

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/513 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380108423.5

[43] 公开日 2006年2月15日

[11] 公开号 CN 1735711A

[22] 申请日 2003.12.4

[21] 申请号 200380108423.5

[30] 优先权

[32] 2002.12.20 [33] US [31] 10/248,152

[86] 国际申请 PCT/US2003/038492 2003.12.4

[87] 国际公布 WO2004/061155 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.7

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 查尔斯·亚科范格洛
格雷戈里·R·吉勒特
马克·谢普肯斯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

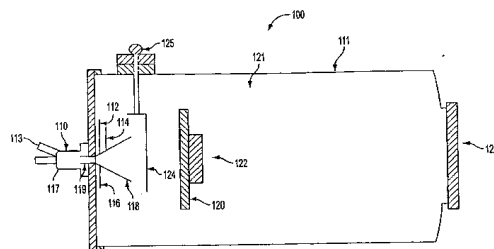
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

二氧化钛的高速沉积

[57] 摘要

本发明提供了一种结构，该结构包含一个衬底(12)和沉积在该衬底(12)上的氧化钛层(14)。本发明也提供了一种在衬底(12)上形成氧化钛涂层(14)的方法，该方法包括产生等离子体；往扩展到衬底(12)的等离子体流中提供含钛的第一反应剂和含氧的第二反应剂；以及在衬底(12)上形成氧化钛涂层(14)。



1. 一种结构, 包含:
衬底(12); 和
- 5 沉积在衬底(12)上的氧化钛层(14), 其中氧化钛层(14)用性能表征, 其中该性能至少是下列性能中的一种: 在光波长为 330nm 下每单位厚度的吸收性大于 $4/\mu\text{m}$; 在光波长为 330nm 下每单位厚度的吸收性大于 $4/\mu\text{m}$, 在 65°C 下该结构在蒸馏水中浸 3 天之后该吸收性降低不大于 5%; 以及该结构在 65°C 下浸于蒸馏水中 3 天之后雾度增加小于 1%。
- 10 2. 权利要求 1 的结构, 还包含:
在氧化钛层(14)之上形成交替的中间层(16)和氧化钛层(14)的重叠层。
3. 权利要求 1 的结构, 其中该衬底(12)含有聚合物。
4. 权利要求 1 的结构, 其中氧化钛层(14)是用扩张热等离子体技术沉积的。
- 15 5. 权利要求 1 的结构, 其中衬底(12)是聚碳酸酯, 在室温下在 100% O_2 中氧气通过聚碳酸酯膜的渗透速度小于 $10\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$ 。
6. 权利要求 1 的结构, 其中在该结构于 65°C 下浸于蒸馏水中 3 天之后氧化钛层(14)的雾度的增加小于 1%。
7. 在衬底(12)上形成氧化钛涂层(14)的方法, 该方法包括:
20 用扩张热等离子体发生器产生等离子体流;
往扩展到衬底的等离子体流中, 提供含钛的第一反应剂和含氧的第二反应剂; 及
在衬底(12)上形成氧化钛涂层(14)。
8. 权利要求 7 的方法, 其中第一反应剂含有 TiCl_4 , 而第二反应剂含有
25 水蒸气。
9. 权利要求 7 的方法, 其中氧化钛层(14)在光波长 330nm 下每单位厚度的吸收性大于 $4/\mu\text{m}$, 在 65°C 下该结构浸于蒸馏水中 3 天之后该吸收性降低不大于 5%。
10. 形成氧化钛膜(14)的设备, 它包括
30 含 TiCl_4 的第一反应剂源;
含水蒸气的第二反应剂源;

等离子体流发生器；及
衬底固定器。

二氧化钛的高速沉积

5 发明背景

本发明主要涉及 TiO_x (氧化钛)或 TiO_2 (二氧化钛)涂层或薄膜、含有该 TiO_x 涂层的产品、制造这些涂层和产品的的方法、以及制造该涂层和产品的设备。

