

公告本

申請日期	87.8.28
案 號	87114305
類 別	B05D 3/00

A4
C4

453900

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	沉積塗層之噴射電漿方法及裝置，及其塗層
	英 文	JET PLASMA PROCESS AND APPARATUS FOR DEPOSITION OF COATINGS AND THE COATINGS THEREOF
二、發明 人	姓 名	1. 棍特 安東尼斯 柯勒 2. 威廉 亨利 艾斯溫 3. 沙思 摩耳 克 4. 布瑞 約翰 葛茲
	國 籍	1. 德國 2. 3. 4. 均美國
	住、居所	均美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商孟尼蘇泰礦務及製造公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
	代 表 人 姓 名	泰瑞·K·夸烈

裝

訂

線

453900

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

1997 年 8 月 29 日

08/920,419

☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於一種塗層，特別是有機塗層，含有碳及/或矽塗層，及關於電漿沉積此種塗層之方法與裝置。

發明背景

電漿方法提供製造可為十分堅硬、化學上惰性、抗腐蝕性及不可透過水蒸汽與氧之塗層之機會。其經常在極多種基材上作為機械與化學保護性塗層使用。例如富含碳之塗層(例如似鑽石碳與噴射電漿碳塗層)已被塗敷至硬碟與可撓性磁性介質。其亦已被塗敷至光學與眼用鏡片上使用之聲音隔膜、聚合體基材，以及靜電照相鼓輪。含矽聚合體塗層已被塗敷至聚合體基材與金屬基材，以提供耐磨性。聚矽氧塗層亦已被塗敷至聚合體性與非聚合體性基材，以降低透水性及提供機械保護。

於本文中使用的富含碳塗層，含有至少50原子百分比碳，且典型上為約70-95原子百分比碳，0.1-20原子百分比氮，0.1-15原子百分比氧及0.1-40原子百分比氫。此種富含碳塗層可被分類為"非晶質"碳塗層、"氮化非晶質"碳塗層、"石墨"塗層、"i-碳"塗層、"似鑽石"塗層等，依其物理與化學性質而定。雖然每一種此等塗層類型之分子結構未必易於區別，但其典型上含有兩種類型之碳-碳鍵結，意即三角形石墨鍵結(sp^2)與四面體鑽石鍵結(sp^3)，惟這並非意謂限制。其亦可含有碳-氮鍵結與碳-氧鍵結等。依非碳原子之量及 sp^3/sp^2 鍵結之比例而定，可獲得不同結構與物理特性。

五、發明說明(2)

似鑽石富含碳塗層具有極端硬度、極端低導電率、低摩擦係數及涵蓋寬廣範圍波長下之光學透明性等似鑽石性質。其可經氫化或未經氫化。似鑽石碳塗層典型上含有非結晶性物質，其具有三角形石墨鍵結(sp^2)與四面體鑽石鍵結(sp^3)；惟一般認為 sp^3 鍵結占優勢。一般而言，似鑽石塗層比石墨碳塗層較堅硬，其係比具有大氫含量之碳塗層(意即含有煙分子或其一部份之塗層)較堅硬。

含矽塗層通常為聚合體塗層，其係在無規則組成中含有矽、碳、氫、氧及氮($SiO_wN_xC_yH_z$)。此等塗層經常藉由電漿加強化學蒸氣沉積(PECVI)產生，並可作為障壁與保護性塗層使用。參閱，例如美國專利 5,298,587 (Hu 等人)、5,320,875 (Hu 等人)、4,830,873 (Benz 等人)及 4,557,946 (Sacher 等人)。

聚矽氧塗層為高分子量經聚合矽氧烷塗層，在其結構單位中含有 R_2SiO ，其中 R 通常為 CH_3 ，但可為 H、 C_2H_5 、 C_6H_5 或較複雜取代基。此等聚矽氧(經常被稱為聚有機矽氧烷)係由交替之矽與氧原子鏈($O-Si-O-Si-O$)所組成，其中矽原子之自由價鍵通常係連接至 R 基團，且亦連接至氧原子達某種程度，該氧原子係連接至(交聯至)第二個鏈上之矽原子，於是形成擴大之網狀組織。此等塗層之價值為其韌性、其潤滑性、經控制之氣體擴散性，及其降低離型塗層與斥水性表面所想要表面張力之能力。例如，美國專利 5,096,738 (Wyman) 陳述經由三烷氧基甲基矽烷之水解，造成經高度交聯之聚合體結構，以形成障壁塗層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

