

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1023329C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 88100841

[51]Int.Cl³

C23C 16/26

[45]授权公告日 1993 年 12 月 29 日

[24]颁证日 93.10.17

[21]申请号 88100841.9

[22]申请日 88.2.10

[30]优先权

[32]87.2.10 [33]JP [31]28957/87

[73]专利权人 株式会社半导体能源研究所

地 址 日本神奈川县厚木市

[72]发明人 山崎舜平

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 肖掬昌 曹济洪

C23C 16/48 F16H 55/06

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 在制品上形成保护层的化学气相沉积
方法

[57]摘要

一种可以用本发明的方法来形成的优良的塑料
制品。该制品用一硬质碳膜涂复,其特征是重量
轻、耐磨性高的外表美观。

权 利 要 求 书

1. 一种涂覆机械零件的方法，所述零件具有(a) 平坦表面和(b) 耐磨拐角，所说方法包括下列步骤：

在一反应室中沉积所说部件；

将一反应气体输入所说反应室；

通过将电磁能量供给所说反应气体以在所说反应室中激励所说反应气体；以及

在所说零件上沉积一涂敷层，

所说方法的特征在于，所说反应气体包括(a) 碳和任选(i) 氮或(ii) 氮和硼或(b) 硼和氮，所说电磁能量使电场容易在拐角处集中，以便拐角处的涂敷层厚于平坦表面的涂敷层，其中所说电磁能量是一有直流偏压的射频能量或一微波能量。

2. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，所说有直流偏置的射频能量的频率为13.56 兆赫。

3. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，当所说电磁能量为微波能量时，所说反应室的压力保持在13.3 至39900 帕的范围。

4. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，当所说电磁能量为一有直流偏压的射频能量时，所说反应室的压力为0.133 至66.5 帕的范围。

5. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，所说零件是塑料齿轮。

6. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，拐角处的涂敷层厚度约为平坦表面涂层的二倍。

7. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，所说反应气体至少包括碳，且所说涂敷层包括金刚石或 金刚石 状的碳。

8. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，所说反应气体包括酒精。

9. 根据权利要求1 的方法，其特征在于，所说涂敷层包括氮化硼。

化学气相沉积
在制品上形成保护层的CVD方法

本发明涉及用微波增强CVD法和射频等离子体CVD法将塑料制品涂覆一层碳膜及其产品。

最近, ECR CVD 作为一种制造薄膜, 特别是非晶薄膜的新方法, 已经吸引了研究人员的兴趣。松尾(Matsuo)等人公开了一种如USP4,401,054的ECR CVD设备。这一新近的技术, 利用微波将反应气体激励成等离子体状态, 这是因为磁场有使激发空间里的等离子体气体收缩的作用。在这种结构的情况下, 反应气体就能吸收微波的能量。将一个待涂复的衬底放置在离激发空间(共振空间)一段距离的地方, 以防止激发空间被溅射。受激气体被簇射到离开共振空间的衬底上。为了要建立起电子回旋共振, 共振空间中的压强维持在 1.33×10^{-1} 至 1.33×10^{-3} 帕, 在这范围内的压强下, 电子可以认为是独立的粒子, 并以电子回旋共振的方式在一认为是产生ECR所需具体磁场强度的某一表面上与微波共振。借助于发散的磁场, 受激发的等离子体从共振空间被抽取到一沉积空间, 这空间离开共振空间一段距离, 并在沉积空间放置一种待涂复的衬底。

在这样一种先有技术的方法中, 要形成一层多晶或单晶结构的薄膜是很困难的, 因此目前可以使用的方法几乎都限制在制造具有较低硬度的非晶薄膜生产过程。而且, 按照这样一种先有技术也难以产生高能化学汽相沉积的反应, 因而不能形成具有高熔点的金刚石薄膜或其它具有高熔点的碳膜, 或者在不均匀的表面上, 例如具有凹陷的钟表零件的外表上形成均匀的薄膜。

因此, 本发明的一个目的是通过微波增强CVD和射频离子CVD以硬

质碳膜复盖易碎品。

有几个用场需要完成碳质的涂层。当有些部分的传动装置或螺钉作为机械零件而被涂层时，该碳质涂层起作增加零件强度的作用，而且赋予零件耐磨的性能。另一方面，在给装饰品（例如钮扣、眼镜框架和钟表的某些部件）涂层时，碳质涂层就成为装饰涂层。

根据本发明的一个方面，除了碳的化合物外，还将氮和/或氮的化合物气体加入反应室中。被加入的氮，由于外部的或内部的应力，能防止晶格缺陷生长。当硼化合物也与氮化合物一起被加入时，就可以改进被沉积的碳的附着力。氮化硼可以认为是碳和下伏的待涂层衬底（例如钟表零件）之间的粘合剂。最好将碳和包含少于10% 氮和硼的氮化硼以结晶颗粒或一薄层沉积在衬底上。

根据本发明的另一个方面，已将一种新的CVD 生产方法推到了顶点。这种新的生产方法使用的混合回旋共振是由本发明人们首先引进的。在这种新型的激发方法中，必须将反应气体本身的声波作用，当作是反应气体的各自的粒子与磁场和微波间相互作用之外的不可忽略的扰动，因此，反应气体的带电粒子被吸入比较宽的共振空间。最好将压强维持在超过399 帕。对于混合共振而言，反应室中的压强被提高到先有技术压强的 10^2 - 10^5 倍。例如，在低压下的ECR 发生后，可以增加压强以建立混合共振。亦即通过输入有磁场存在时的微波，首先将等离子体气体投入在 1.33×10^{-1} 至 1.33×10^{-3} 帕下的ECR 状态中。然后将反应气体输入等离子体气体，以使压强上升到 13.3 至 3.99×10^4 帕，并将ECR 的共振改变为MCR（混合回旋共振，似乎还伴随着哨声型振荡）。只有在这样一种比较高的压强下，才能将碳分解并经历一必须的反应。在生产过程中，金刚石很可能有选择地在凸面上生长。