10 TiO_2 有着广泛的应用。例如 TiO_2 在玻璃和眼镜应用中作为紫外滤光器，在光学组件(stacle)中作为高折射率材料，以及作为光催化涂层使广告牌和灯具上的有机物降解。 TiO_2 通常采用化学蒸气沉积法(CVD)在高温下沉积。但是，这些 CVD 技术不能用于低温衬底例如塑料或聚合物上，因为沉积温度将伤害衬底。

用通常的物理蒸气沉积(PVD)技术例如溅射和电子束蒸发法，已能将
15 TiO_2 沉积在低温衬底例如一些塑料上。但是这些 PVD 技术的缺点是处理的速度非常低、通常是 10-100 埃/分钟。此外，这些 TiO_2 涂层往往具有高的拉伸应力，因而限制了它们在需要厚的沉积层、多层叠合以及在薄的膜上沉积的应用，在此情况下应力将引起衬底翘曲。另外，这些涂层往往比较粗糙，在紫外光范围内每单位厚度的吸收性(A/t)低，其中 A 是吸收性，而 t
20 是厚度)。

近来，研究人员试图解决上述问题，方法是在有偏流或没有偏流的等离子体增强的化学蒸气沉积(PECVD)反应器中进行 TiO_2 沉积。但是，这些 PECVD 方法并未克服经典 PVD 方法的局限性，仍然产生低速的高应力的 TiO_2 涂层，其在紫外光范围内的(A/t)仍低。

25

发明概述

根据本发明的一个方面，提供了一种结构，包含：衬底；及沉积在衬底上的氧化钛层，其中氧化钛层用性能表征，其中该性能至少是下列性能中的一种：在光波长为 330nm 下每单位厚度的吸收性大于 $4/\mu\text{m}$ ；在光波长
30 为 330nm 下每单位厚度的吸收性大于 $4/\mu\text{m}$ ，在 65°C 下该结构浸于蒸馏水中 3 天之后该吸收性降低不大于 5%；以及在 65°C 下该结构浸于蒸馏水中 3 天

之后雾度增加小于1%。

根据本发明的另一方面，提供了在衬底上形成氧化钛涂层的方法，该方法包括：用扩张热等离子体发生器产生等离子体流；往扩展到衬底的等离子体流中，提供含钛的第一反应剂和含氧的第二反应剂；及在衬底上形成氧化钛涂层。

根据本发明的又一方面，提供了形成氧化钛薄膜的设备，包括：含 TiCl_4 的第一反应剂源；含水蒸气的第二反应剂源；等离子体流发生器；及衬底固定器。

10 附图简述

图1是根据本发明一个示例性实施方案涂有 TiO_2 层的衬底的侧截面图。

图2是用于制造根据本发明一个示例性实施方案涂有 TiO_2 层的衬底的设备侧截面图。

15 优选实施方案的详细描述

本发明已实现了扩张热等离子体(ETP)方法能在低温下沉积 TiO_2 的同时维持高的沉积速度，并仍能提供高质量的具有良好透明度、折射率、紫外吸收性、气体/湿气屏障性和水解稳定性的涂层。

有 TiO_2 涂层的结构

图1说明一种结合有本发明一个实施方案的改进的 TiO_x 涂层的结构10。该 TiO_x 涂层可含有化学计量的 TiO_2 涂料或非化学计量的 TiO_x 涂料，式中 x 不等于2。该结构包括衬底12及沉积在衬底上的 TiO_x 层14。结构10根据不同应用可任选包括沉积在衬底12和 TiO_x 层14之间的中间层16。中间层16的作用可以作为衬底12与 TiO_x 层14之间的粘合层以促进这些层之间的粘合，或者用来减少衬底12与上面的层(包括 TiO_x 层14)之间的应力。中间层16可含有次层，其中一个次层的作用是降低衬底12与 TiO_x 层14之间的应力，而另一次层的作用是促进衬底12与 TiO_x 层14之间的粘合。或者，该中间层16可以同时提供粘合层的作用和减少应力的作用。结构10在 TiO_x 层14上还可任选包括耐磨层18，以便保护 TiO_x 层14不受到磨擦。该结构还可在 TiO_2 层14和耐磨层18(如果有的话)之间包括红外反射层或导电层。该结构10可任选包括在层18上面的抗反射层。或者，该应力释放/