藉由電漿沉積，意即電漿加強化學蒸氣沉積，製備塗層之方法，係為已知；但是，一些此等方法有缺失。例如，其中某些方法，高氣體流量、壓力及功率之使用可能會造成碳粉之形成，而非想要之平滑、堅硬碳薄膜。美國專利 5,232,791 (Kohler 等人)、5,286,534 (Kohler 等人) 及 5,464,667 (Kohler 等人) 揭示一種電漿沉積富含碳塗層之方法，其係克服一部份此等缺失。此等方法係使用一種富含碳電漿，其係在例如細長空心陰極中，由氣體產生，譬如甲烷、乙烯、碘化甲烷、氘甲烷或四甲基矽烷。此電漿係被加速朝向被曝露於射頻偏壓下之基材。雖然此方法代表此項技藝上之一項重大進步，但仍需要其他電漿沉積方法，以使用較低能量要求條件，沉積極多種含碳-及 / 或含矽塗層。製備多層塗層之方法，係描述於美國專利 5,116,665 (Gauthier 等人) 與 4,933,300 (Koinuma 等人) 及英國專利申請案公告 GB 2 225 344 A (Eniricerche SpA) 中。此等方法係以輝光放電程序為基礎，其係利用一個反應器及在製程參數上之連續改變，以建構多層塗層。但是，此等方法有實用上與技術上之限制。若想要層性質之逐漸及 / 或突然改變，則需要分批式方法。此等改變係藉由沉積在靜止基材上及在處理條件上之連續改變而獲得。連續沉積可在順應捲筒間膜片輸送系統之反應器中獲得。需要多程操作，以建構多層塗層。在此等狀況下，層性質之逐漸改變及 / 或界面層之形成，均難以獲得。

因此，需要電漿沉積方法，以使用相對較低能量要求條

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

件，沉積極多種含碳-及 / 或含矽塗層。亦需要可順應層性質之逐漸改變及 / 或界面層形成之電漿沉積方法。

發明摘述

本發明係提供一種在基材上形成有機塗層之方法，其包括：提供基材置於真空中；提供至少一種被汽化之有機物質，其包含來自至少一種來源之至少一種成份，其中該被汽化之有機物質能夠在低於約 130 Pa 之真空中凝結；自不為該被汽化之有機物質來源之至少一種來源提供電漿；引導該被汽化之有機物質與電漿朝向基材；及造成該被汽化之有機物質於電漿存在下，在基材上凝結與聚合，以形成有機塗層。

提供電漿之步驟，較佳係包括在真空室中產生電漿，其方式是：注入電漿氣體至空心陰極系統中；提供足夠電壓以在空心陰極系統中產生及保持電漿；及在真空室中保持足以保持電漿之真空。在一較佳具體實施例中，此空心陰極系統係包括：一個具有出口端之圓柱體；一個圍繞該圓柱體出口端之磁石；及一個具有前緣之管件，其中該管件係置於圓柱體內部且凹陷，以致使管件之前緣係在磁石中心線之平面上。

亦提供者為一種在基材上之有機塗層，其可以下述方式製備：提供基材置於真空中；提供至少一種被汽化之有機物質，其包含來自至少一種來源之至少一種成份，其中該被汽化之有機物質能夠在低於約 130 Pa 之真空中凝結；提供一種電漿來源，其不為該至少一種被汽化有機物質之來

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

源；引導該被汽化之有機物質與電漿朝向基材；造成電漿與該被汽化之有機物質交互作用，並形成反應性有機物種；及使基材與該反應性有機物種接觸，以形成有機塗層。此塗層可包含一層單獨有機物質或多種有機物質。或者，其可包括多層不同有機物質。

本發明亦提供一種在基材上之非鑽石狀有機塗層，其包括含有至少一種主要成份之有機物質，其中該塗層具有之密度，係大於該有機物質主要成份於塗覆前密度之至少約50%。對單成份層而言，該非鑽石狀有機塗層較佳係具有與起始物質實質上相同之組成與結構。