虽然在优先选用金刚石时碳也以非晶相沉积，但通过腐蚀，等离子体状态中的氢可以优先消灭非晶碳而留下结晶碳。

已经发现用本发明所形成的金刚石硬度是用先有技术的汽相法所制得的金刚石硬度的1.3 至3.0 倍，下面的“薄膜”一词用于广义。如果一批的金刚石粒子细致地分布在一表面上，我们就称这样一种金刚石涂层为“薄膜”。当然，一层均匀而连续的非晶层也称为“薄膜”。

如果一批塑料齿轮用金刚石薄膜涂复，例如在本发明中为1-10微米厚，就可以实现新类型的齿轮，这种齿轮的特征是重量轻、耐磨性高、表面光滑和价格低廉。滚珠轴承如按本发明由复有一碳膜的涂层的塑料珠球制得时，也可以享有上述那些优点。

当手表的零件复有碳膜时，这些零件可以由具有使人感兴趣的加工性能的塑料和铝(或其合金)所制得，从而使手表轻而坚固。特别是，在生产过程中，电场易于集中在零件的角落，因此，这些在使用时特别容易受到撞击的角落，比起平坦的表面来，其所涂复的碳膜要厚二倍。

图1 示出按本发明为涂复塑料物而使用的CVD 设备的横剖面视图。

图2(A)是根据计算机模拟程序模拟出来的磁场在横剖面中的等电位平面轮廓图。

图2(B)是根据计算机模拟程序模拟出来的电场强度的图形。

图3(A)和3(B)分别是在共振空间传播的微波的磁场和电场的等位面图。

图4 是按照本发明关于形成碳膜用的另一个CVD 设备的横剖面视图。

图5 是按照本发明关于形成碳膜用的再一个CVD 设备的横剖面视图。

现参看图1 以说明本发明的一个实施例。图中的该设备包括一个在其中产生等离子体空间1 的反应室、一个被划定的能够保持适宜压强的辅助空间2、一个微波发生器4、从电源25 提供电能的电磁体5 和5'，以及一个水冷却系统18。等离子产生空间1 具有一个圆形的横剖面。在

该等离子体产生空间1 中，有一个具有向内转动的边缘的空心圆筒10' 可以旋转地支持在空间1 中，以便从微波发生器4 发射的微波沿着空心圆筒10' 的轴通过该圆筒。圆筒10' 由不锈钢或石英制成，并由一马达通过一传动装置转动。为反应室提供抽空的是一抽空系统，该系统包括的一个涡轮分子泵8 和一个旋转泵14 都通过压强控制阀11、12 和13 与反应室相连接。使用本设备的工艺过程是如下进行的。

待涂复碳膜的物体10 是塑料，例如直径为3-10 毫米厚度为0.2-2.0 毫米的齿轮、螺钉、钮扣、需要有足够硬度的玩具零件、眼镜框架、圆珠笔的整个外表面、推进铅笔及类似物，或者具有各种各样要用金刚石涂复的外形的其它饰物，或者如用塑料制得的框架、用玻璃或塑料制得的窗口等钟表零件。加工时将物体10 放在圆筒10' 中，圆筒10' 以0.1-10 / 分钟的转速转动。同时，将物体10 加热至某一不损坏物体的升高温度。对于塑料物体来说，该升高温度例如为150-300 °C；对于铝或其合金物体来说，例如是400-700 °C；对于铁、不锈钢或其它金属物体而言，则为例如700-1000 °C。当温度上升时，涂复层的硬度就变得高，而且金刚石的比例就增加。虽然图中没有说明，圆筒10' 可是按100 赫-10 千赫的微振动频率振动的。通过转动和振动，暴露在反应气体中的物体表面在加工期间总是在转换着。反应室由涡轮分子泵8 和旋转泵抽空至 1.33×10^{-4} 帕或更低的真空度。作为非生产气体的氩、氮或氢由气体输入系统6 以30 SCCM的流率引入到反应室，而2.45 千兆赫的微波则从500 瓦的微波发生器通过微波输入窗口15 发射到等离子体产生空间1，此空间经受了由磁铁5 和5' 感生的约2 千高斯的磁场。非生产气体的压强为 1.33×10^{-2} 帕。通过微波的能量，在空间1 产生了高密度的等离子体。物体10 的表面由高能电子和非生产原子加以清洁。除了引入非生产气体外，还通过输入系统7 以200 SCCM的流率引入 C_2H_2 、 C_2H_4 和/ 或 CH_4 。同时，将大量的氢气引入反应室，以便使用氢气将碳化合物气体稀释

至0.1-2.0%。反应室的压强保持在13.3至 3.99×10^4 帕，最好在399 - 3990帕，例如1330帕。由于有比较高的压强，可以高速沉积制品并将制品广泛分布在反应室中。用微波能激发反应气体与前述用非生产气体所进行的方式相同。作为混合共振的结果，碳膜以金刚石膜或i 碳(由结晶颗粒组成的绝缘碳)膜的形式沉积在物体10上。

图2(A)是图1中的区域30上的磁场分布图形。图中的曲线是沿着等位面描绘的，而给出的数字表示由具有2000高斯能力的磁铁5和5'所感生的各有关磁场曲线的强度。调节磁铁5和5'的能力，可以控制磁场强度，使得磁场在整个待涂复的位于磁场(875±185高斯)和电场相互作用的区域100中的表面上变得基本上均匀。图中的参考数字26表示875高斯的等位面，磁场和微波频率之间的ECR(电子回旋共振)条件可以在此处满足。当然，按照本发明，由于反应室中的高压，是不能建立起ECR的，而代之以在包括ECR条件下的等位面的广泛区域中出现满足混合回旋共振(MCR)的条件。图2(B)的X轴相应于图2(A)的X轴，并图示了等离子体产生空间1中的微波电场强度。图中的电场强度在区域100和100'中取其最大值。但在区域100'中，要加热衬底10而不干扰微波的传播是有困难的。在另一区域中，不能均匀地沉积薄膜而是按环形来沉积制品。因此，要将衬底10放在区域100。等离子体以横向方向流动。根据实验，可以在具有高达100毫米直径的圆形衬底上形成均匀的薄膜。最好在反应室中将厚度和质地均匀的薄膜形成在具有高达50毫米的圆形衬底上。在需要涂复较大的衬底时，可以采用1.225千兆赫频率的微波使空间1的直径相对于图2(A)的垂直方向上取两倍的尺寸。图3(A)和3(B)是从微波发生器4发射在等离子体空间1的横剖面部分上的微波所产生的磁场和电场的分布图。图中的圆内曲线是沿等位面描绘的，而所给的数字是强度。如图3(B)所示，电场强度在25千伏/米处达到其最大值。