减少层和 TiO_x 层 14 可以重复多次以形成多层叠合物, 它比单层 TiO_x 屏障涂层具有优越的屏障功能。

衬底 10 可以是低温衬底。在这一应用中的低温衬底是指在稍高于 150°C 的温度下就可能被破坏的衬底。该衬底 10 也可以是高温衬底。在这一应用中的高温衬底是指不希望在稍高于 250°C 的温度下就被破坏的衬底。

该衬底可以包含例如聚合物树脂。例如, 该衬底可以包含聚碳酸酯。适合形成衬底的聚碳酸酯在本技术领域是公知的。

芳族碳酸酯聚合物可以用本领域公知的方法来制备, 例如在此作为参考文献引用的 U.S.3,161,615; 3,220,973; 3,312,659; 3,312,660; 3,313,777; 10 3,666,614; 3,989,672; 4,200,681; 4,842,941; 及 4,210,699 所述。

该衬底也可包含聚酯碳酸酯, 该聚酯碳酸酯可由碳酸酯前体、二元酚和二羧酸或其形成酯的衍生物进行反应来制备。聚酯碳酸酯的例子被描述在例如美国专利 4,454,275; 5,510,448; 4,194,038 及 5,463,013 之中, 这些专利在该全部作为参考文献引用。

15 该衬底还可以包含热塑性或热固性材料。适用热塑材料的例子包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸类、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、纤维素树脂、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氯乙烯、含氟树脂及聚砷。适用热固材料的例子包括环氧树脂及尿素三聚氰胺树脂。

20 本技术领域也公知的丙烯酸类聚合物是用以形成衬底的另一种材料。丙烯酸类聚合物可由单体例如丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯等等制得。取代的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、及丙烯酸正丁酯也可使用。

25 聚酯也可用来形成衬底。聚酯在本技术领域是公知的, 可通过有机多元羧酸(例如邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、马来酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、十二双酸等等)或它们的酸酐, 与含有伯羟基或仲羟基的有机多元醇(如乙二醇、丁二醇、新戊二醇及环己烷二甲醇)发生聚酯反应而制得。

30 聚氨酯是另一类能用于形成衬底的材料。聚氨酯在本技术领域是公知的, 由多异氰酸酯与多元醇反应而制得。有用的多异氰酸酯的例子包括六

亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、MDI、异佛尔酮二异氰酸酯和缩二脲，以及这些二异氰酸酯的三异氰脲酸酯。有用的多元醇的例子包括低分子量脂族多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、脂肪醇等等。

能够用以形成衬底的其他材料的例子包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、玻璃、VALOX[®](聚邻苯二甲酸丁二醇酯, General Electric Co.)，XENOY[®](LEXAN[®]与 VALOX[®]的掺混物, General Electric Co.)等等。该衬底通常含有透亮的聚合物材料如PC、PPC、PES、PEI或丙烯类聚合物。

可以用通常方式来形成衬底，例如用注塑、挤出、冷成形、真空成形、吹塑、压塑、压铸、热成形、溶剂浇铸等等。制品或产品可以是任何形状，不必是商业上的精制品，即可以是片材或薄膜，这种片或膜可以切割或做成各种大小或用机械加工成形为精制品。这些衬底可以是透明的或不透明的。该衬底可以是刚性的或柔性的。

该衬底可以是例如运输工具的窗，如车窗、卡车窗、摩托车窗、拖拉机窗或飞机窗。该衬底也可以包括眼镜镜片、光学多层叠合物(stack)、显示屏，或显示屏的元件如电视屏、LCD屏、计算机显示器、等离子体显示屏或计算机显示器的强光保护屏(glare guard)。

该衬底优选是聚合物衬底，通常是一种低温衬底。

TiO₂层优选下面更详细讨论的扩张热等离子体法(ETP)制造。ETP法例如等离子体电弧沉积和几种进行ETP的体系，都是公知的，例如在U.S.6,420,032中作了描述，该专利这里作为参考文献引用。TiO_x层14具有紫外吸收性能，其厚度典型地为10~10,000nm。

