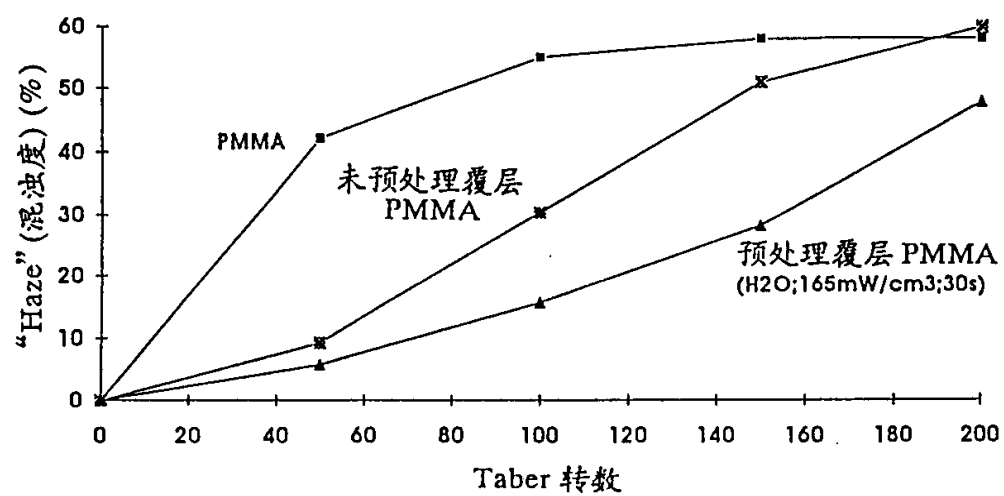
[illegible]

图 6