可以获得按本发明所形成的薄膜的衍射图。结果，一起观察到全息圆形和表征金刚石存在的光点。在低到350℃的衬底温度沉积薄膜时，观察到为非晶结构所特有的全息图形。另一方面，表征金刚石存在的清晰亮点出现于800℃或更高的衬底温度下沉积的薄膜衍射图形上。当薄膜是在中等的温度下沉积时，碳膜变为由非晶碳和微晶碳所组成的混合物，即i 碳膜。此外，根据不同的输入功率，也在150-350℃下沉积薄膜。当输入的微波功率为1.0千瓦时，由于存在金刚石，可以同时观察到表示i 碳结构的全息图形和光点。随着微波功率上升，全息图形会逐渐消失，而在功率达到一个不低于1.5千瓦的能级时，薄膜变得富于金刚石结构。在本实验中，碳膜含有1-30%原子的氢。再者，由于不同的输入功率，薄膜也在700℃下沉积。当微波功率从500瓦上升时，全息图形逐渐消失，而当功率达到700瓦或更高时，薄膜中的金刚石结构占优势。

反应室中的压强要选择在为产生ECR条件所需的压强，以便出现初始的等离子体放电。而在继续放电的同时，压强变到 13.3 至 3.99×10^{-4} 帕，在此压强下，混合回旋共振与等离子一起出现，这时的粒子具有的平均自由程为0.05毫米至数毫米，一般不超过1毫米。

接下去将叙述按本发明的另一沉积方法。前一实施例所用的沉积设备也可以用到本实施例中。

一些如塑料传动装置元件的物体10被放在圆筒10'中，而反应室则抽空至 1.33×10^{-4} 帕或更高的真空状态。然后以30SCCM的流率由气体输入系统6将氢气引入，而频率为2.45千兆赫的500瓦微波由微波产生器4通过微波输入窗口15发射到等离子产生空间1，这空间受到由磁铁5和5'感生的约2千高斯磁场的作用。空间1中的氢气在 1.33×10^{-2} 帕的压强下由微波能激发成高密度的等离子体状态。物体10的表面由高能电子和氢原子加以清洁。除了要引入氢气外还要通过一输入系统7以30

SCCM的流率输入如 C_2H_2 、 C_2H_4 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 或 CH_4 的作为生产气体的碳化合物气体。在这个生产过程中，生产气体用氢稀释到足够稀，例如0.1-5%的密度。除此之外，还要把氮化合物气体，例如氨气或氮气从输入系统输入到反应室。氮化合物气体与碳化合物气体的比例为0.1-5%。然后将反应室中的压强保持在 1.33 至 3.99×10^4 帕，最好是 $399 - 3990$ 帕，例如 133 帕。增加反应室中的这个压强，就可以使生产气体的密度变高，因此，加快产品的生长率。亦即，将碳原子在高能条件中激发，以便使放置在圆筒10' 中的物体10，涂复以由具有0.1 至100 微米的颗粒直径的i 碳或金刚石组成的薄膜形式的碳膜。被沉积的碳含有0.01-1% 重量的氮。

接下去将叙述再一个实施例。在圆筒10' 中放置一物体10，并将反应室抽空至 1.33×10^{-4} 帕或更高的真空状态。然后以300 SCCM的流率从一气体输入系统6 引入氢气，而频率为2.45千兆赫的1 千瓦微波从微波发生器4 通过一微波输入窗口15发射到等离子体发生空间1，在这空间里要经受由磁铁5 和5' 感生的约2 千高斯的磁场的作用。在空间1 的氢气被微波能激发成高密度的等离子体状态。物体10的表面由高能电子和氢原子加以清洁。除了引入氢气外，还通过输入系统7 以3 SCCM的流率输入 C_2H_2 、 C_2H_4 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 或 CH_4 的作为生产气体的碳化合物气体。在这个生产过程中，用氢气将生产气体稀释至足够稀的密度，例如0.1 至15%。除此之外，分别从输入系统7 和8 以B/N=1 将例如氨、 NO_2 、 NO 、 N_2O 的氮化合物气体或氮气和 B_2H_6 或 BF_3 输入到反应室。

$B_2H_6(BF_3)+NH_3$ 对碳化合物气体的比例为1%-50%。然后将反应室的压强维持在 133 帕- 1.01×10^5 帕，最好高于 1330 帕或 $1330-1.33 \times 10^4$ 帕，例如 3990 帕。增加反应室的这个压强，可以使生产气体的密度变高，因而加快产品的生长率。亦即将放置在圆筒10' 中的物体10涂复一层含有氮和硼(或以氮化硼的形式) 的碳膜。该产品包括碳和氮化硼作为主要

的组成部分，它们的比例之和至少为90%。

在按上述工艺规程生产得的薄膜的电子束衍射图上，观察到表征有多晶氮化硼和晶状碳，即金刚石（单晶颗粒）的光点。亦即薄膜是由氮化硼和金刚石的混合物制成的。当微波功率由1千瓦增加到5千瓦时，薄膜中的金刚石比例也增加。

在将 BF_3 和/或 NF_3 用作硼和/或氮源时，等离子气体变得含有氟，这种氟的作用是用腐蚀方法消除存在于待涂复表面上的杂质。

作为参考，有一种薄膜形成的生产过程是以上述一样的方式进行的，但没有使用磁场。结果，沉积的是一层石墨薄膜。

采用相似的生产过程，适当选择沉积条件，也可以沉积非晶或微晶薄膜。当用大量氢气稀释碳的化合物气体时，在输入功率比较小温度较低的条件下，沉积出来的是非晶薄膜。

本发明的重要特点是：按本发明所形成的碳，不管碳是非晶的还是结晶的，都具有极高的硬度。其维氏硬度为2000-6400公斤/毫米²，例如2000公斤/毫米²，而热导率不低于2.5瓦/厘米·度，例如5.0-6.6瓦/厘米·度。