中间层在衬底12与顶层之间可以起释放应力的作用。例如，由于不同的热膨胀系数、不同的展延性、和不同的弹性模量，衬底12与放在上面的这些层之间可产生应力。优选的是，中间层含有一种材料，其热膨胀系数、展延性、和弹性模量介于衬底和放在上面的这些层的相应值之间。合适中间层材料的一个例子是等离子聚合的有机硅，如在申请号为09/271654，题目为“多层制品及用等离子体电弧沉积法制造该制品的方法”的申请中所描述的，其在此作为参考文献引用。

耐磨层18防止TiO_x层14在使用过程中被刮伤。耐磨层18可含有任何耐刮或耐磨材料及对紫外线稳定的材料。例如耐磨层18可含有如在美国申请序号09/271654中所描述的等离子体聚合的有机硅材料。该有机层材料可

含有例如八甲基环四硅氧烷(D4)、四甲基二硅氧烷(TMDSO)、六甲基二硅氧烷(HMDSO)或其他有机硅, 如在上面申请中描述过的。这些有机硅的单体在电弧等离子体法沉积设备中被氧化、沉积及聚合, 形成含有例如氧化的 D4、TMDSO 或 HMDSO 的耐磨层。该耐磨层可以称为 SiO_x 层。但是, 5 SiO_x 层也可含有氢和碳原子, 在这一情况下, 它通常称为 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 。适合作为耐磨材料的化合物和材料包括例如二氧化硅和氧化铝。

沉积体系

形成 TiO_x 层 14 的体系优选是在 U.S.6,420,032 中描述过的 ETP 体系。图 2 解释了形成本发明实施方案的 TiO_x 层 14 的合适体系 100 的例子。图 2 10 的体系与 U.S.6,420,032 的图 4 体系相似。但是, 图中仅示出两条反应剂供应管线, 而该体系可以具有多于两个反应剂供应管线, 其他合适 ETP 体系公开在标题为“采用多级扩张热等离子体发生器进行大面积化学蒸气沉积的设备”的 U.S.6,397,776 中, 以及序号为 09/683148, 09/683149 及 10/064888 的美国专利申请中, 这些在该均作为参考文献引用。后面公开的这两篇解 15 释了各个特征, 例如多个注射环、一个环绕若干个电弧的环、和/或可调节从阴极到阳极的距离。它们在一些应用中可能是优选的。

体系 100 包括等离子体发生室 110 和沉积室 111。沉积室 111 包括固定在控温支撑 122 上的衬底 120。衬底 120 可以是透明玻璃或聚合物衬底, 涂有中间层 16, 如图 1 所示。沉积室 111 也可包括供放入或取出衬底 120 的 20 门(未示出), 和供连接到泵的出口 123。支撑 122 可以位于沉积室 111 的空间中的任何位置。衬底 120 的位置可以是与等离子体发生器的阳极 119 的相距为 10-50cm, 通常为约 25.5cm。

沉积室 111 还任选包括可收缩挡板 124。该挡板例如可用把手 125 或计算机控制的定位器来定位。该挡板 124 还可包括环状小孔以控制从等离子体发生室 110 向衬底 120 发出的等离子体直径。沉积室 111 还可任选的包括 25 邻接于室壁的磁体或磁场产生线圈(未示出)以指引等离子体流的方向。

沉积室 111 还可包括任选的喷嘴 118。喷嘴 118 对沉积在衬底 120 上的反应剂的注入、离子化和反应提供良好的控制。喷嘴 118 使材料例如 TiO_x 层在衬底 120 上产生沉积, 并减少甚至防止在衬底 120 上产生粉末状反应 30 剂沉积。优选的是, 喷嘴 118 如果采用的话, 是呈锥形, 扩张角为约 40 度, 长度约为 10-80cm, 优选为约 16cm。但是, 喷嘴 118 也可具有可变的截面,

