



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105723013 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201480062243.6

(22)申请日 2014.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105723013 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(30)优先权数据

14/104,796 2013.12.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/056467 2014.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/088613 EN 2015.06.18

(73)专利权人 波音公司

地址 美国伊利诺斯州

(72)发明人 A·拉纳德 M·A·马托斯

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 龚泽亮

(51)Int.Cl.

G23C 16/453(2006.01)

G23C 16/455(2006.01)

(56)对比文件

CN 102414341 A,2012.04.11,

CN 1906764 A,2007.01.31,

CN 101014730 A,2007.08.08,

CN 1768158 A,2006.05.03,

CN 101560653 A,2009.10.21,

EP 2194162 A2,2010.06.09,

EP 2145977 A2,2010.01.20,

US 7637967 B2,2009.12.29,

审查员 刘琮

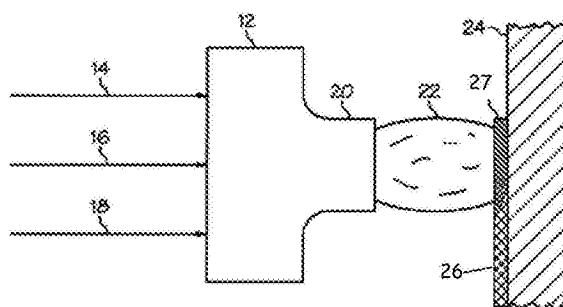
权利要求书2页 说明书14页 附图8页

(54)发明名称

梯度薄膜

(57)摘要

一种物品及生产所述物品的方法和系统,所述物品包含自物品表面起一定厚度的第一膜,所述第一膜相对于所述物品的表面在垂直和/或水平方向上在至少一部分所述厚度的第一膜内具有梯度化学组成。



1. 一种用于制造多层梯度组成薄膜的方法,所述方法包括:

将至少一种化学前体引入到等离子体中,其中,所述引入包括第一化学前体和不同于所述第一化学前体的至少一种其它化学前体;

沉积一定厚度的第一膜至衬底的表面,所述第一膜具有来源于所述至少一种化学前体的化学组成;

修改在沉积一定厚度的第一膜期间与所述至少一种化学前体的沉积相关的至少一个等离子体相关的工艺参数,所述工艺参数是选自由等离子体功率、载气流速、前体温度、鼓泡器流速、稀释流速或相对于所述衬底的等离子体头垂直位置组成的组中的一个或多个参数;

相对于所述衬底在垂直方向上或在垂直和水平方向上独立或组合地改变至少一部分所述厚度的第一膜的化学组成;

在所述第一膜中沉积一定厚度的至少部分来源于第二化学前体的第二膜,所述第二膜的化学组成不同于所述第一膜,至少一部分所述第二膜相对于所述衬底表面在水平、垂直或水平和垂直方向上与所述第一膜空间分离;和

提供所述第一膜和所述第二膜之间的界面,所述界面包含所述第一膜的元素组成相对于所述第二膜的变化,其中,相对于所述衬底表面,所述界面在所述第一膜的垂直截面和所述第二膜的垂直截面之间。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述引入包括第一化学前体和与所述第一化学前体同时引入所述等离子体中的不同于所述第一化学前体的所述至少一种其它化学前体。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述引入包括第一化学前体和随后被引入所述等离子体中的不同于所述第一化学前体的所述至少一种其它化学前体。

4. 如权利要求1所述的方法,其中,所述衬底包括半导体材料、金属和非金属中的一种或多种。

5. 如权利要求1的方法,其中,所述沉积是常压等离子体沉积技术。

6. 一种物品,其包含:

自所述物品的表面起的一定厚度的第一膜;所述第一膜相对于所述物品的表面在垂直方向上或在水平和垂直方向上在至少一部分所述厚度的第一膜内具有梯度化学组成;

不同于所述第一膜的第二膜,所述第二膜存在于所述第一膜内,所述第二膜具有梯度化学组成,并且至少一部分所述第二膜相对于所述物品表面在水平、垂直或水平和垂直方向上与所述第一膜空间分离;

所述第一膜和第二膜之间的界面,所述界面包含所述第一膜的元素组成相对于所述第二膜的变化;其中,相对于所述物品表面,所述界面在所述第一膜的垂直截面和所述第二膜的垂直截面之间。

7. 如权利要求6所述的物品,

其中,所述第一膜包含硅氧碳化物。

8. 如权利要求7所述的物品,其中,所述第二膜相对于所述物品表面在垂直方向上与所述第一膜在化学上不同。

9. 如权利要求7所述的物品,其中,所述第二膜直接存在于所述第一膜上。

10. 如权利要求7所述的物品,其中,所述第一膜和所述第二膜之间的界面包括氧和/或

碳的元素组成梯度。

11. 如权利要求7所述的物品,其中,所述物品的表面是空天飞行器的至少一部分。
12. 如权利要求6所述的物品,其中,所述物品的表面是空天飞行器的至少一部分。

梯度薄膜

技术领域

[0001] 一种物品及生产所述物品的方法和系统,所述物品包含自物品表面起一定厚度的第一膜,所述第一膜相对于所述物品表面在垂直和/或水平方向上在至少一部分所述厚度的第一膜内具有梯度化学组成。

背景技术

[0002] 薄膜沉积技术可用于在各种衬底上制造薄膜。先前,已采用诸如PECVD或磁控溅射等真空技术制造了高性能膜。然而,大型或波状部件难以使用真空室进行涂覆。此外,真空沉积工艺需要大量的资本投资以获取和装配真空室部件。

发明内容

[0003] 在第一方面中,提供一种制造多层梯度组成薄膜的方法。所述方法包括将至少一种化学前体引入到等离子体中;沉积一定厚度的第一膜至衬底的表面,所述第一膜具有来源于至少一种化学前体的化学组成;修改在沉积一定厚度的第一膜期间与沉积至少一种化学前体相关的至少一个等离子体相关的工艺参数;相对于所述衬底在垂直方向上或在垂直和水平方向上独立或组合地改变至少一部分所述厚度的第一膜的化学组成。

[0004] 有利的是,所述引入步骤包括第一化学前体和与所述第一化学前体同时引入所述等离子体中的不同于所述第一化学前体的至少一种其它化学前体;并且所述方法还包括在所述第一膜中沉积一定厚度的至少部分来源于第二化学前体的第二膜,所述第二膜的化学组成不同于所述第一膜。

[0005] 有利的是,所述引入步骤包括第一化学前体和随后被引入所述等离子体中的不同于所述第一化学前体的至少一种其它化学前体;并且沉积一定厚度的至少部分来源于所述至少一种其它化学前体的第二膜,所述第二膜的化学组成不同于所述第一膜。

[0006] 优选地,其中,所述修改步骤包括改变选自自由等离子体功率、载气流速、前体温度、鼓泡器流速、稀释流速或相对于所述衬底的等离子体头垂直位置组成的组中的一个或多个参数。

[0007] 有利地,所述衬底包括一种或多种半导体材料、金属或非金属。

[0008] 有利地,所述沉积步骤包括常压等离子体沉积技术。

[0009] 在另一方面,提供一种用于沉积具有化学梯度的膜的系统。所述系统包含配置用于产生等离子体的常压等离子体装置;可配置用于所述常压等离子体装置的一种或多种等离子体源气体;可配置用于所述常压等离子体装置的一种或多种前体源;及可选的可配置用于所述常压等离子体装置的一种或多种保护气体源。

[0010] 有利地,所述常压等离子体装置可相对于衬底表面水平地、垂直地或水平且垂直地放置。

[0011] 有利地,所述常压等离子体装置相对于所述衬底表面沿至少两个轴可放置和/或控制。

[0012] 有利地,所述常压等离子体装置是自动化的以便对物品以垂直或水平关系中的一种或多种进行转变。

[0013] 在另一方面,提供一种物品。所述物品包含自所述物品表面起的一定厚度的第一膜;所述第一膜相对于所述物品表面在垂直方向或水平和垂直方向上在至少一部分所述厚度的第一膜内独立或组合地包含梯度化学组成。

[0014] 有利地,所述物品还包含不同于所述第一膜的第二膜,所述第二膜存在于所述第一膜内,所述第二膜具有梯度化学组成,并且至少一部分所述第二膜相对于所述物品表面在水平、垂直或水平和垂直方向上与所述第一膜空间分离。

[0015] 优选地,所述第二膜相对于所述物品表面在垂直方向上与第一膜在化学上不同。

[0016] 作为另选,所述第二膜直接存在于所述第一膜上。

[0017] 有利地,至少一部分所述第二膜相对于所述物品表面在水平方向上、在垂直方向上或在水平和垂直方向上与第一膜空间分离。

[0018] 优选地,所述物品还包含所述第一膜和所述第二膜之间的界面,所述界面的特征在于所述第一膜的元素组成相对于所述第二膜的变化。

[0019] 有利地,相对于所述物品表面,所述界面在所述第一膜的垂直截面和所述第二膜的垂直截面之间。

[0020] 作为另选,相对于所述物品表面,所述界面在所述第一膜的水平截面和所述第二膜的水平截面之间。

[0021] 优选地,所述第一膜和所述第二膜之间的界面包括氧和/或碳的元素组成梯度。

[0022] 有利地,所述物品表面是空天飞行器的至少一部分。

附图说明

[0023] 图1描述了本文公开的本方法的一个方面的示例性流程图。

[0024] 图2描述了本文公开的本方法的一个方面的示例性流程图。

[0025] 图3A描述了本文公开的本方法的一个示例性方面。

[0026] 图3B描述了本文公开的本方法的一个示例性方面。

[0027] 图4A描述了本文公开的本方法的一个示例性方面。

[0028] 图4B描述了本文公开的本方法的一个示例性方面。

[0029] 图5描述了本文公开的本方法的一个示例性方面。

[0030] 图6描述了本方法的一个方面的沉积膜样品的厚度(纳米)的图示。

[0031] 图7描述了在测试本方法一个方面的沉积膜样品之后的百分比雾度的图示。

[0032] 图8描述了本方法一个方面的沉积膜样品的工艺参数、物理参数以及光学和机械性质的总结。

具体实施方式

[0033] 本发明尤其提供了一种优化沉积的薄膜涂层的机械性质的方法。所述方法提供具有逐渐变化(例如,梯度)的机械性质和/或化学组成的多层膜的设计和创建。本发明还提供具有独特的机械性质的多层梯度结构。在一个方面中,多层梯度结构采用常压等离子体沉积制备。在薄膜沉积期间控制一个或多个工艺条件可以提供新的或改善的性质,例如透明