通过一射频功率所引起的辉光或电弧放电增强CVD，可将本发明应用以形成碳膜。图4是凭一射频功率用以沉积的CVD设备的横剖面视图。图中的该设备包括一个反应室101、一台装载室103、一个抽空装载室103的旋转泵105、一台与旋转泵109装在一起用以抽空反应室101和装载室103的涡轮分子泵107、一个通过一喷咀129输入加工过程用的（例如反应气体或掺杂气体的）气体供应系统127、一个承载物体113用的衬底托架111、对向于托架111放置的若干电极115、一个由相联有一匹配电路121和一直流偏置电路123以在电极115和衬底托架111之间提供射频功率的射频功率源119所组成的射频电源117、以及一个带有一个石英窗口129的加热物体113用的卤素灯加热器113。用碳膜

涂复物体113 的沉积加工过程如下:

通过阀门129 将物体113 放入反应室101 后, 将由一(例如 CH_4 、 C_2H_4 和 C_2H_2 的) 气态碳化合物和一(例如氮气、氮化合物气体、需要时还有硼的化合物气体的) 掺杂气体组成的反应气体输入到压强为 1.33×10^{-1} 至66.5 帕的反应室。用50% 克分子的氢气稀释碳化合物气体。与此同时, 用加热器125 将物体113 加热到不超过450 $^{\circ}\text{C}$ 。在这样的条件下, 借助于从电源117 输入的射频功率, 开始产生汽相反应。将频率为13.56 兆赫的50瓦至1 千瓦(0.03 至3.00瓦/厘米²) 的射频功率叠加到-200伏至+400伏的直流偏置电压上。然后以150 埃/ 分的生长速率将碳膜沉积在物体113 上。碳膜看上去像非晶结构而不是晶状结构。不管是不是非晶结构, 所测得的硬度与金刚石薄膜的一样高。其维氏硬度是2000-6400 公斤/ 毫米², 例如2000公斤/ 毫米²。所以, 将它称为“金刚石状的碳”或简写为DLC。

现参看图5 以叙述再另一个实施例。在这实施例中, 借助于适于沉积碳膜用的等离子体CVD 来形成光敏印刷鼓。一般说来, 形成光电探测薄膜的光敏材料是会受到高过200 $^{\circ}\text{C}$ 高温损害的有机光电导体(OPC)。这种有机光电导体例如聚N 乙烯吡唑(PCK)、(TNF), 等等。为了要形成阻挡层, 要用例如聚乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、barilene等有机绝缘薄膜涂复OPC 薄膜, 而有机绝缘薄膜又用本发明的具有硬度高表面光滑的碳膜涂复, 而且可以在比较低的温度下形成。如果需要, 可在OPC 膜和下伏的金属衬底之间放置一层p 或n 型的硅半导体层。

图中, 不锈钢容器201 备有一个盖201', 并形成容器中的反应空间。呈圆筒状的由Al、Cr、Mo、Au、Ir、Ni、V、Ti、Pd、和Pt制成的衬底210 放置在该空间中 衬底210 已经用树脂阻挡薄膜涂复在其外表面上。一对托架208 和208' 备制在容器201 的相对侧壁上以支承和绕着其轴旋转衬底201。在盖1' 上有一网状电极220' 的均化器, 废气即通过

它由包括一泵209 和阀214 和215 的抽气系统11 排出。在盖1' 的对面, 形成有一个共振空间202, 它受到由磁铁205 和205' 感生的磁场的作用。微波振荡器203 用一连带的匹配设备204 与共振空间202 的相对端部相连接。功率源是一个高频率电源206, 它包括一直流功率源, 后者连接在托架208 、208' 和起均化器作用的网状电极220 之间。被输入到反应空间的功率例如是一频率为13.56 兆赫所感生的电场, 反应空间的偏压由加在托架和网状电极之间的直流电压加以偏置。图中的衬底表面垂直向着电场。如果衬底稍长, 则在容器201 轴向旋转期间可在轴线方向上备置一个使衬底作往复运动用的装置。如在垂直于图纸的方向备置多对托架, 也可以同时处理多个衬底。均化器有助于反应气体散布在反应空间的广泛面积上。

用氢气稀释的由甲烷和乙硼烷或磷烷(作为掺杂剂) 组成的反应气体通过输入系统213 输入到反应空间。例如, 甲烷/ 氢=1 /1; 就等离子体电场而论, 输入功率=50 瓦至1 千瓦(0.03 至3 瓦/ 厘米²)。如果不加直流偏置, 则在所生产的碳中的充裕的氢就会增加, 而且光的能隙为2.5 至3.5 电子伏特。如果相对于电极220 给托架加上正的电位, 氢离子就要受到排斥, 因此能隙减小, 结果形成1.0 至2.0 电子伏特的带隙。

将衬底温度选在-100 至+200℃之间, 最好在-100 至+150℃, 以便热导率不那么高的下伏树脂层看起来不会受到损坏。

此外, 当反应气体是在进入反应空间之前被预激发时, 沉积率为500 至1000 埃/ 分。如果没有预激发, 沉积率就保持如100 至200 埃/ 分的低速率。

在衬底上的碳膜厚度为0.1 至4 微米, 最好是具较宽能隙的0.5 至2 微米, 而逐渐获得具有良好耐磨特性的阻挡层。

根据本实施例所形成的碳涂层的维氏硬度不低于2000 公斤/ 毫米²,

热导率则不低于2.5 瓦/厘米度，因而，采用这种涂层的复印机的寿命得以改进，使得有可能复印超过二十万次也不会磨损光敏鼓。下面是本实施例实验结果。

1) 第一实验

反应压强为13.3 帕。氢和甲烷分别以200 SCCM的流率引入。微波以2.45 千兆赫的频率和以30 瓦至1.3 千瓦，例如500 瓦的功率输入到共振空间。共振空间中的磁场强度为875 高斯。电功率以13.56 兆赫的频率和以500 瓦的功率输入到反应空间。虽然不特意加热衬底，但由于等离子体的缘故，温度也上升到150 °C。