例如圆锥-圆筒-圆锥形，或圆锥-圆筒形。此外，喷嘴 118 的扩张角可以不是 40 度，长度可以不是 16cm。喷嘴也可以全部没有。

5 沉积室 111 还包括至少一条反应剂供应管线。反应剂供应管线的数目可以例如是两条或多条。例如，沉积室 111 可含有第一反应剂供应管线 112 和第二反应剂供应管线 114，以便使 TiO_x 层的薄膜沉积在衬底 120 上。供应管线 112 和 114 优选与喷嘴 118 相连，并通过该喷嘴将反应剂供入等离子体流中。沉积室 111 通常包括真空泵(未示出)将使沉积室 111 抽成真空。

10 等离子体发生室 110 包括至少一个阴极 113。等离子体发生室 110 典型地包括三个阴极 113。阴极 113 可以包括例如钨或掺杂钨的钨尖状物。使用钨能使尖状物温度维持在低于钨的熔点，因而避免等离子体被钨原子污染。

等离子体发生室 110 通常包括至少一条等离子体气体供应管线 117。等离子体发生室 110 还可包括邻接载气供应管线 117 的供应吹扫气体的管线，以便在送入等离子体气体之前将吹扫气体送至室 110 和 111。

15 为了在等离子体发生室 110 形成等离子体，通过等离子体气体供应管线 117 送入等离子体气体。该等离子体气体含有惰性气体(如氩气或氦气)或反应性气体(如氮气、氨气、二氧化碳气或氢气或它们的混合物)。如果需要有多于一种等离子体气体，那么可通过多个供应管线送入多种气体。优选的是，为进行 TiO_x 沉积，该等离子体气体含有氩气。将在等离子体发生室 110 中的等
20 离子体气体维持在比沉积室 111 更高的压力之下，而该气体被泵连续抽空。然后在阴极 113 与阳极 119 之间施以电弧电压以便在等离子体产生室 110 中产生等离子体。随后，由于室 110 与 111 之间的压力差，等离子体通过阳极 119 的小孔，扩展进入沉积室 111。通过供应管线 112 和 114 把反应剂供入
25 等离子体中。

25 形成 TiO_x 涂层的方法

现在描述本发明实施方案在衬底上形成 TiO_x 涂层的方法。该衬底可包括例如在聚碳酸酯上形成了中间层的聚碳酸酯低温衬底。在图 2 的体系 100 的沉积室 111 中提供衬底。使用从等离子体气体供应管线 117 送入的等离子体，产生等离子体。

30 然后通过供应管线将第一和第二反应剂送入到等离子体中。第一反应剂含有钛而第二反应剂含有氧，优选的是，第一反应剂含有 $TiCl_4$ 而第二反

应剂含有水蒸气。第一和第二反应剂反应，在衬底上形成 TiO_x 薄膜。

对含 $TiCl_4$ 的第一反应剂及含水的第二反应剂来说，沉积的优选范围为 10~1000nm，更优选为 200~600nm，优选的反应剂流速范围 $TiCl_4$ 为 0.1~1slm，水为 0.4~4slm。优选的电能为 20~3000W 直流电，1~100 安培，20~30 伏。在大于 1 微米/分钟的速度下能沉积高质量的 TiO_x 薄膜。

实施例

将聚碳酸酯做成一个衬底。在该聚碳酸酯上直接形成 TiO_x 层。在聚碳酸酯上的全部沉积物包括一个 V-D4 层，该层是在 20 安培、1.65lpm Ar 和 0.03lpm V-D4 以 2.3cm/秒通过 Etp 扫描下沉积的。第一反应剂是 $TiCl_4$ 。第二反应剂是水蒸气，氩被用作等离子气体。室压力为 45mT(毫托)。沉积参数示于表 1 中。表 1 中的全部实施例都是 ETP 沉积，实施例 6 除外。