本發明亦提供一種噴射電漿裝置，以在基材上形成塗層，其包括：一個用以產生電漿之陰極系統；一個陽極系統，相對於該陰極系統置放，以致使電漿從陰極系統被引導通過陽極系統，並朝向欲被塗覆之基材；及一個用以提供被汽化有機物質之輸油系統，相對於該陰極系統置放，以致使被汽化之有機物質，在與基材接觸之前或與基材接觸時，與電漿交互作用。

本發明進一步提供一種空心陰極系統，其包括：一個具有出口端之圓柱體；一個圍繞該圓柱體出口端之磁石；一個具有前緣之管件，其中該陶瓷管件係置放於圓柱體內部並凹陷，以致使陶瓷管件之前緣係在磁石中心線之平面上。

附圖簡述

圖1為本發明噴射電漿蒸氣沉積裝置之示意圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

圖2為本發明一種較佳輸油系統之擴大透視圖。

圖3為本發明另一種較佳輸油系統之擴大透視圖。

圖4為本發明一種替代噴射電漿蒸氣沉積裝置之示意圖。

圖5為本發明一種較佳空心陰極點源之橫截面側視圖。

圖6為偏壓對於濕氣傳輸速率影響之圖。

圖7為本發明塗層在矽晶圓上之俄歇(Auger)能譜法深度分佈形態。

發明詳述

本發明係提供一種用以形成有機塗層，特別是含碳塗層(例如，如上文定義之富含碳塗層)或其組合之方法與系統，以及此等塗層本身。形成塗層之方法，係利用電漿與被汽化有機物質之交互作用而發生，該有機物質於環境溫度與壓力下通常為液體。本發明之系統可用以沉積低成本塗層，其可具有廣範圍特定密度。此等塗層可為均勻多成份塗層(例如，一層塗層製自多種起始物質)，均勻單成份塗層，及/或多層塗層(例如富含碳物質與聚矽氧物質之交替層)。

一般而言，此等塗覆方法係使用電漿(意即膨脹之氣態反應性離子化原子或分子，及中性分子碎片)，及含有至少一種成份之至少一種被汽化之有機物質，其中被汽化之有機物質能夠在低於約1托(130 Pa)之真空中凝結。此等蒸氣係被引導朝向真空中(無論是在外部空間中或在習用真空室中)之基材。此基材係緊密接近射頻偏壓電極，且由於曝露至射頻偏壓，故較佳係帶負電荷。重要的是，此等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

塗層係在無需溶劑下製成。

例如，在一氣流中使用來自第一個來源之富含碳電漿，及在另一流動中使用來自第二個來源之汽化高分子量有機液體，譬如二甲基矽氧烷油，則單程沉積程序會造成多層構造之塗層(意即一層富含碳物質、一層經至少部份聚合之二甲基矽氧烷及一個碳/二甲基矽氧烷複合物之中間或界面層)。於系統配置上之變異，會造成經控制形成之均勻多成份塗層，或具有在性質與組成上按需要而逐漸或突然改變之層合塗層。一種物質之均勻塗層，亦可製自載氣電漿，譬如氫，及汽化之高分子量有機液體，譬如二甲基矽氧烷油。

使用本文中所述噴射電漿方法所形成之塗層，可具有極多種性質。其可為韌性、抗刮傷、化學抵抗性及適合作為保護塗層使用。其可為不可透過液體與氣體，且適合作為障壁塗層使用。其可具有一種對分子擴散具選擇性之經控制空隙/孔隙結構，且適合作為分離薄膜使用。其可為透明且抗反射，並適合作為選用塗層使用。其可具有訂製之表面能，及可變之導電率與電阻率。因此，此塗層可具有極多種用途。

較佳富含碳塗層與較佳聚矽氧塗層，係為不可透過水蒸汽與氧，且通常對機械與化學降解具抵抗性。其亦具有足夠彈性，以致其可使用於典型可撓性基材上，此基材係使用於例如磁性介質與包裝薄膜上。