因此，在15分钟的沉积时间里，非晶碳的沉积速率为30 埃/秒。比起用等离子体CVD 所得到的速率即1.5 埃/秒来，上述速率高20倍。该非晶碳膜具有2300 公斤/毫米² 的维氏硬度、 1×10^{10} 欧姆-厘米的电阻率和1.8 电子伏特的光能隙。

当用氢和乙烯或乙炔的混合物代替甲烷时，沉积速率还会进一步改善。

2) 第二实验

除了下面的规定外，以与第一实验相同的方式，在由复有OPC 膜的铝制成的直径25 厘米和长30 厘米的光敏鼓表面上沉积碳膜。

电功率以300 瓦的功率输入到用+200 伏偏置的反应空间。反应空间的压强为39.9 帕。0.4 微米厚的碳膜以200 埃/分的速率沉积。

3) 第三实验

采用高频CVD 的哨声型振荡(在1974年等离子体物理Vol.17, pp. 735-739 的J. Musil 和F. Zachek的文章中讨论了哨声型振荡)，以和第二实验相同的方式制造沉积层，其它条件如下。

在加工过程中，衬底以轴向方向作往返运动，并冷却至-30 °C。直流偏置为+400 伏。结果形成0.5 微米厚的碳膜。

按照本实验制备了300 个薄膜样品，并将它们用于复印机以检查其可靠性。在经受由室温→150 ℃→室温的100 次循环后，没有样品会劣化复印图像的对比度和引起剥落。

将涂复有一层碳膜的金属涂刷器用在复印机中以防止纸张被卷入转动中的光敏鼓，即使在 10^5 至 10^6 次复印后，也没有发现有任何部分的薄膜脱落。比起使用只能作 1×10^4 至 7×10^4 次复印的现有光敏鼓的机器寿命，就可以理解本发明实验结果的优异性能。

根据本发明，也可以形成一种超晶格的结构。除了不用碳化合物气体外，以和上述说明的方式沉积氮化硼(BN) 薄膜。轮流多次沉积碳质薄膜和BN薄膜，就可使超晶格结构堆叠在衬底上。

不应将本发明限制在上述特殊的实施例，有许多修改和变化可以让那些熟悉本技术领域的人士去做。例如，将0.001 至1%重量的铝或磷加入碳酸盐中，已经证明是行之有效的做法。