作为另一实施例，采用 Ar ETP，以异丙醇钛作为第一反应剂，以水蒸气作为第二反应剂而形成 TiO_x 层。沉积条件示于表 1 中。

作为又一实施例，采用 Ar ETP，以乙醇钛作为第一反应剂，以水蒸气作为第二反应剂。沉积条件示于表 1 中。

表 1

#	来源	lpm	Ar lpm	O_x lpm	H_2O lpm	Amp	吸收性	厚度 (nm)	雾度	A/t (/ μm)	变化 A WS(%)
1	$TiCl_4$	0.2	1.65		0.8	80	1.1	186	0.6	5.9	0
2	异丙醇盐	0.4	1.65	2.0		80	0.74	300	19	2.5	20
3	异丙醇盐	0.3	2.0	6.0		70	0.30	80	0.5	3.76	NA
4	异丙醇盐	0.3	2		2.5	80	0.89	558	1.5	1.6	5
5	乙醇盐	0.3	2		2.5	90	0.75	500	2.2	1.5	NA
6	异丙醇盐*		*	*	*	*	0.78	506	11	1.5	分层
7	$TiCl_4$	0.6	5		2.4	90	1.65	319	0.8	5.2	0

在室压力为 45mT 下制备 1 至 7 的样品，除样品 6 之外，其他样品的沉积时间为 ~7 秒。样品 6 是对比用的 PECVD，使用 100sccm 的 N_2O ，5sccm 的 $TiPT$ ，在 100mT 压力和 200W 电力下沉积 14 分钟。在水浸湿处理下该 PECVD 膜分层。

表 1 列出了源气体 TiCl_4 、异丙醇钛及乙醇钛的流速，氩气(Ar)、氧气(O_x)、水(H_2O)的流速。表 1 也列出了电流(Amp)、吸收性(Abs)、厚度(nm)、雾度以及每单位厚度的吸收性(A/t)。

5 为进行水浸湿处理，将样品在 65°C 下浸没在蒸馏水中 3 天，并测定分层面积的大小和吸收性能的变化。变化 A WS(%) 这栏表示，在水浸湿处理后在 320nm 处吸收的变化百分数。正如从表 1 能看到的，仅仅用源气体 TiCl_4 形成的薄膜在水浸湿处理后不改变吸收性。

10 采用异丙醇盐形成的样品，与采用 TiCl_4 形成的那些样品相比是相对雾化了并且吸收性较低，除非氧气流速(对异丙醇盐形成的薄膜而言)相对于水流速(对 TiCl_4 形成的薄膜而言)有实质性的提高。在水流速较低时， TiCl_4 形成的膜的吸收性能和厚度也更好。如从表 1 可看到的， TiCl_4 形成的膜的性能相对于乙醇盐形成的膜，也提高了。

表 2 显示许多用 TiCl_4 形成的氧化钛薄膜的样品，其中该氧化钛薄膜是多层薄膜包装物的一部分，并且多层包装物是经过水浸渍处理的。

15

表 2

#	温度	Ar lpm	H_2O lpm	安培	分层 面积 %	变化 A WS %
8	75	1.65	1.8	80	50	60
9	100	1.65	1.8	80	35	40
10	120	1.65	1.8	80	35	5
11	130	1.65	1.8	80	30	0
12	120	2	1.8	80	10	2
13	120	3	1.8	80	5	0
14	120	3	0.8	80	0	0
15	PECVD				50 %	

20 在表 2 中，全部样品均按下述制备，表中另有指出的除外。将聚碳酸酯衬底在 IPA 中清洗，漂洗，在 80°C 下干燥过夜。全部的沉积和腐蚀均在 45mT 的压力下在下列条件下用 ETP 进行。把样品预热至不同温度以获得表 2 中所示的沉积温度(Tlmp)。在沉积参数 20A、1.65lpm Ar、0.03lpm V-D4 之下沉积中间层。将该中间层在 40A、1.65lpm Ar、0.3lpm 氧气中腐蚀。在

80A、0.2lpm TiCl_4 、使用不同量的 Ar 和水沉淀氧化钛。该氧化钛层在 40A、1.65lpm Ar、0.3lpm 氧气中腐蚀。然后沉积出含有 5 个耐磨层的耐磨层，条件是，在层 1~5 中分别使用氧气 0.2, 0.4, 0.6 和 0.8lpm。将这些样品在 65°C 下浸在蒸馏水中 3 天，并测量分层面积大小和吸收性能的改变。一些样品被水浸湿处理时显示许多圆形缺陷，在扫描电子显微镜(SEM)分析中可以看到。正如从表 2 中所示的，在较高 Ar 流速下制备的样品，分层最少。