度、耐腐蚀性、耐磨性或弹性。

[0034] 定义

[0035] 将理解的是,尽管术语第一、第二等在本文中可能用来描述各种要素,但是这些元素不应该受这些术语的限制。这些术语仅用于将一种要素与另一种要素区分开来。例如,第一要素可被称作第二要素,并且类似地,也可将第二要素称作第一要素,而不偏离本发明的范围。如本文使用的术语“和/或”包括一个或多个相关列出项的任意和所有组合。

[0036] 将理解的是,当诸如层或膜、区域或衬底等要素被称为“沉积”在另一要素“上”或“沉积”至另一要素“上”时,其可能直接沉积在其它要素上或沉积至其它要素上,或者也可能存在插入要素。与此相反,当要素被称为“直接沉积”在另一要素“上”或“直接沉积”至另一要素“上”,不存在插入要素。

[0037] 本文中可使用诸如“之下”或“之上”或“上部”或“下部”或“水平”或“垂直”或“顶部”或“底部”等相关术语来描述如附图所示的一个要素、层/膜或区域与另一要素、层/膜或区域的关系。将理解的是,这些术语意在涵盖除附图中描述的取向之外的装置的不同取向。

[0038] 本文所使用的术语仅出于描述具体方面的目的,而非意在限制本发明。本文所用的单数形式“a”、“an”和“the”也意在包括复数形式,除非上下文清楚地表明了并非如此。还应当理解,术语“包含”和/或“包括”在本文中使用时,其指明陈述的特征、步骤、操作、要素和/或部件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、步骤、操作、要素、部件和/或其组合的存在或加入。

[0039] 除非另外定义,本文使用的所有术语(包括技术和科学术语)具有与本发明所属领域技术人员通常理解的相同含义。还应理解,本文使用的术语应被解释为具有与本说明书的上下文和相关技术中的含义一致的含义,而不应解释为理想化的或过于正式的含义,除非本文明确地如此定义。

[0040] 除非另外明确规定,诸如“更小”和“更大”等比较性、定量的术语意图涵盖相等的概念。作为实例,“更小”不仅可能指在严格的数学意义上的“更小”,也可能指“小于或等于”。

[0041] 除非另外明确规定,“涂层”包括一个或多个“薄膜”或层,例如,等离子体沉积薄膜或层。如本文使用的该术语涂层可包括厚度至多约1微米的单层(单原子层)和/或具有约1微米到几百微米的厚度的一个或多个层。

[0042] 本文使用的术语“腐蚀”包括对表面或表面层膜的一种或多种化学和机械作用,例如,其中化学品和/或如雨滴或砂等小颗粒冲击和磨掉表面材料,并且其中所述作用的程度与包括所述表面的材料的厚度、硬度和韧性有关。

[0043] 本文使用的术语“磨耗”包括表面作用,例如刮擦、划伤、毁坏或磨损,其可能由于与第二坚硬或更硬的或更粗糙的表面(如砂纸)的相互作用引起,该相互作用造成所述表面磨损。就磨耗而言,作用程度与接触表面的硬度有关,其中薄膜的硬度可以通过能够测定模量(弹性模量和/或杨氏模量)的压痕技术确定。

[0044] 本文使用的术语“空间上”包括在垂直或水平方向上的分离或梯度。一方面,“空间上”包括具有连续的、半连续的或者阶梯状的化学组成梯度的沉积薄膜,以及在衬底表面上的两个以上的沉积薄膜,所述两个以上沉积膜在一个或多个方向上可通过它们的化学组成而识别。当空间上排列时,梯度膜可以多维度地设置在衬底上并对膜和/或衬底提供改善。

[0045] 本文使用的术语“衬底”包括具有平坦或不规则的表面或轮廓(例如弯曲表面)的物体。所述衬底可以有一个或多个边缘和/或面。在一个方面中,“衬底”包括物体的一个或多个表面。衬底包括无机材料、有机材料、无机-有机材料,例如半导体、金属、塑料、陶瓷、玻璃等。在某些方面中,对于向其各表面中的一个或多个沉积梯度膜,术语“衬底”和“物品”可以互换使用。

[0046] 除非另有说明,本文使用的术语“约”独立地包括所述值的 $\pm 10\%$ 。

[0047] 诸如聚碳酸酯和拉伸丙烯酸类等聚合物材料用于机窗和座舱盖。然而,这些材料易受划痕和凹点形式的影响,影响其物理外观和透明度。目前,使用溶液加工技术来生成涂层,其改善了材料对不期望的影响的抗性。尽管市场上有抗腐蚀商业涂料,但由于诸如成本、施用的方便性以及对聚合物衬底的粘附等各种因素,对使用而言这些未必是理想的解决方案。当前记载的常压等离子体膜提供了一种解决方案,其用于沉积粘附至诸如聚碳酸酯和拉伸丙烯酸类等衬底的耐久膜,并用于其它材料,例如金属、陶瓷和复合材料。另外,使用常压等离子体形成的膜是耐腐蚀和耐磨耗的,并且可以延长经受腐蚀和磨耗条件的聚合物寿命。

[0048] 本文公开的方法是通过逐渐改变性质实现多层膜的新的或改善的机械性质,而非尝试在单层膜涂层中提供期望的机械性质。此外,如果必须涂覆的部件在空间上变化,那么一类膜或一个连续膜可能不是对各部分均具有最佳的性质。

[0049] 因此,当前公开的方法提供了自动化,其与沉积技术组合用于为衬底和/或整个衬底上的特定位置定制单层或多层膜。当前公开的沉积方法可以用来形成特定元素组成或元素组成构成的膜,例如硅氧碳化物、氧化锌、氮化物涂层或者类金刚石碳膜,所有这些均可应用在航空航天工业和其它产业,以提高部件的寿命,降低重量,和/或增加特定表面功能,例如导电性。在一个方面中,本公开提供了沉积多层膜,其结合了不同材料的层,并允许制备具有多功能特性的表面。

[0050] 当前公开的方法还提供了制备一种或多种材料和/或组成的“薄”或“厚”膜。薄膜将包括总体厚度为约10埃~约1000纳米的一个或多个层。此处的“厚”是平均厚度为约1微米~约1000微米的膜或层。在不偏离权利要求范围的情况下,被称为薄和厚膜的东西之间的厚度可能有一些重叠。通过形成厚膜,下面的衬底(例如聚合物衬底)耐腐蚀性的提高得到改善,和/或提供或改善其它特性,例如水分或氧气阻隔功能、导电性、光学性能等。在另一方面中,当前公开的方法通过形成多层/梯度薄膜提供了具有良好耐腐蚀性和耐磨性的膜。在一个方面中,厚膜对聚合物提供了良好的粘附,并且梯度层架构允许遍布在至少一部分多层/梯度薄膜上的机械性质的逐渐变化。在另一方面中,可随后在至少一部分所述多层/梯度薄膜上形成硬顶层/膜以提供耐磨性。例如,“更硬的”顶层/膜可具有比体相大至少5%的模量,如通过压痕技术所测得。

[0051] 常规技术需要很长的沉积/固化时间以形成厚膜或需要使用真空室。这种厚的单层膜可能仅提供一种性质的优化而没有其它的优化(例如,最优的耐腐蚀性,但耐磨性微不足道或不存在)。因此,本公开提供了一种在露天形成的具有平衡的性质的多层或梯度膜。在一个方面中,当前公开的方法使用常压等离子体沉积技术。常压等离子体沉积具有多个优点。常压等离子体沉积不需要通常意义上的“真空室”,因此,常压等离子体沉积提供了用于移动式和/或类机器人的等离子体源。常压等离子体沉积提供能够在全部或部分衬底上

进行扫描和/或栅格化的等离子体头,并可因此提供涂覆不同形状和表面轮廓的部件的方法。相比之下,常规技术一般无法在不采用真空的情况下使用,它们也不能轻易地适配于或配置用于产生空间上变化和/或化学梯度的多层膜,常规技术也不适于在复杂或陡波形状上沉积膜和/或涂层。通常,常规沉积技术需要将待涂覆的衬底置于真空沉积室中的支撑结构体上,和/或需要掩模技术以修饰沉积在表面上的膜的性质和组成。其它常规方法(即流动涂覆)除了使用重要的溶剂外还需要较长的固化/干燥时间,并且不能轻易地形成空间上变化的膜。常规沉积技术不是可自动化的、便携的和/或配置用于机器人技术(多轴涂覆工艺)。举例而言,常压等离子体沉积提供等离子体头和可以是多轴(例如,六轴)的机器人系统的集成。使用本文公开的系统和方法,提供了空间上梯度的膜的形成,其使用常规技术是不可能和/或不实用的。在一个方面中,可采用传送器系统或多轴机器人来安置和/或调动常压等离子体头。当前公开的方法提供了沉积提升具有平滑的材料/组成过渡的组成的薄膜。此种方法预防或消除了在不同材料之间界面处具有陡变的沉积材料的阶梯状过渡,且替代地提供受控的组成梯度。可以相对于沉积表面在任何方向上进行变化。与阶梯状过渡相反的逐渐变化(梯度)显示提供了与非相似材料界面相比更好的粘合和更小的应力,从而避免了沉积膜内的缺陷或不一致的来源。因此,在一个方面中,当前公开的方法提供了在衬底的特定位置和/或区域制备具有改善的沉积的后续涂层相容性的表面(衬底)。

[0052] 在本发明的一个方面中,提供了改变所述膜的沉积参数或各连续层的化学前体。通过改变沉积参数,提供了具有坡度或梯度机械性质的膜和/或涂层。此种具有坡度或梯度机械性质的膜和/或涂层可被定制为对缺少这种性质的衬底(例如塑料和玻璃等)提供新的或改进的耐腐蚀性和耐磨性。当前公开的方法及由此制备的膜可以沉积在“温度敏感性”衬底上,例如聚合物,原因在于在沉积过程中在所述衬底表面经历相对较低的温度。如果需要,可提供外部冷却,例如气体或液体冷却和/或来自衬底的热传递。