专利号 88 1 00841
 Int. Cl.⁵ C23C 16/26
 授权公告日 1993 年 12 月 29 日

图 1

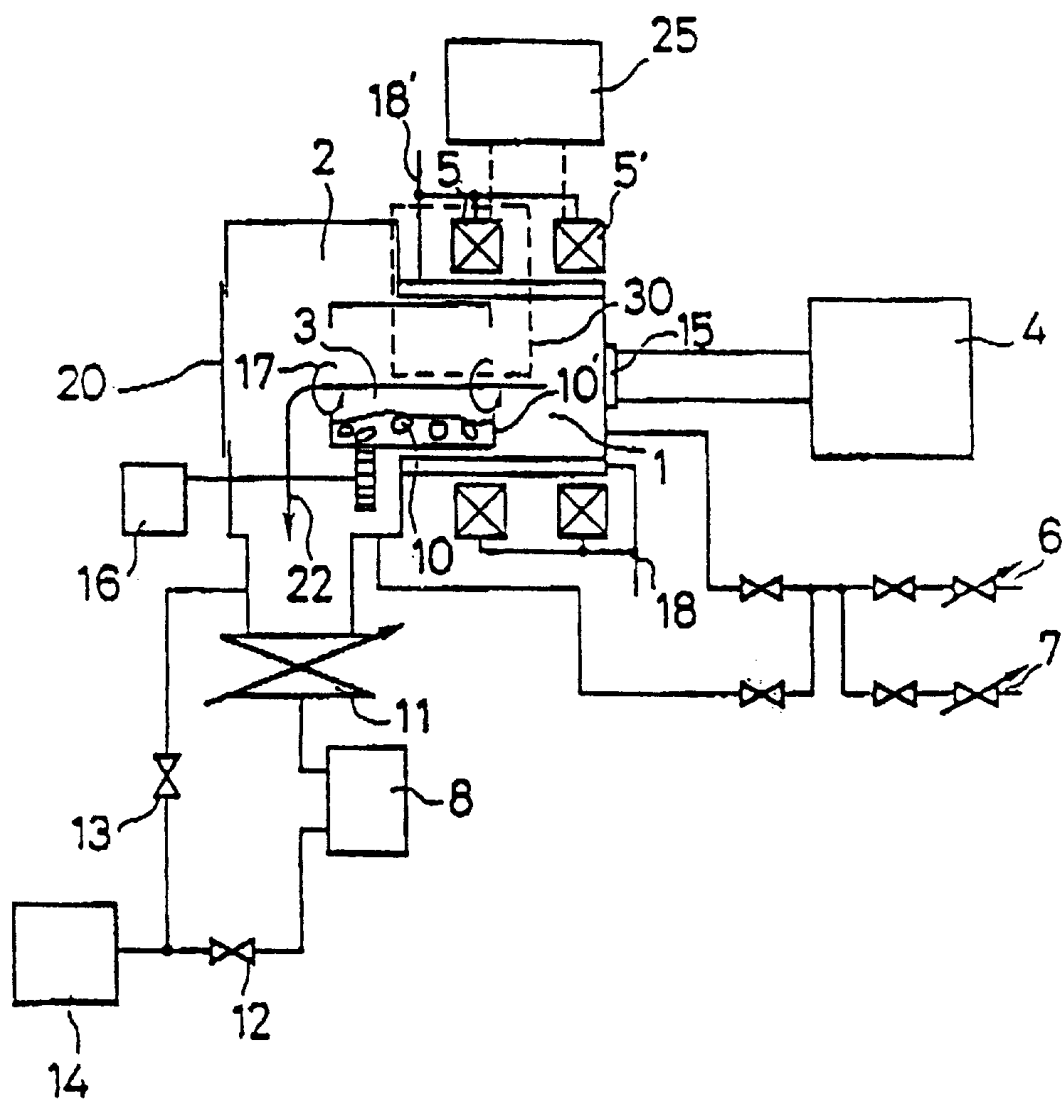


图 2 A

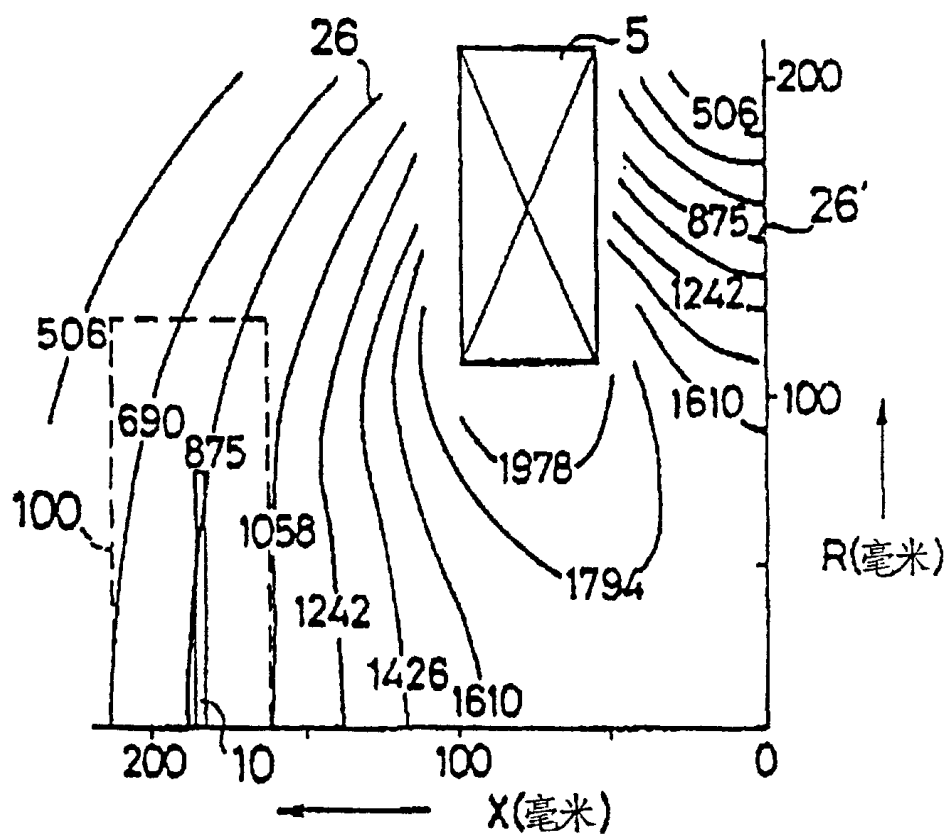


图 2 B