此外，用 TiCl_4 和水形成的薄膜中氧化钛层密度高的程度和孔隙度低的程度，足以使氧气和水蒸气渗透通过涂聚碳酸酯膜的衬底的速度在室温下在 100% O_2 中明显低于 10cc/m²/日。

10 正如从表 1 和表 2 能看到的，氧化钛薄膜本身(表 1)和结合有氧化钛薄膜的多层包装物，在使用 TiCl_4 和水作为反应剂气体的情况下，在进行水浸渍处理时，均显示良好的分层性和小的吸收性变化。

15 尽管已参考具体的实施方案对本发明作了详细的描述，但本领域技术人员应该明白，各种不偏离本发明的构思和范围的改变和改进都是可以做的。因此，本发明的范围不应受上述所举出的任一实施方案的限制，而应当根据所附权利要求和它们的等同物来确定。

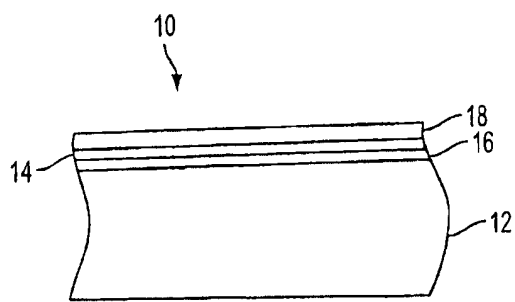


图 1

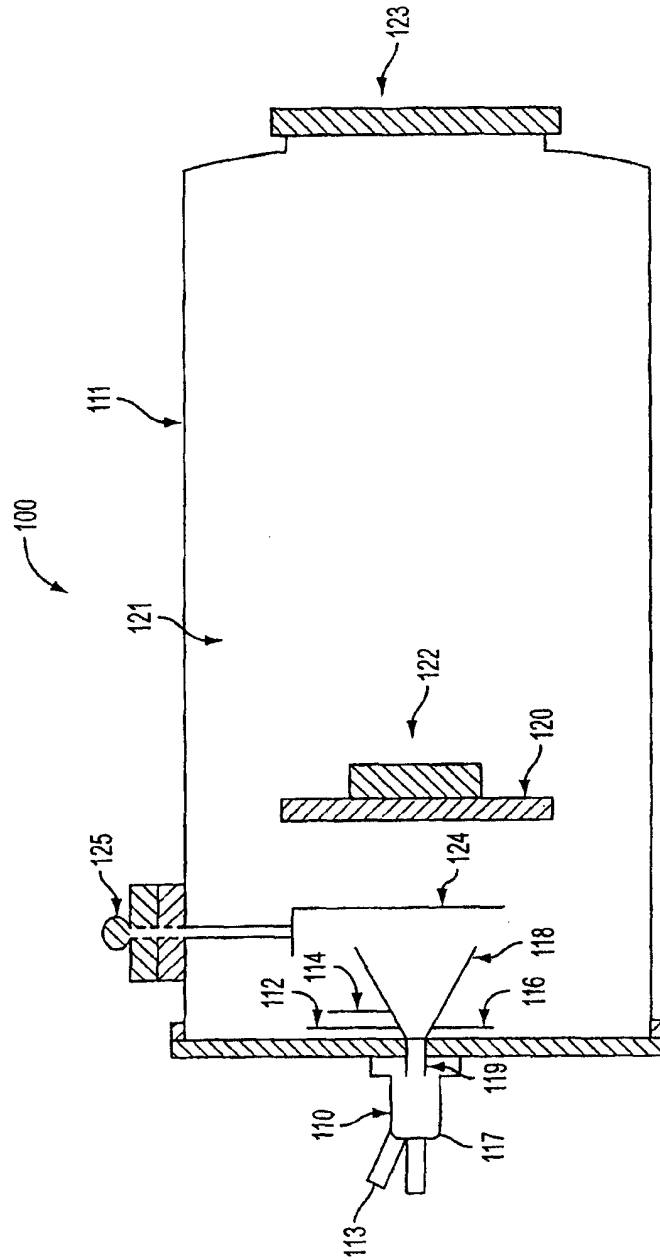


图 2