此種較佳塗層為經高度聚合及/或交聯之物質，意即具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

有交聯密度通常大於若使用習用沉積方法(譬如習用 PECVD 方法)時所獲得者之物質。明確言之,例如,本發明係提供一種基材,於其上塗覆一個聚矽氧塗層,較佳為一種經聚合之二有機矽氧烷,相對於起始物質,其具有高濃度之交聯矽氧烷基團(意即,高 Si-O-Si 交聯鍵結)及降低濃度之有機基團(例如甲基)。

本發明塗層較佳為非鑽石狀塗層,但大致上仍極密緻。塗層密度較佳係大於有機物質主要成份於汽化前之至少約 10%(且更佳為至少約 50%)(較佳係大於任何起始物質)。典型上,有機起始物質係呈油形式,且所形成之塗層可具有之密度,較佳係大於以最大量使用之油密度之至少約 10%(且更佳為至少約 50%)。在利用未使基材曝露至射頻偏壓之沉積方法下,於塗層密度上相對於起始物質只有較少增加(例如低於約 10%)。此處,密度係藉由如下文所述之漂浮方法度量。本發明之較佳聚矽氧塗層具有密度為至少約 1.0。

典型上,在本文所述之方法中,當基材所曝露之射頻偏壓增加時,塗層之密度與硬度會增加。當密度與硬度增加時,對水蒸汽及/或氧(及其他氣體)之障壁性質會增加。使用本發明之方法,甚至可在障壁性質與硬度上獲得數個數量級之增加。

本發明亦提供一種基材,於其上塗覆經聚合之礦油(意即,脂族烴),譬如石蠟糊。這提供水蒸汽傳輸上之降低,咸認其係伴隨著密度上之增加。因此,一種可在本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

方法中作為起始物質使用之有機物質係為礦油。其他此種有機物質，包括其他芳族與脂族烴類，以及含矽與含氧烴類，譬如聚矽氧油與全氟聚醚類，其可單獨或合併使用。適當有機物質為在主鏈中具有強鍵結者，其不容易在真空中分解。其可為芳族、脂族或其組合(例如含有芳烷基或烷芳基之化合物)。當使用一種以上之有機物質時，其可在汽化之前混合，並由一種來源提供，或其可個別地由個別來源提供。

使用本文中所述之方法，則起始物質之某些物理與化學性質係大致上被保持。意即，起始物質之性質，譬如摩擦係數、表面能及透明性，在使用本文中所述之方法製備塗層時，不會顯著地改變，這與習用電漿方法不同。因此，本發明之方法與習用電漿方法極為不同，因為使用本發明之方法，其分子並未顯著地裂解成低分子量、反應性物種。例如，威信矽油之Si-O-Si鏈，在本發明之噴射電漿方法中，仍然實質上保持原狀。

本發明之方法包括提供電漿(例如，氬電漿或富含碳電漿，如在美國專利5,464,667(kohler等人)中所述者)，及至少一種被汽化之有機物質，其包含至少一種來自個別來源之成份，並允許彼等在塗層形成期間交互作用。電漿為能夠活化該被汽化之有機物質者。其可使用習知方式或本文中所述之點源產生。意即，電漿可能會造成被汽化之有機物質變成具有反應性，例如由於基團形成、離子化作用等之結果所造成，惟此種反應性物種仍然能夠在真空中凝結，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

以形成經聚合之塗層。或者，當被汽化之有機物質凝結在表面上時，電漿可與被汽化之有機物質交互作用，其方式是致使塗層之整個厚度被聚合。因此，電漿與被汽化之有機物質可交互作用，無論是在基材表面上，或在接觸基材表面之前。無論何種方式，被汽化之有機物質與電漿之交互作用，均會提供有機物質之反應形式(例如自聚矽氧中失去甲基)，以使得此物質在塗層形成時，由於例如聚合及/或交聯而能夠密緻化。因此，本發明之方法係提供高速率沉積，趨近該被汽化有機物質之凝結速率之方式；其亦提供製備塗層之方式，其中先質之物理與化學組成及結構係被保持至高程度。