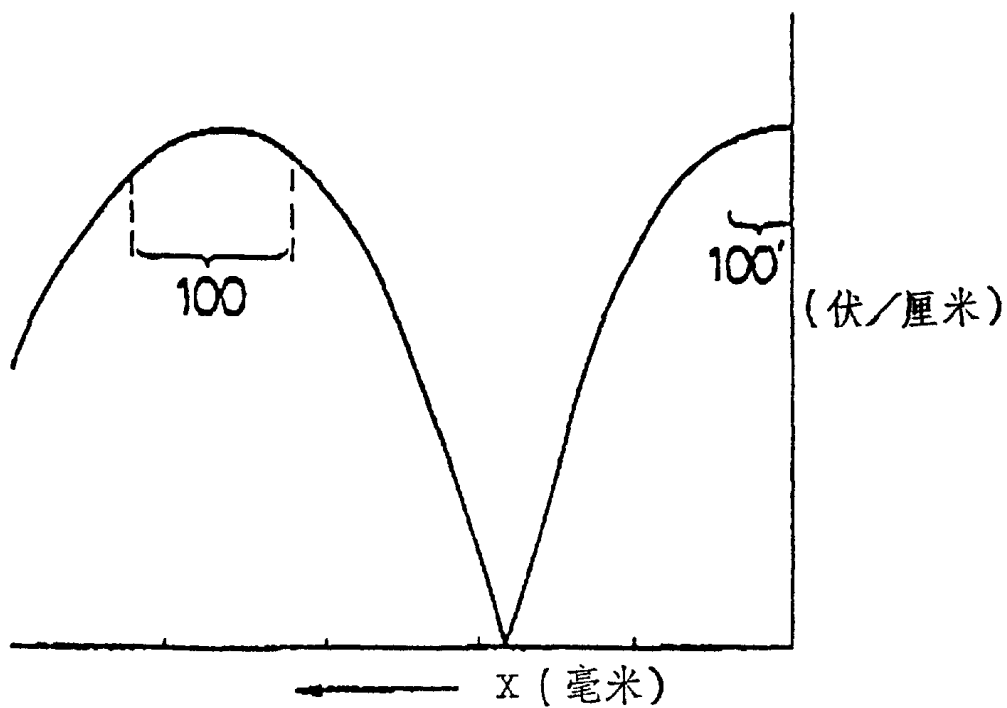


图 3A

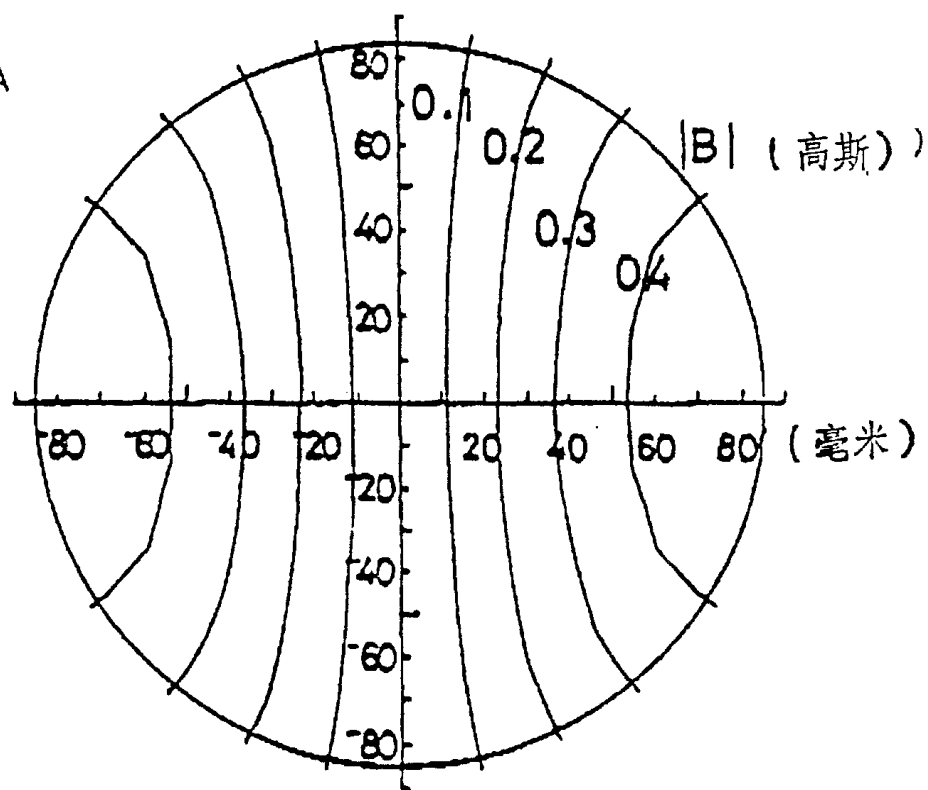
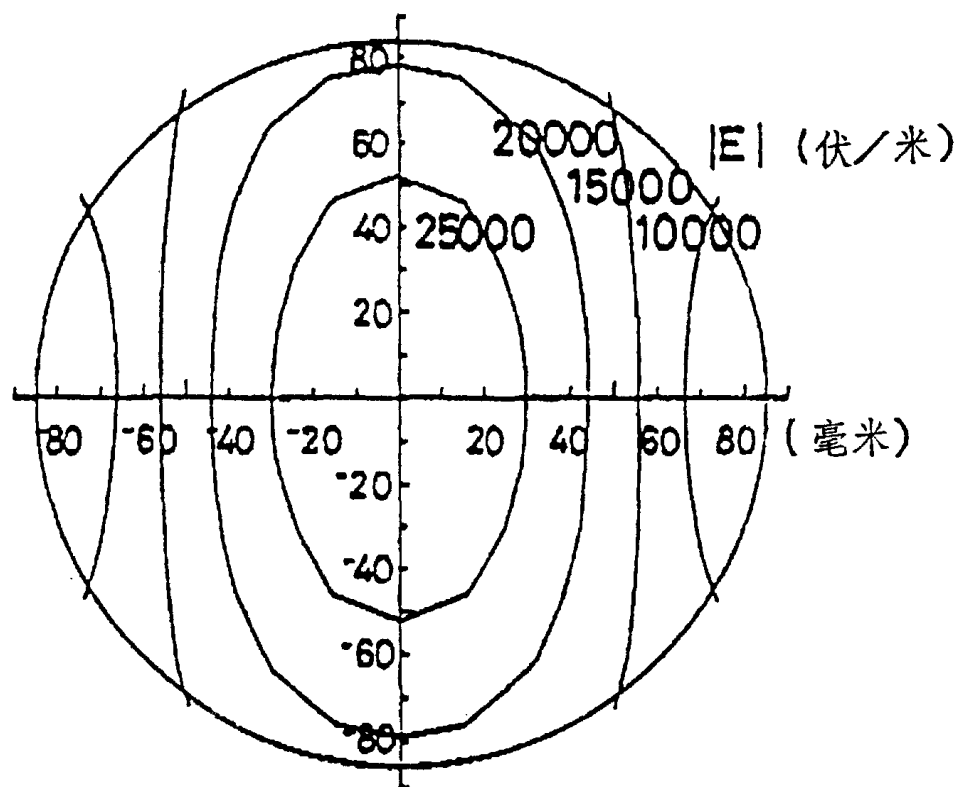
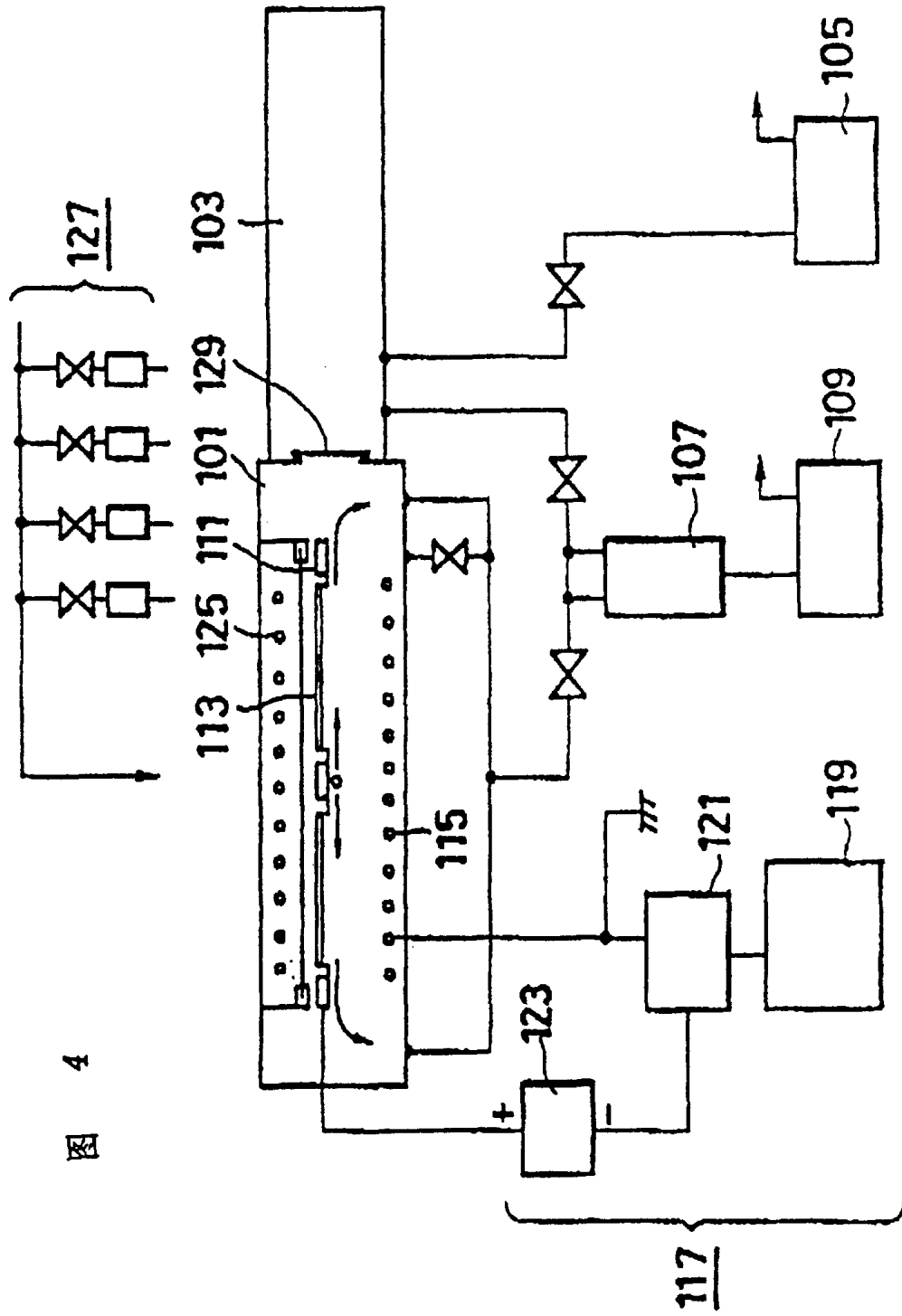