[0053] 当前公开的方法及由此制备的膜也可在诸如触摸屏、智能电话等电子装置中提供优势和益处。当前公开的方法也可用于“生物功能化”医疗植入物,或提供耐磨性透明聚合物产品,例如汽车前灯罩、挡风玻璃等。

[0054] 如图1所示,描述的工艺流程图100具有启动程序功能步骤105,其将包括设定等离子体条件的步骤110。可选的步骤113提供制备衬底表面,例如,使用纯氧等离子体或气体组合来使至少一部分衬底表面清洁和/或功能化。步骤115提供引入下面描述的第一化学前体,而步骤120、125和130提供改变一个或多个工艺参数和在衬底上沉积第一梯度层/膜(以下称为“层”或“涂层”),所述第一层具有连续的、半连续的或阶梯状的梯度化学组成,其通过相同或不同的一种或多种化学前体提供,并有在沉积所述第一层期间和/或之后改变一个或多个工艺参数的选项。例如,“工艺参数”包括一个或多个等离子体相关的参数或工艺控制,例如等离子体电源或氧气流速、等离子体头相对于衬底的位置和/或距离、沉积期间等离子体头的速度和/或加速度、以及一种或多种化学前体材料的流速等。步骤140、145和150包括引入第二化学前体及在所述第一层上沉积第二层,所述第二层具有连续的、半连续的或者或阶梯状的梯度化学组成,其通过相同或不同的一种或多种前体(可以是第一层的相同或不同的化学前体)提供,并且具有在所述第二层开始沉积之前、期间或之后改变一个或多个工艺参数的选项。在一个方面中,所述第二化学前体与第一化学前体相同,然而,使用不同的沉积参数进行第二化学前体的沉积,以便提供随后沉积的膜的梯度化学组成。步

骤155包括在随后沉积的多层膜上沉积或形成“顶层”。该层可用于提供其它的功能,或使多层复合物热力学或化学稳定。步骤160、165和170提供所述方法的连续运行和/或终止。

[0055] 现参照图2,分别显示了可以构成分离的、独立的加工或组合加工程序的工艺流程图200和300。因此,步骤205和305提供启动程序和设定等离子体条件(步骤210、310)。步骤215和315提供启动等离子体头的扫描和/或栅格化和/或衬底的转移(相对于所述衬底在垂直和/或水平方向上)。步骤220、225和230可以独立于和/或组合至步骤320和/或325,其提供引入第一前体,实施第一工艺参数,引入至少一种其它前体,实施至少一个其它的工艺参数,以及沿着衬底表面沉积具有梯度化学组成的空间分离的层。如图所示,步骤260、360、265、365、270和370提供该方法的连续运行和/或终止。

[0056] 将理解参照以上方法或装置(系统)的流程图示和/或框图而在此描述的本公开的各方面为可通过计算机程序指令实现流程图示和/或框图的每个方框,以及流程图示和/或框图中方框的组合。这些计算机程序指令可以提供给通用计算机、专用计算机或其它可编程数据处理装置的处理器。附图中的流程图和框图说明了根据本公开各方面的系统和方法可能实施的功能和操作。在这点上,流程图或框图中的每个方框可以代表处理器的操作,其任何一个均可由一个或多个可执行指令表示供计算机执行。还应当注意,在某些作为备选的实施中,方框中标注的功能可能不按附图标注的顺序发生。例如,两个连续显示的方框实际上可能基本同时执行,或者所述方框有时也可能以相反的顺序执行,这取决于所涉及的功能或期望获得的膜。还应当注意,框图和/或流程图示的每个方框及框图和/或流程图示的方框的组合可以由执行指定功能或行动的专用的基于硬件的自动化系统实施。

[0057] 现参考图3A和图3B,描绘了用于施加多层和/或梯度组成涂层的所公开的系统的一个方面,其包括:常压等离子体装置12、一个或多个等离子体源气体流14、一个或多个前体流16以及可选的一个或多个保护气体流18。常压等离子体装置12的输出20为单组分或多组分等离子体22,其可相对于衬底24水平或垂直放置,以便将多层涂层26施加到衬底24上。等离子体22可具有任何形状,例如,如图3A所示,或者作为点源、莲蓬头状模式或者散开或聚敛的形状。

[0058] 所述衬底24可以是能够借助等离子体22接受多层涂覆的任何衬底。衬底24可以是金属或非金属,其中非金属包括陶瓷、塑料、聚合物、无机/有机材料的复合物、聚合物和无机/有机纤维的复合物。衬底24可以是导电的、不导电或半导体。在一个具体方面,所述衬底24可以是透明聚合物衬底,例如拉伸丙烯酸类。此外,虽然图3显示了具有基本扁平构造的衬底24,但本领域技术人员将明白可使用具有各种形状、表面轮廓、尺寸和构造的衬底24,而不偏离本发明的范围。

[0059] 所述常压等离子体装置12可以是任何能够激发物质以形成等离子体22的装置或系统,优选在大气条件下。如本领域已知的,所述常压等离子体装置12可以配置为利用直流能量或射频能量等生成等离子体22。在一个方面中,所述常压等离子体装置12可以是常压等离子体喷枪。根据本公开可使用的常压等离子体装置12的一个实例为可购自Culver City, Calif的Surfx Technologies, LLC的ATOMFLOTM400等离子体系统。

[0060] 等离子体源气体流14可以是在由常压等离子体装置12激活后能够形成常压等离子体的一种或多种气态化学前体(反应性和/或非反应性的)流。合适的等离子体形成气体的实例包括天然存在为气体的分子化合物,例如氧气(O₂)、氮气(N₂)、氢气(H₂)和氟气(F₂),

以及其它气体,例如稀有气体(氦、氖、氩、氪)。所述等离子体源气体流14还可以包括气体的特定组合。举例而言,等离子体源气体流14可为基本上纯净的氦气或氩气流,其可以使等离子体在仍维持低温的同时具有高浓度的活性物种,以便沉积在温度敏感性聚合物上。所述氦气或氩气还可以包含一种或多种其它气体,例如氧气、氮气、二氧化碳、硫化氢、铵等。等离子体源气体流14可以程序化而向等离子体装置12供给适合有利于引入特定源气体流组合的时间。

[0061] 在一个方面中,等离子体源气体流14可在非环境条件下供应至常压等离子体装置12。在另一方面,等离子体源气体流14可在环境条件下供应至常压等离子体装置12。例如,等离子体源气体流14可以在约1atm的压力和约25℃的温度下。本领域技术人员将理解,等离子体源气体流14的物理条件可以根据具体应用而变化,并可根据源材料的性质、衬底和/或期望的多层涂层的最终厚度和/或最终组成进行调整以优化常压等离子体装置12的性能。

[0062] 前体流16可以是相同或不同的一种或多种前体和可选的用于将前体引入到常压等离子体装置12的载气的一个或多个流。所述载气可以选择为在常压等离子体装置12中不进行实质性等离子体形成的气体或气体组合。有用的载气的实例包括稀有气体,例如氦气(He)和氩气(Ar)。

[0063] 所述前体可以是当通过常压等离子体22沉积在衬底24上时能够形成膜或涂层26的任何材料。在一个方面中,所述前体可以是当通过常压等离子体22沉积在衬底24上时能够形成硅氧碳化物(SiO_xCy)膜或涂层的材料。在另一方面,所述前体可以为(或可以包括)环状硅氧烷。前体的实例包括四甲基环四硅氧烷(“TMCTS”)、八甲基环四硅氧烷(“OMCTS”)、二甲氧基硅烷(“DMSO”)和六甲基二硅氧烷(“HMDSO”)。可以在本文公开的方法中相继和/或一起使用这些前体的组成。在一个方面中,一种或多种单体可单独或与其它化学前体组合引入常压等离子体中以产生聚合膜。在另一方面,例如二乙基锌、四烷基钛化合物等有机金属化合物可单独或与其它化学前体组合引入常压等离子体中以产生导电、半导体或绝缘膜和涂层,例如用于提供耐磨和/或耐腐蚀性膜的1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)、四乙氧基硅烷(TEOS)、六甲基二硅氮烷(HMDSN);用于提供导电性聚合物膜的含3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)、吡咯的前体;用于提供疏水膜的 CHClF_2 (一氯二氟甲烷);用于提供铟锡氧化物的铟(acac)₃;与硝酸铟混合的不同硝酸锌,其用于提供Zn掺杂的氧化铟,以便提供半导体透明膜等。

[0064] 一方面,所述前体在标准温度和压力下可以是相对较高蒸气压液体,并且载气可以鼓泡通过前体以形成前体流16。然而,本领域技术人员将理解,可以使用各种备选技术(例如蒸发)将一种或多种前体引入前体流16。在一个具体的方面中,所述前体流16可以在环境条件下通过使氦气鼓泡通过TMCTS液体而形成。

[0065] 保护气体流18可以是在常压等离子体装置12中不进行实质性等离子体形成的保护气体流。所述保护气体可以存在于等离子体22中,且不受任何具体理论限制,可以使大气水、氧和其它污染物对等离子体22的影响最小化。适当的保护气体的实例包括稀有气体,例如氦气(He)和氩气(Ar)。保护气体流18可包括保护气体的组合。在一个具体方面中,所述保护气体流18可以是基本纯的氦气流。

[0066] 在一个方面中,所述保护气体流18可在非环境条件下供应至常压等离子体装置

12。另一方面,所述保护气体流14可在环境条件下供应至常压等离子体装置12。例如,保护气体流14可以处于约1atm的压力和约25℃的温度。本领域技术人员将理解,保护气体流14的物理条件可以取决于具体应用,并可进行调整以优化常压等离子体装置12的性能。

[0067] 此时,本领域的技术人员将理解,等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18可以配置为用于引入至常压等离子体装置12以形成等离子体22。然而,本领域技术人员也将理解,可以将等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18中的两种以上在到达常压等离子体装置12之前组合和/或混合。例如,等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18可以作为单一流供应至常压等离子体装置12。