本發明之方法較佳係包括使用射頻偏壓，其足以提供塗層所具有之密度係大於有機物質主要成份在汽化前密度之至少約10%(且較佳為至少約50%)。此偏壓較佳係不大於約負50伏特，其亦在基材處產生電漿。此偏壓更佳係不大於約負100伏特，且最佳係不大於約負200伏特。典型上，此偏壓可為達約負2500伏特之負值。特定偏壓典型上係依用以製成基材之材料而定。此高偏壓功率可搭配使用本文所述之空心陰極獲得。如上述，偏壓功率愈高，則塗層之密度愈高。在未使用偏壓下，藉由本發明方法所製成之塗層密度，係極類似藉習用方法(例如習用PECVD方法)製成之習用塗層(例如未具有交聯鍵結之聚矽氧聚合體塗層)之密度。

一般而言，高密度塗層(例如，似鑽石碳、噴射電漿碳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

係藉電漿加強化學蒸氣沉積(PECVD)製成，其係利用施予負偏壓之基材與射頻推動之陰極接觸。典型上，此系統係提供進料氣體(例如乙炔)之破碎物種，與載氣(例如氫)之離子，在基材上之離子轟擊，以造成塗層之原子排列 / 重排，而形成密緻結構。同時，陰極係用於進料氣體之廣泛碎裂，如在美國專利 4,382,100 (Holland) 中所述者。由於此兩種製程參數，意即廣泛碎裂與離子吸引，不能夠獨立地加以控制，故習用 PECVD 方法係被限制，且不利於高速率沉積。此項限制已在美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 中被克服，其係陳述獨立使用空心陰極於進料氣體碎裂，及第二個陰極以使薄膜基材形成偏壓，以沉積此等碎片。

本發明包括在美國專利 5,286,534 (Kohler 等人) 與 5,464,667 (Kohler 等人) 中所述系統之修正，其允許密緻塗層之沉積，而無需起始物質之廣泛碎裂。重要的是，使用本發明之方法與系統，可使高分子量有機起始物質轉化成密緻塗層，而無需廣泛碎裂，且不會有起始物質所固有之物理與化學性質之顯著損失。在本發明塗層及藉習用方法所製成塗層間之此等差異，係以更詳細地討論於下文之實例 1、3 及 4，以及比較實例 A 舉例。

電漿係由電漿氣體產生，其係使用空心陰極系統，該系統譬如"空心陰極管件"(如在美國專利 5,286,534 (Kohler 等人) 中所揭示者)或"空心陰極槽縫"(如在美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 中所揭示者)，較佳為一種包含兩個互相平行排列電極板之槽縫，且更佳為與槽縫成一直線之管件，然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

後被引導朝向且典型上為通過陽極(如在美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 在中所述者)。在一較佳具體實施例中，此空心陰極槽縫系統係包括第一個組件，其中具有一支空心陰極管件，第二個隔室，經連接至該第一個隔室，及第三個隔室，經連接至該第二個隔室，其中具有兩個平行板。或者，亦可使用一種於本文中被稱為"點源"之系統，作為空心陰極系統以產生電漿。此等全部均會在空心陰極內形成噴射電漿，其係被推動通過或朝向陽極。這與習用"電漿噴射"系統大不相同，在此習用系統中，電漿係在陰極與陽極之間產生，並引導噴射氣流離開陰極 / 陽極配置。

此電漿氣體包括載氣，譬如氬，及選用之一種進料氣體。進料氣體可為提供塗層所要組成之任何適當來源。典型上，進料氣體為富含碳塗層之來源。進料氣體較佳係選自包括飽和與不飽和烴類、含氮烴類、含氧烴類、含鹵素烴類及含矽烴類。被汽化之有機物質(較佳為被汽化之有機液體)典型上係用以提供形成均勻多成份或多層塗層之其他物質，惟電漿氣體亦可為此種成份之來源。意即，低分子量含矽化合物可用以產生電漿。

參考圖 1，其係顯示一種用以沉積此種塗層之特佳噴射電漿裝置。此裝置係類似美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 中所示者，經修改以同時或相繼沉積兩種物質。此裝置包括進料氣體來源 20 與載氣來源 22，經由個別之流量控制器 24 與 25，連接至個別之入口管 26 與 27。來自氣體來源 22 之載