图 3B





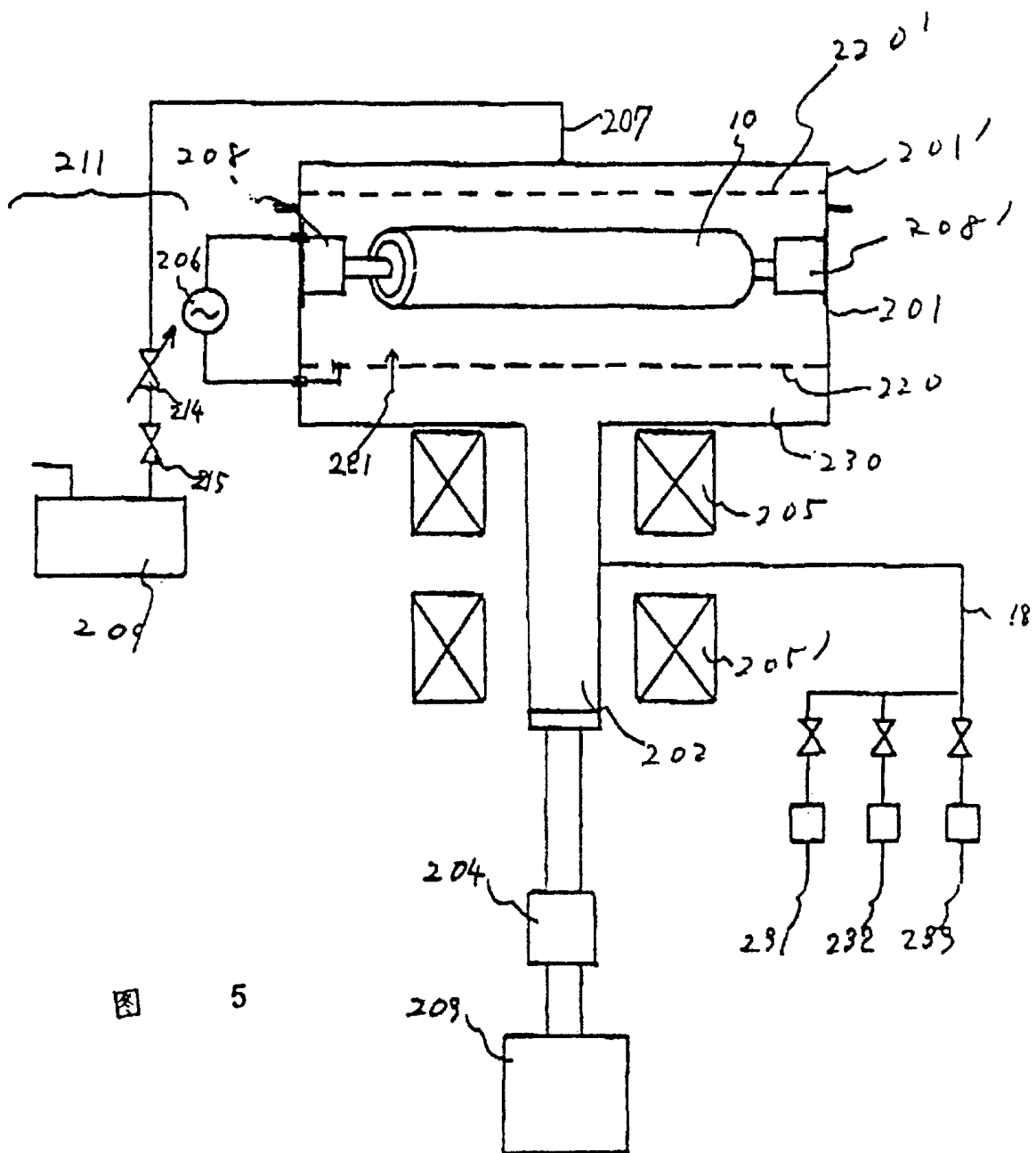


图 5