[0068] 等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18的流速可以进行控制以在等离子体22中获得所需浓度的等离子体源气体、前体和保护气体。如图3A所示,可以在等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18上提供控制阀10以控制相关的流速。本领域技术人员将理解,可管控等离子体22中等离子体源气体、前体和保护气体的相对浓度以便优化常压等离子体装置12的性能,并且对所得涂层26赋予期望的特性。例如,等离子体22中的氧浓度可以减少(例如,通过调整流速)以增加涂层26的碳含量,从而产生基础膜或层26。作为另选,等离子体22中的氧浓度可以提高以使得所述层更无机化,从而产生如下所述的更致密、例如更硬的层(例如,比下面的层或膜更高的模量)。同样地,等离子体22中的氧浓度可以减小以使得所述层更有机化而具有更低的模量和更高的弹性。

[0069] 在一个方面中,等离子体源气体流14可以占对常压等离子体装置12的约30LPM的输入,而所述前体流16可以占对常压等离子体装置12的约2LPM~5LPM的输入,而保护气体流18占余量。在另一方面,等离子体源气体流14可以占对常压等离子体装置12的输入的至多约2体积%,而前体流16可以占对常压等离子体装置12的输入的至多约5体积%,并且保护气体流18占余量。在另一方面,等离子体源气体流14可占对常压等离子体装置12的输入的约1体积%~2体积%,而前体流16可占对常压等离子体装置12的输入的约0~10体积%,保护气体流18占0~100体积%。

[0070] 再次参照图3A、3B及图4A、4B、5,用于将多层膜涂层26施加至衬底24的方法可以以清洁所述衬底的步骤(未示出)开始。衬底24可使用各种溶剂进行清洁,例如酮或低碳醇(例如甲醇或异丙醇)。等离子体也可以用于清洁和/或活化衬底24。等离子体中氧的存在可使接受多层膜涂层26的表面活化。如本领域已知的,清洁的衬底可以可选地用粘合促进剂进行处理,例如铝类溶胶-凝胶粘合促进剂或硅类粘合促进剂。

[0071] 当前公开的系统可以配置为向常压等离子体装置12提供等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18以形成等离子体22。所述等离子体22的尺寸(宽度或直径)可取决于各种因素,包括常压等离子体装置12的尺寸以及等离子体源气体流14、前体流16和保护气体流18的流速。例如,所述等离子体22可以为约2英寸宽。

[0072] 具体参见图3A和3B,可以通过将衬底24相对于常压等离子体装置12水平放置以使等离子体22将第一涂层26沉积在所述衬底上,从而使衬底24空间上涂覆。如由虚线双箭头所示,等离子体22可沿基本平行于所述衬底表面的方向移动和/或在衬底24上栅格扫描以便将第二涂层27沉积在(或直接沉积在)衬底24的表面上,所述第二涂层具有例如与所述第一涂层不同的化学组成或梯度组成。所述第一涂层和第二涂层的关系可以是随机的,或可以是以二维呈现的样式,例如,沉积的多层膜的纵轴。

[0073] 虽然可以使用手持装置,但本领域的技术人员将理解可以采用适宜的自动化,以便在衬底24和常压等离子体装置12之间和/或沿着衬底24和常压等离子体装置12提供和/或保持多轴控制单元。可在涂层26和/或27上空间上沉积一个或多个具有连续、半连续或阶梯状的梯度化学组成的其它涂层。可用任何其它合适的涂覆方法(例如,溶胶-凝胶)将其它涂层(非等离子体沉积的)施加到空间分离的涂层26、27。

[0074] 参照图4A和4B,描述了多层涂层75的实例,其中等离子体装置12如那对虚线双箭头所示相对于衬底表面水平或垂直地移动。设想了空间分离的图3A和3B的方面及图4A和4B的方面的组合。

[0075] 参照图5,描述了多层涂层77的一个方面。例如,如由表示等离子体头12或衬底24的移动的虚线箭头所示,多层涂层77显示具有多个沉积膜80、82、83、84和86,它们可通过调节一个或多个工艺参数而沉积,所述参数包括前体源组成、前体源组成和等离子体源气体组成、衬底24单独或与等离子体装置12的垂直调节组合的移动速度以及其它工艺参数或与前面提到的工艺参数的组合。沉积膜80、82、83、84和86代表一个或多个空间分离的沉积膜以及在相对于其沉积的衬底的垂直或水平方向上具有化学组成梯度的沉积膜。在一个方面中,本文公开的方法可用来在物品的表面上提供梯度多层膜。所述物品的表面可以为空天飞行器的至少一部分。如图5所示,第一膜可以提供在第二膜或多个膜之中,所述膜中的一个或多个(具有相同或不同的化学组成)独立地具有以多维模式变化的元素组成(膜组成中的一种或多种元素),例如,通过控制一个或多个工艺参数和/或等离子体头移动和/或物品(或衬底)的移动。

[0076] 实施例

[0077] 使用从Surfx Technologies LLC获得的常压等离子体Atomflo 400装置来沉积多层膜。表1表示了用于在铝衬底上制备空间分离的硅氧碳化物(SiO_xC_y)涂层的工艺条件。向所述装置提供约0.3L/min~0.5L/min的氧气、1.0L/min由氦气运载的TMCTS和/或HMDSO及30L/min的氦气(保护气体)。TMCTS/氦气流通过环境条件下使氦气载体鼓泡经过TMCTS液体容器而获得。通过前面的描述,本领域技术人员可以想到组成和方法中的各种修改和变化。

[0078]

位置	前体 L/min	功率 (W)	O ₂ L/min	鼓泡器 (LPM)	稀释 (LPM)	速度 (mm/s ec)	距离 (mm)	前体温度 ℃	程数
G-1	TMCTS	120	0.35	1.2	1.2	25	5	20	6
	TMCTS	120	0.32	1.2	1.2	25	5	20	1
	TMCTS	120	0.29	1	1.2	25	5	20	2
	TMCTS	120	0.27	0.9	1.2	25	5	20	1
	TMCTS	120	0.25	0.8	1.2	25	5	20	2
	TMCTS	120	0.25	0.7	1.2	25	5	20	1
	HMDSO			0.05	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.25	0.65	1.2	25	5	20	2
	HMDSO			0.07	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.3	0.6	1.2	25	5	20	1
	HMDSO			0.09	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.3	0.55	1.2	25	5	20	2
	HMDSO			0.11	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.3	0.5	1.2	25	5	20	1
	HMDSO			0.13	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.3	0.45	1.2	25	5	20	2
	HMDSO			0.15	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.3	0.4	1.2	25	5	20	1
	HMDSO			0.17	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.35	0.3	1.2	25	5	20	2
	HMDSO			0.2	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.4	0.2	1.2	25	5	20	1
	HMDSO			0.24	1.3	25	5	7	
	TMCTS	120	0.45	0.1	1.2	25	5	20	2
	HMDSO			0.27	1.3	25	5	7	
	HMDSO	120	0.5	0.3	2.5	25	5	7	3
G-2	TMCTS	120	0.35	1.2	1.2	40	5	10	12
	TMCTS	120	0.4	0.8	1.2	40	5	10	5
	HMDSO			0.15	1.3	40	5	7	
	TMCTS	120	0.45	0.4	1.2	40	5	10	5
	HMDSO			0.3	1.3	40	5	7	

[0079]

	HMDSO	120	0.5	0.4	3.5	40	5	7	8
G-3	TMCTS	120	0.35	1.2	1.2	40	5	10	24
	TMCTS	120	0.35	1.2	1.2	40	5	10	1
	HMDSO			0.15	2	40	5	14	
	TMCTS	120	0.35	0.8	1.2	40	5	10	3
	HMDSO			0.15	2	40	5	11	
	TMCTS	120	0.3	0.4	1.2	40	5	10	4
	HMDSO			0.3	2	40	5	7	
	TMCTS	120	0.3	0.2	1.2	40	5	10	4
	HMDSO			0.4	2	40	5	7	
	HMDSO	120	0.3	0.4	3.5	40	5	7	7
G-4	TMCTS	120	0.32	1.2	1.2	40	5	10	8
	TMCTS	120	0.32	0.6	1.2	40	5	10	
	HMDSO			0.4	1.3	40	5	7	4
	TMCTS	120	0.32	1.2	1.2	40	5	10	4
	TMCTS	120	0.32	0.6	1.2	40	5	10	
	HMDSO			0.4	1.3	40	5	7	4
	TMCTS	120	0.32	1.2	1.2	40	5	10	4
	TMCTS	120	0.32	0.6	1.2	40	5	10	
	HMDSO			0.4	1.3	40	5	7	4
	TMCTS	120	0.32	1.2	1.2	40	5	10	4
	TMCTS	120	0.32	0.6	1.2	40	5	10	
	HMDSO			0.4	1.3	40	5	7	4
ML_17	TMCTS	120	0.45	1.2	1.2	40	5	10	12
	TMCTS	120	0.42	1.2	1.2	40	5	10	8
	TMCTS	120	0.39	1.2	1.2	40	5	10	4
	TMCTS	120	0.36	1.2	1.2	40	5	10	4
	TMCTS	120	0.33	1.2	1.2	40	5	10	2
	TMCTS	120	0.3	1.2	1.2	40	5	10	1
	TMCTS	120	0.27	1.2	1.2	40	5	10	1
	TMCTS	120	0.23	1.2	1.2	40	5	10	1
	TMCTS	120	0.2	1.2	1.2	40	5	10	4

[0080] 表1. 制备用于俄歇分析的样品G-1和G-2(铝衬底)的沉积条件及在裸丙烯酸类衬底上制备的样品G-3、G-4和ML-17的沉积条件。

[0081] 表1显示了修改等离子体功率、载气流速、前体温度、鼓泡器流速或稀释流速中一个或多个,其会影响沉积期间的一个或多个层的组成,如表2所示。在这些实施例中等离子体头垂直位置相对于衬底表面保持不变,但等离子体头的垂直位置可如上所述变化。

[0082] 表2表示对上述样品“G1”在指定为#3的第一空间分离区域中进行的俄歇分析。用1,000 Å厚的Ta₂O₅厚度标准来校准氩离子溅射速率。计算的溅射速率为125Å/min。通过俄歇电子能谱和/或扫描电子显微术(SEM)和能量色散X射线(EDX)分析(SEM-EDX)分析方法测量的碳含量的变化表明靠近底部的碳含量更大,显示了在至少一个维度上的组成的梯度。膜的顶部基本上没有或有微量的碳,在顶部形成玻璃状、耐久的、更硬的膜。膜底部的高浓度的碳提供了改善的对聚合物衬底的粘合。

[0083]

深度(埃)	C (原子%)	Si (原子%)	O (原子%)
-1,000	未检测到	44.5	55.5
-1,500	未检测到	42.6	57.4
-2,000	9.1	39.8	51.1
-2,500	10.8	39.2	50.0
-3,000	8.1	39.7	52.1
-3,500	11.4	40.1	48.4
-4,000	7.0	41.0	52.0
-4,500	10.8	38.7	50.5
-5,000	15.7	36.4	47.9
-5,500	13.0	38.0	49.0
-6,000	14.8	39.8	45.5
-6,500 (穿过涂层进入铝)	-	-	-

[0084] 表2. 在第一空间分离区域#3中的对样品“G1”的俄歇分析。

[0085] 表3表示对样品“G2”进行的俄歇分析,所述样品“G2”对应于使用TMCTS和HMDSO前体的组合沉积的第二样品。

[0086]

深度(埃)	C (原子%)	Si (原子%)	O (原子%)
接收原样	9.9	33.0	57.0
-100	未检测到	42.1	57.9
-200	未检测到	39.4	60.6
-300	未检测到	40.5	59.5
-400	未检测到	41.6	58.4
-500	12.3	36.6	51.1
-600	12.3	38.0	49.6
-700	6.6	39.1	54.3
-800	12.1	37.9	50.0
-900	11.0	39.4	49.6
-1,000	12.7	38.5	48.8
-1,500	8.9	40.0	51.1
-2,000	10.9	39.6	49.5
-2,500	12.8	38.1	49.1
-3,000	13.2	39.7	47.1
-3,500	16.1	36.7	47.1
-4,000	17.2	36.3	46.4
-4,500	18.4	34.7	46.8
-5,000	21.4	37.0	41.7
-5,500 (*余量 =Al)	22.6*	16.5*	40.2*

[0087]

-6,000 (穿过涂层进入铝)	-	-	-
---------------------	---	---	---

[0088] 表3. 样品“G2”的俄歇分析

[0089] 在另一个实施例中,提供了梯度膜沉积,其中富碳TMCTS膜的厚基础层沉积在裸丙

烯酸类衬底的顶部上。逐渐引入HMDSO (形成更硬、更玻璃质涂层的前体) 以便使膜的化学组成在膜厚度上分级 (形成梯度)。虽然不固守于任何特定的理论, 但据信在聚合物表面附近使用TMCTS (初始等离子体沉积工艺阶段) 形成良好的粘合层, 而在等离子体沉积过程结束时使用HMDSO提供耐久的、玻璃状的“顶面”装饰。样品G-1、G-2、G-3和G-4以类似的方式形成。BA8和BA14是单层TMCTS膜, ML_17是通过仅随时间改变等离子体O₂流速而制得的TMCTS多层膜。如图6所示, 样品G-1、G-2、G-3和G-4比BA8、BA14和ML_17薄得多。由此, 不会预见它们具有与较厚的单层膜一样高的耐腐蚀性。然而, 出乎意料地是, 如图7所示, 这些目前制备的梯度膜中多个实际上在Taber磨耗下表现的要好于单层TMCTS膜, 这据信是由于在等离子体沉积的最后阶段中在顶部上利用HMDSO前体形成的更硬的类SiO₂层。图7呈现的在单层膜和多层膜落砂测试后的雾度变化显示出多层膜与更厚的单层膜相比的类似的出乎意料的结果。

[0090] 虽然衬底的本质可以是聚合物或非聚合物, 但在一个示例性方面中, 在裸聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 衬底上沉积一叠膜以提供由TMCTS前体的等离子体沉积制得的2微米~4微米厚层膜。TMCTS等离子体膜已被确定为具有相对较低的弹性模量 (约10GPa), 其很好地附着在PMMA上。结果, TMCTS等离子体膜在湿和干粘附测试下表现良好, 但可能不如具有更高模量的等离子体沉积膜耐久。因此, 本方法采用例如在沉积膜上 (或直接在其上) 沉积由等离子体沉积的OMCTS前体和/或另一种前体制得的第二膜, 其具有如通过纳米压痕技术 (Nanoindenter XP; Agilent Technologies) 测得的大于10GPa、例如约15GPa~20GPa的模量。在一个方面中, 所述第二膜可小于1微米厚。在另一方面, 为了提供一种或多种特定的功能性质, 可在第二层上 (或直接在其上) 沉积例如模量大于20GPa且厚度为约500nm的硬膜顶层。可通过当前公开的方法获得的适宜功能包括但不限于, 耐腐蚀性和/或耐磨性、传导性 (电和/或热)、光学性质 (雾度或透光率)、辐射吸收和/或反射 (IR、微波等) 或组合 (“多功能性”)。

[0091] 图8提供了梯度多层膜的其它样品的工艺参数和物理性质, 所述梯度多层膜如下制备: 由OMCTS前体气体流使用变化的工艺参数以在膜相对于衬底表面的整个水平厚度上提供化学梯度, 由TMCTS前体气体流使用变化的工艺参数, 及其组合。如图8汇总的, 通过逐渐改变化学组成, 并因此改变整个多层堆叠的机械和/或物理性质, 可以提供衬底增强性质 (例如, 透光率、雾度和Taber磨耗) 的优化。例如, 通过选择以相继方式沉积的TMCTS-OMCTS, 可以在优化整个膜上的粘附的同时提供对腐蚀和磨耗的抗性。除了耐久涂层之外, 可使用例如通过常压等离子体沉积制得的多层堆叠来将其它多功能性并入表面。例如, 可以使用常压等离子体沉积沉积半导体氧化锌 (ZnO) 膜 (ZnO等离子体膜) 以提供耐久的硅氧碳化物涂层。同样, 可以在诸如聚碳酸酯或碳纤维增强聚合物 (CFRP) 等衬底上沉积ZnO或其它导电性膜, 以便改善电荷积聚的静电耗散。

[0092] 在一个方面中, 具有传导 (导电) 特性的多层膜可与介电保护性等离子体沉积膜结合。因此, 导电性ZnO等离子体膜可以依照本公开沉积, 并且此沉积膜可以例如用如上所述的耐久性TMCTS-OMCTS膜堆叠 (例如, 通过在或直接在顶部上沉积) 进行保护。其它可能的多功能膜包括用于减少被耐久层包围的热负荷的红外拒绝/偏转膜, 或与如上所述的耐久膜堆叠结合的能量收集膜。

[0093] 在本发明的一个方面中, 可以配置商业用机器人来控制整个沉积或材料布局系

统。在一个方面中,等离子体头12可以改造为机器人系统的关节臂,其与一个或多个控制器和/或中央控制系统连接而提供等离子体头的至少两轴移动以沉积多层或梯度膜。同样的,所述衬底或物品可以配置为在沉积期间在多轴方向上移动。等离子体头和物品/衬底均可以配置用于多轴转移。在另一方面,当前公开的梯度膜沉积工艺可以完全自动化,以提供机械性质在空间上变化的梯度膜,例如,通过在等离子体头在衬底表面上扫描时略微改变沉积条件。已发现影响当前公开的多梯度膜的机械性质的一个或多个参数包括氧流速、经过化学品的氢流速、等离子体头速度和等离子体功率。这些参数可程序化以随着等离子体头在表面上扫描时变化,从而沉积空间梯度膜,或者可在沉积过程中手动控制。例如,可使用此类工艺的一个实例如下:如果衬底的某部分将被密封剂覆盖,则空间梯度膜的适宜机械性质将根据所述衬底的组成而有所不同。使用此自动常压等离子体沉积方法,可以将等离子体沉积膜的组成和性质在空间上“分级”,从而为其表面上变化的部分形成最优的膜,而无需用到掩模或其它耗时和困难的技术。在其它方面,本文公开的方法可用于修复部件。

[0094] 出于说明和描述的目的呈现了本文公开的一个和多个方面,但其并不是为了穷尽或限制于此种公开形式的一个或多个方面。在不脱离所附权利要求各方面的范围和主旨的情况下,许多修改和变化对于本领域普通技术人员而言是显而易见的。选择并描述所述方面是为了最佳地说明本发明各方面的原理和实践应用,并且使得本领域其它普通技术人员能够理解具有适合于所设想的具体用途的各种修改的各方面。

[0095] 虽然已在本文说明和描述了具体的方面,但本领域普通技术人员明白,经计算以实现相同目的的任何设置可替代示出的具体方面,且本发明的各方面在其它环境中具有其它应用。

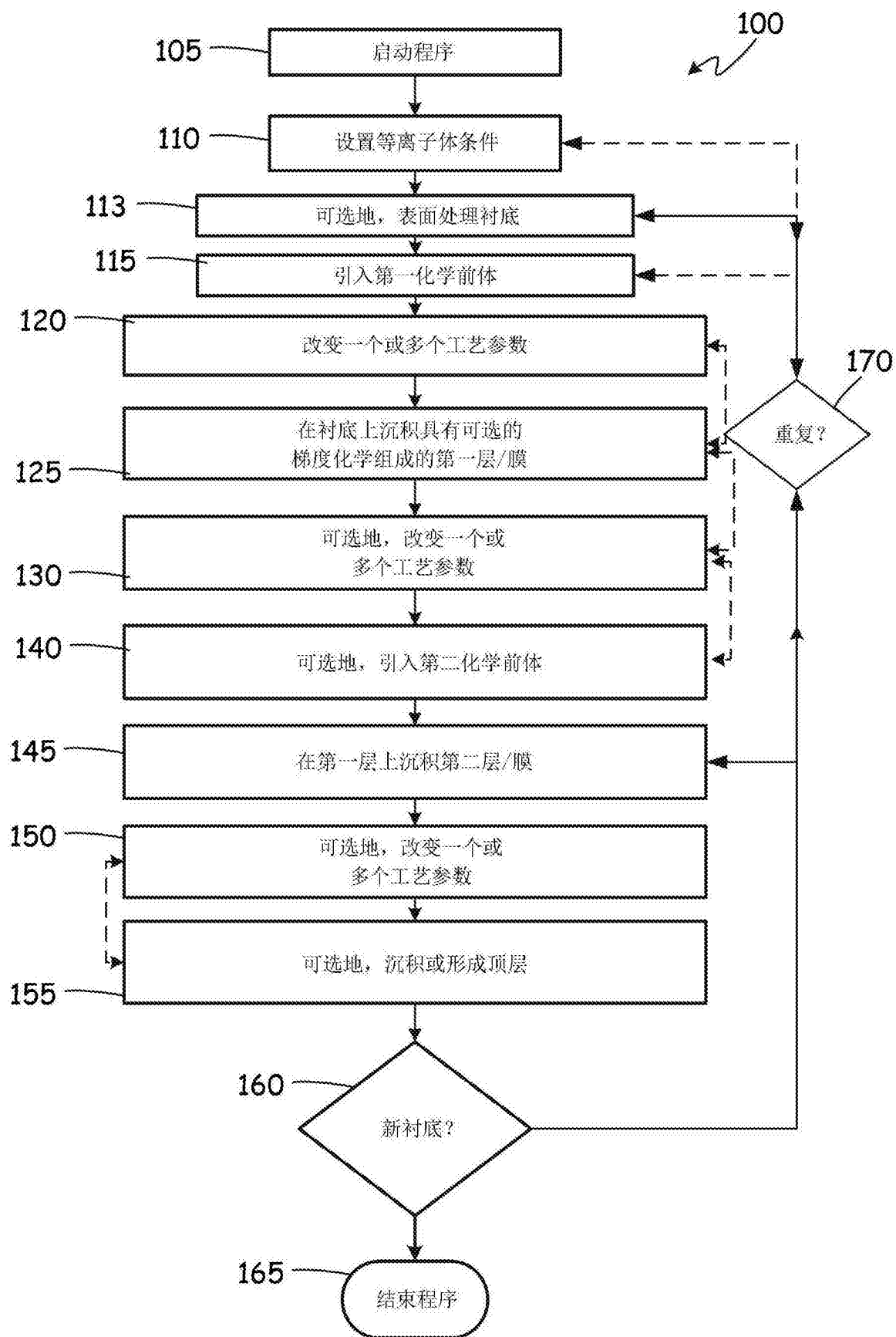


图1

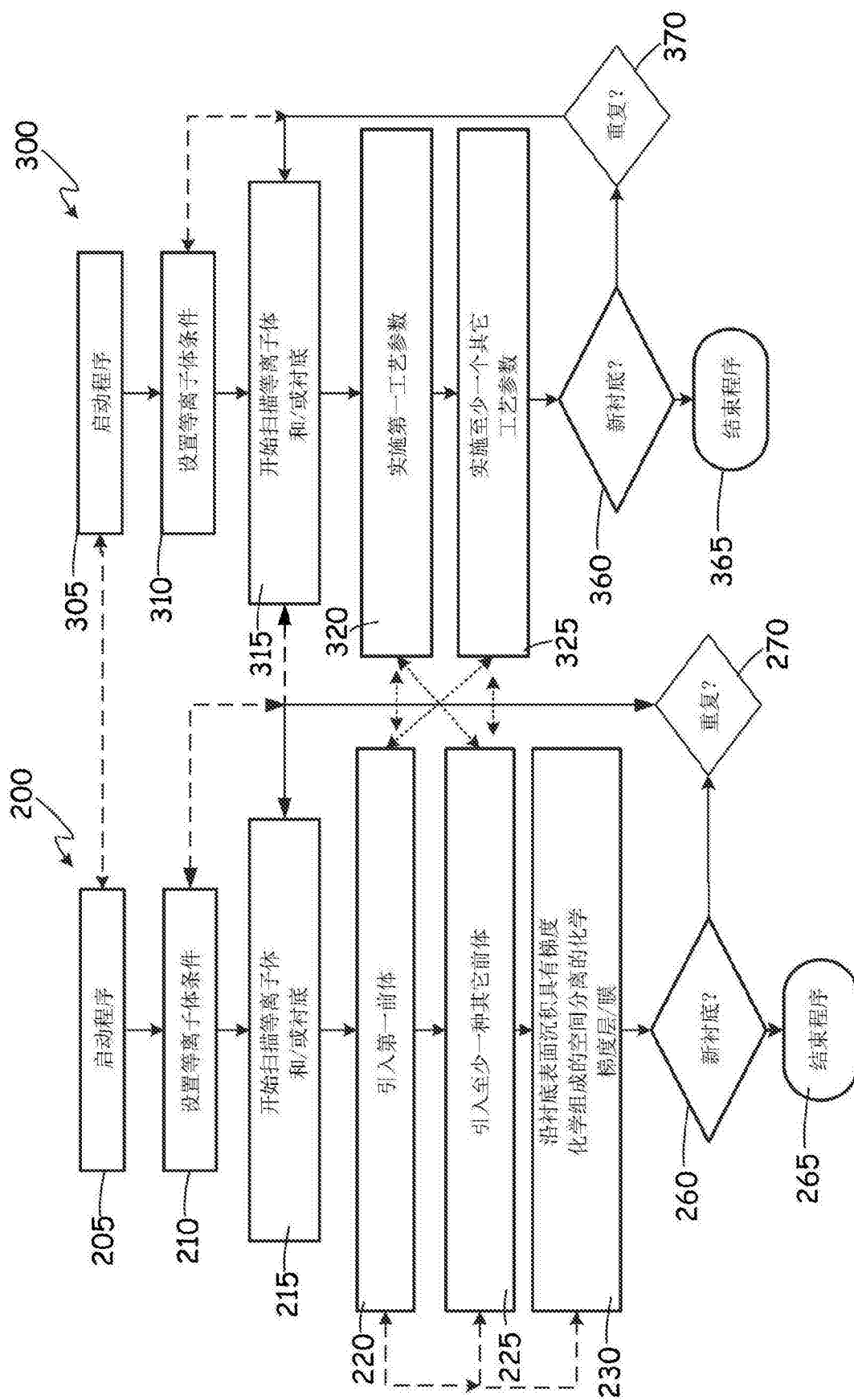


图2

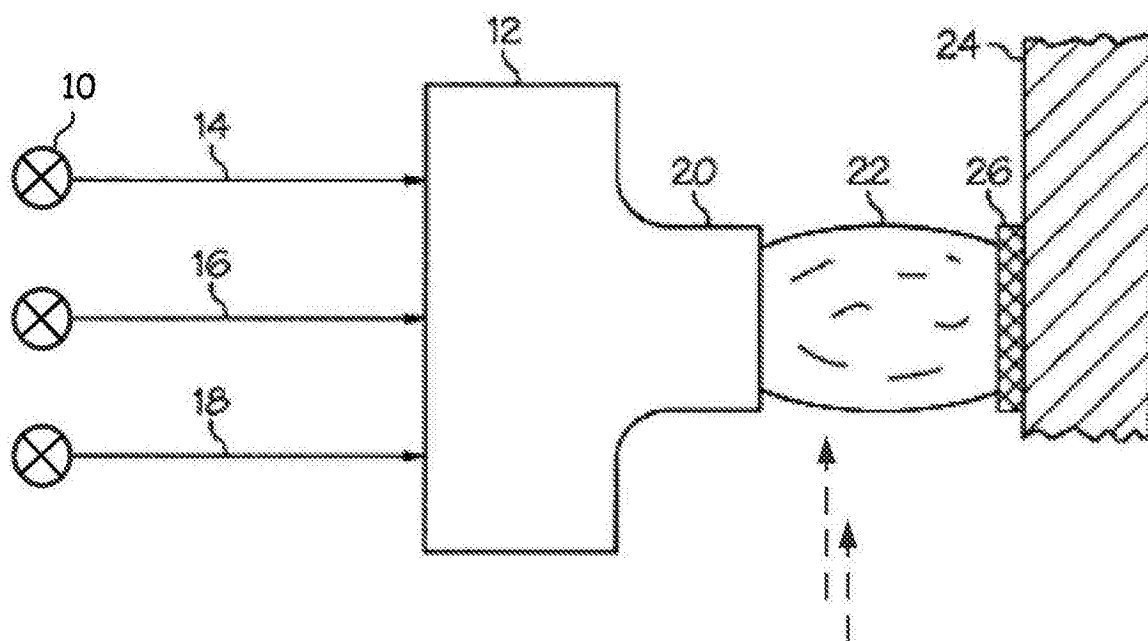


图3A

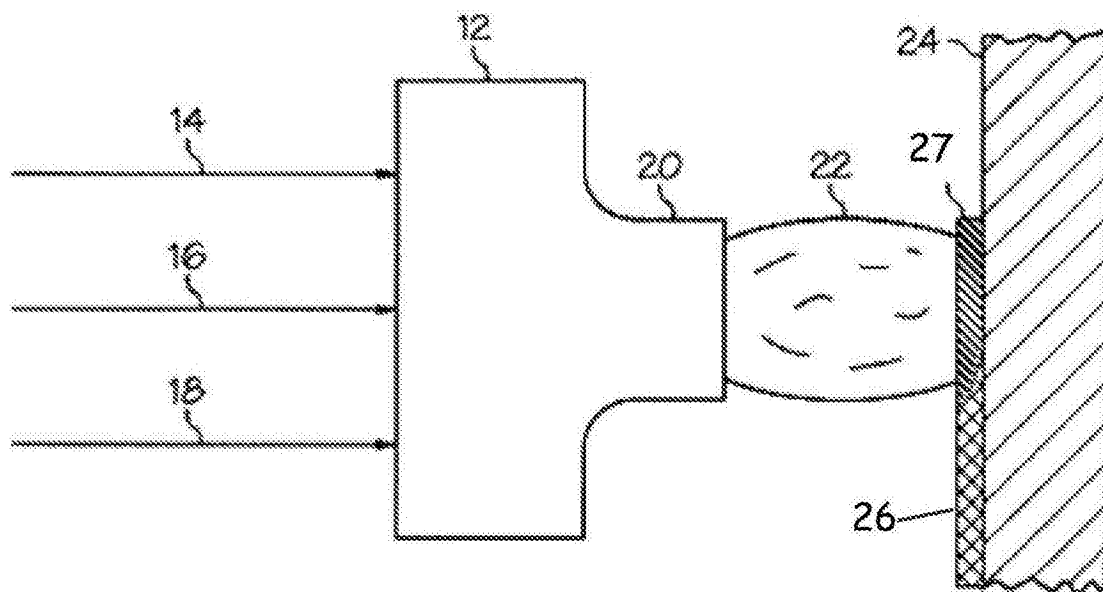


图3B

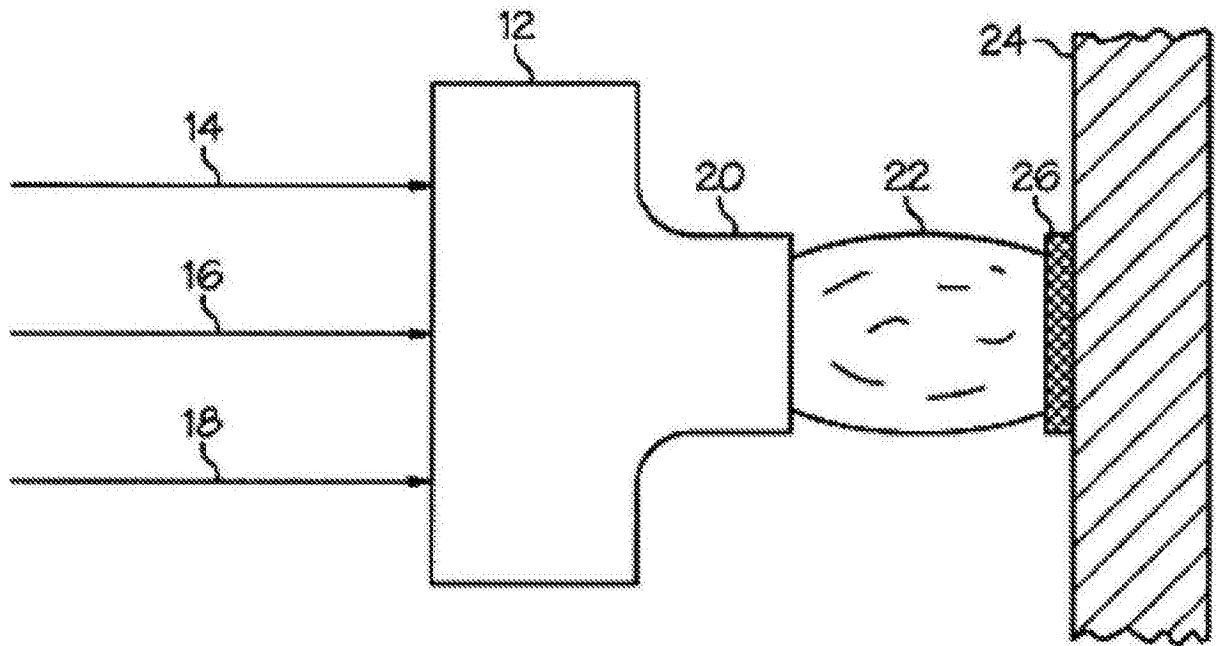


图4A

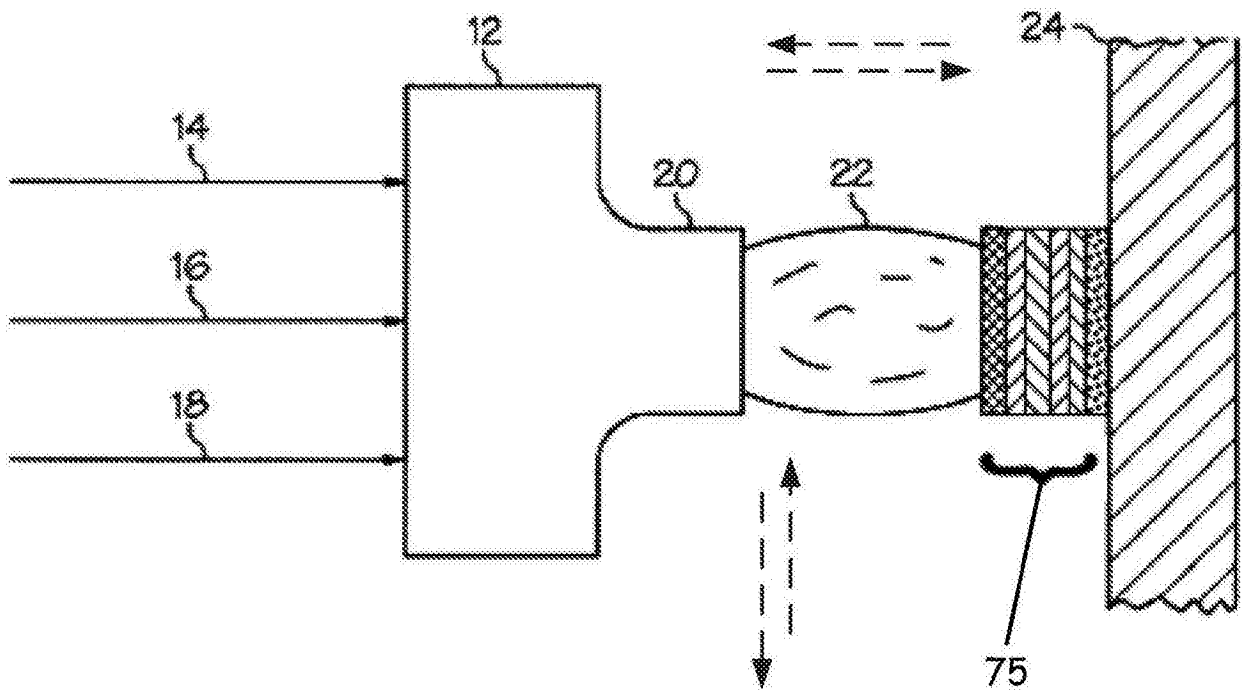


图4B

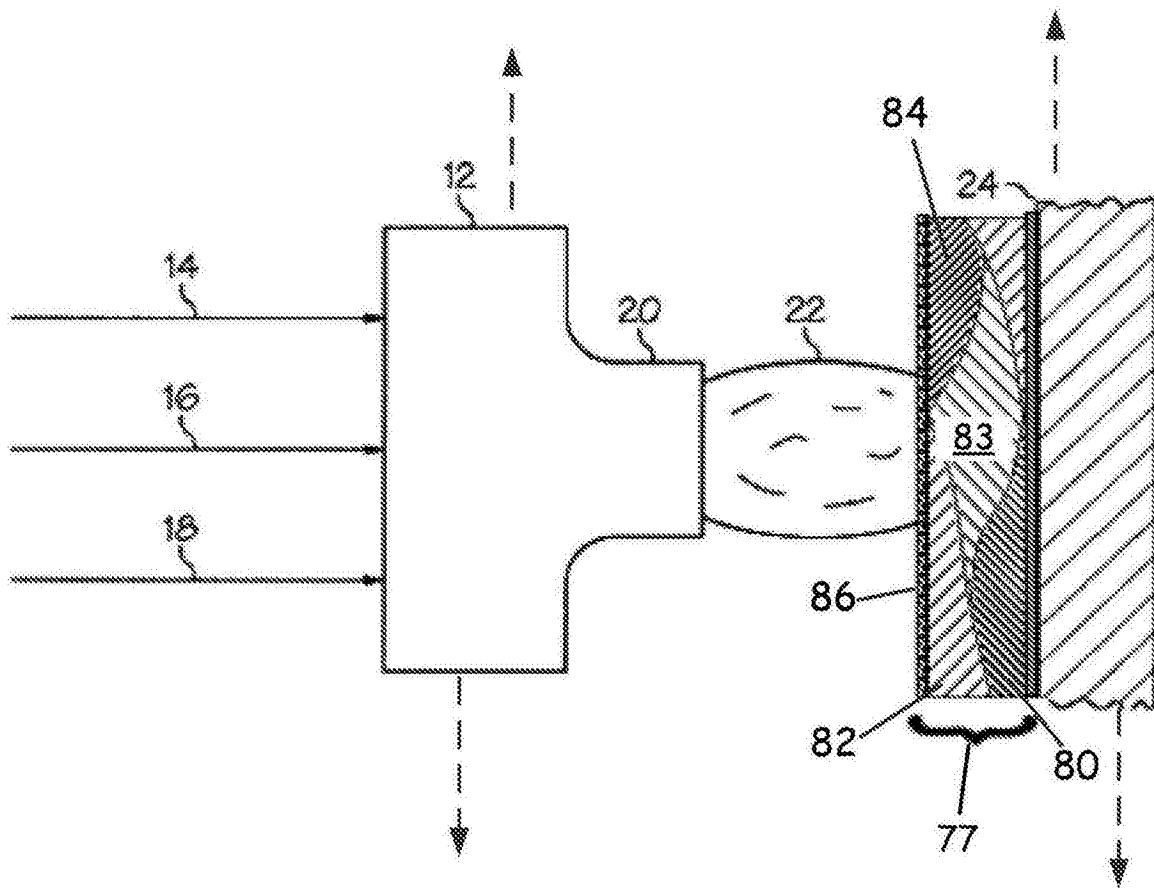


图5

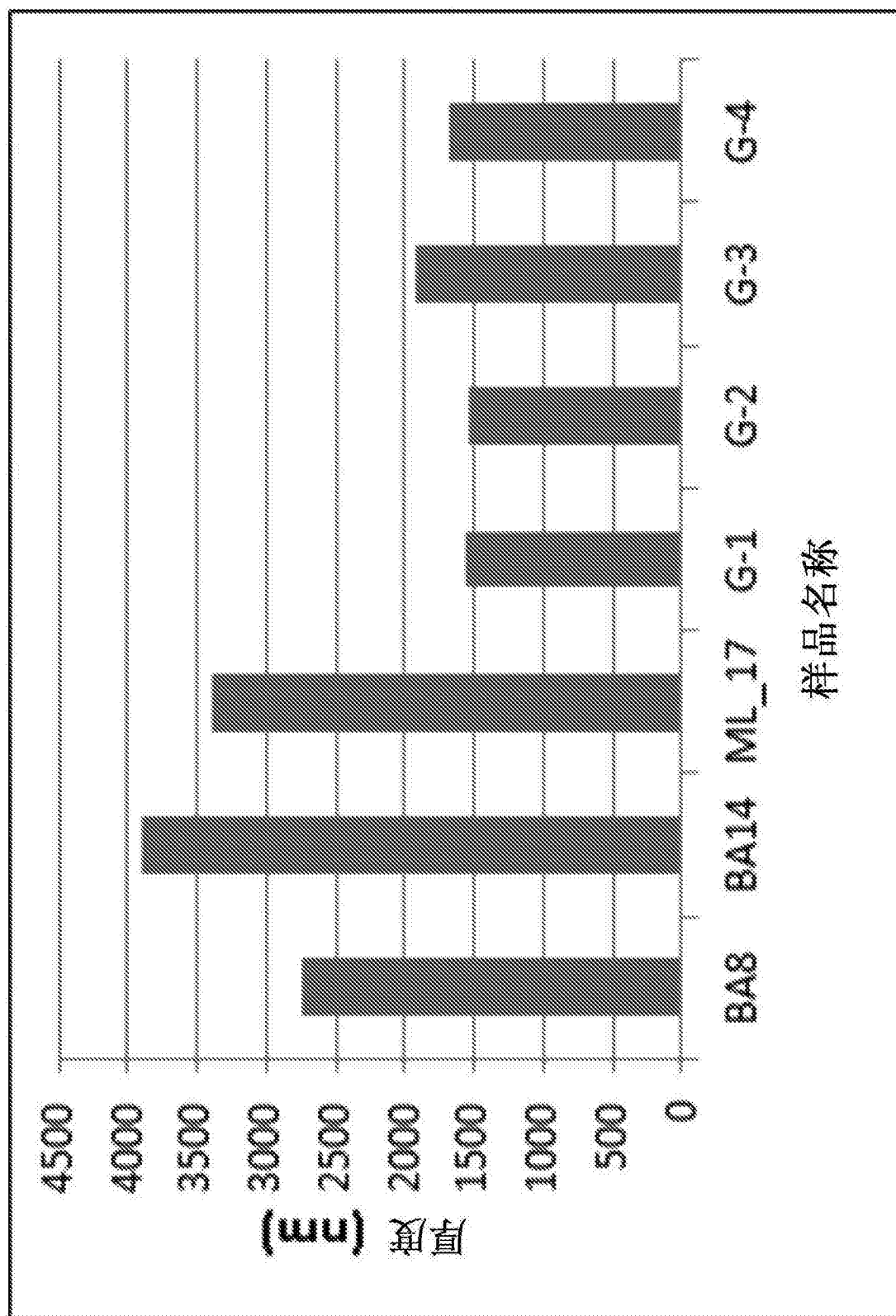


图6

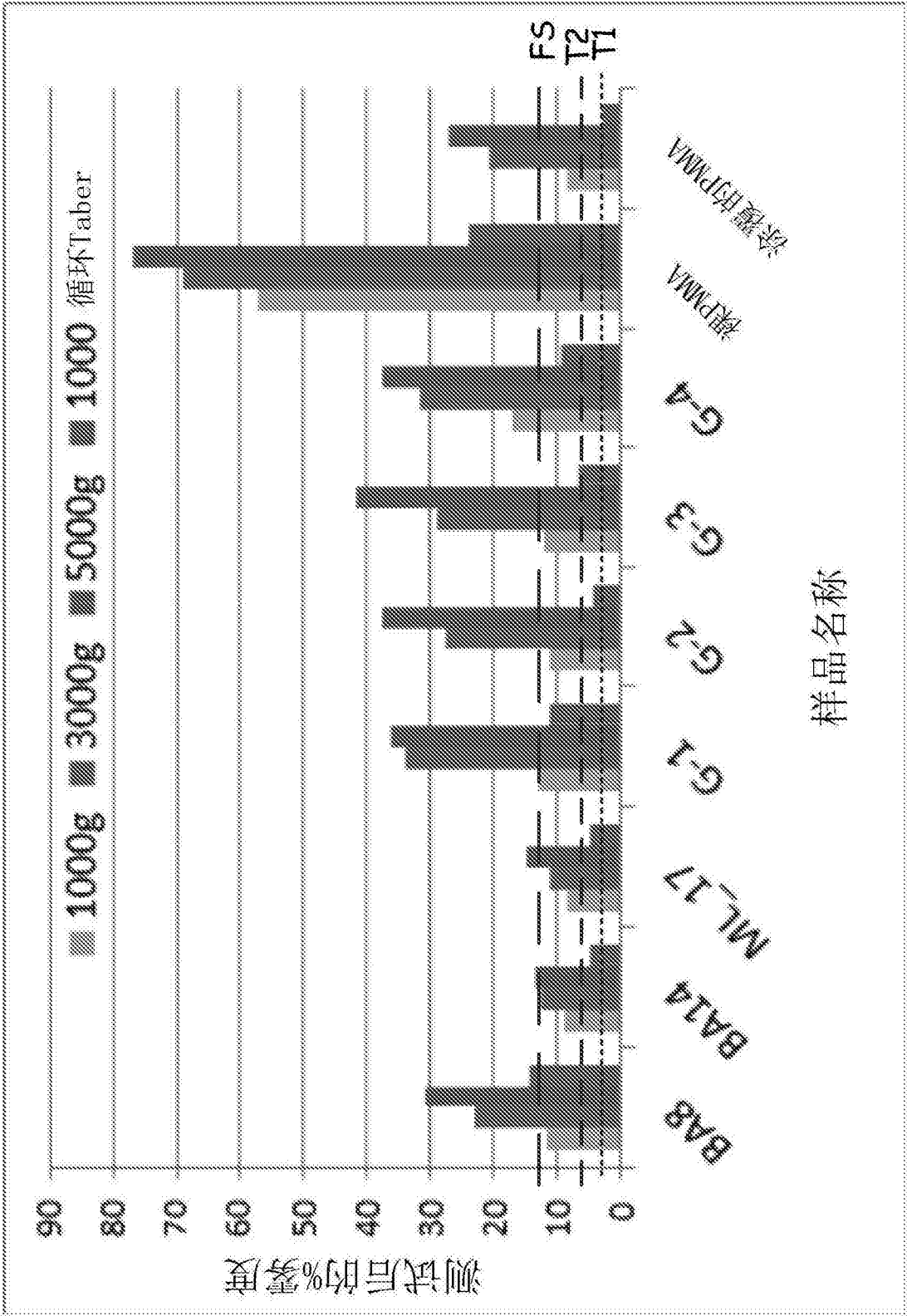


图7

工艺参数											化学	物理
样品	功率	O2 流量	鼓泡器流量	稀释流量	速度	距离	前体温度	预处理	程数		厚度	
8	130	0.55	1.5	1.5	75	5	30	pt0	25	OMCTS	220	
28	90	0.2	1.5	0.5	25	5	50	pt0	25	OMCTS	530	
ML_8,4	130	0.55	1.5	1.5	75	5	30	pt0	25	OMCTS	-	
	90	0.2	0.5	1.5	75	5	30	pt0	25	OMCTS	310	
ML_10	90	0.2	1.5	0.5	25	5	50	pt0	25	OMCTS	-	
	130	0.55	1.5	0.5	25	5	30	-	18	OMCTS	430	
工艺参数												物理
样品	功率	O2 流量	鼓泡器流量	稀释流量	速度	距离	前体温度	预处理	程数		厚度	
12	120	0.2	0.5	0.5	25	5	30	pt0	20	TMCTS	4580	
19	120	0.35	1.5	0.5	75	5	10	pt0	20	TMCTS	2830	
ML_1	120	0.35	1.5	1.5	40	5	10	pt0	8	TMCTS	-	
	120	0.2	0.5	1.5	40	5	10	-	8	TMCTS	2360	
ML_3	110	0.1	1.5	1.5	40	5	10	pt0	8	TMCTS		
	110	0.35	1.5	1.5	25	5	30	pt0	16	OMCTS	2300	
光学												
透光率		雾度	透光率				雾度				透光率	雾度
样品	初始	初始	落砂 (1kg)	落砂 (3kg)	落砂 (5kg)	落砂 (7.5kg)	落砂 (1kg)	落砂 (3kg)	落砂 (5kg)	落砂 (7.5kg)	taber 磨耗 (1k)	taber 磨耗 (1k)
8	100.0	0.5	99.5	97.4	93.5	93.4	3.5	8.1	12.9	14.1	99.3	2.0
28	100.0	0.8	99.6	98.7	97.2	93.5	3.0	5.8	8.2	11.2	99.4	3.6
ML_8,4	99.9	0.5	99.5	98.2	94.3	92.4	3.6	5.2	11.9	13.5	99.5	1.1
ML_10	100.0	0.7	99.6	98.7	97.2	93.6	3.6	6.8	9.1	12.9	99.6	1.3
光学												
透光率		雾度	透光率				雾度				透光率	雾度
样品	初始	初始	落砂 (1kg)	落砂 (3kg)	落砂 (5kg)	落砂 (7.5kg)	落砂 (1kg)	落砂 (3kg)	落砂 (5kg)	落砂 (7.5kg)	taber 磨耗 (1k)	taber 磨耗 (1k)
12	94.5	6.5	89.7	85.8	85.9	80.2	12.0	16.4	20.5	29.4	82.2	18.5
19	96.4	4.9	84.7	71.8	66.8	51.3	19.9	46.6	65.2	71.5	77.1	23.9
ML_1	94.4	4.4	86.0	79.9	70.7	68.4	13.1	27.5	41.3	40.6	81.6	21.7
ML_3			87.2	79.4	68.9	59.3	17.8	34.5	41.3	60.2	85.7	19.5

图8