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

氣，例如氫，係經過入口 28 被餵入真空室 30 中及進入空心陰極系統 40 中。來自氣體來源 20 之進料氣體，例如乙炔，係經過入口 29 被餵入真空室 30 中及進入空心陰極系統 40 中。於圖 1 中所示之空心陰極系統 40 係被區分成三個隔室，意即第一個隔室 41，第二個隔室 42 及第三個隔室 43。載氣，若使用時，係被餵入第一個隔室 41 中，而進料氣體係被餵入第二個隔室 43 中。電漿可在第一個隔室中自載氣及 / 或在第三個隔室中自載氣與進料氣形成。此空心陰極系統係進一步討論於美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 中，其討論係併於本文供參考。

除了空心陰極系統 40 以外，真空室 30 內部為陽極系統 60，其可經接地或未接地，且其較佳係含有可調整屏蔽 61。亦包括者為射頻偏壓電極 70，基材 (例如聚對苯二甲酸乙二酯 "PET" 薄膜) 75，及輸油系統 120。輸油系統 120 係提供被汽化之有機液體，供沉積在基材上。其包括油槽 122、冷卻系統 123、輸油系統 124、蒸發器室 126、出口 128、可調整分隔板 130 及基材保護屏蔽 129。分隔板 130 係用以保持電漿與被汽化之液體隔離，直到其接近基材為止。基材保護屏蔽 129 係用以避免被汽化之液體凝結至未形成偏壓之基材上。分隔板 130 與基材保護屏蔽 129 兩者均為選用的。

基材 75 通常係自第一個捲筒 76 退繞，且被重繞在第二個捲筒 78 上，惟其可為連續材料圈環。電漿氣體，意即單獨之進料氣體，或進料氣體與載氣之混合物，係在空心陰極系統 40 中被轉化成電漿。然後引導電漿 160 朝向基材 75，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

在從電漿沉積塗層期間，其較佳係接觸射頻偏壓電極 70。基材可由極多種材料製成。例如，其可為聚合體、金屬或陶瓷基材。在一較佳具體實施例中，基材係為薄的，意即低於 0.05 公分，且具可撓性之聚合體薄膜。可使用薄膜之實例，係為延伸聚酯、尼龍、雙軸延伸聚丙烯等。

射頻偏壓電極 70 係製自金屬，譬如銅、鋼、不銹鋼等，且較佳係呈捲筒形式，惟這並非必須是要求條件。例如，其可呈板形式。但是，捲筒是有利的，因其會減少電極與基材間之摩擦，於是降低薄膜變形。更佳情況是，射頻偏壓電極 70 被水冷卻至溫度不大於約室溫（意即，約 25°C 至約 30°C），較佳係達約 0°C 至約 5°C 之溫度，當使用熱敏性基材時這是有利的。此射頻偏壓電極典型上具有頻率為約 25 KHz 至約 400 KHz，惟其可增加頻率範圍高達且包括百萬赫茲範圍。其典型上具有偏壓為約 -100 伏特至約 -1500 伏特。由於此外加之偏壓，故在射頻偏壓電極 70 附近產生額外電漿，該電極會在基材處產生負電位，並吸引電漿物種 160 朝向基材 75，以提供有效且快速沉積。

為產生電漿，第一個 DC 電源 80 係藉電路 82 直接電連接至空心陰極系統 40 之第一個隔室 41，及藉電路 84 連接至陽極系統 60。第一個 DC 電源 80 可為脈動式 DC 電源、過濾式 DC 電源或其他具有適當電弧抑制之電漿產生裝置，譬如使用於濺射系統中者。但是，未經過濾之脈動式 DC 電源係為一般較佳者。而且，第二個 DC 電源 85 係藉電路 87 直接電連接至空心陰極系統 40 之第三個隔室 43，及藉電路 84 連接至陽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (15)

極系統 60。在此配置中，隔室 41 與隔室 43 係彼此電隔離。第二個 DC 電源 85 可為脈動式 DC 電源、過濾 DC 電源或其他電漿產生裝置，其具有適當電弧抑制，惟脈動式 DC 電源係為較佳的。過濾 DC 電源之實例為 25 千瓦過濾 DC 電源，譬如可得自 Ilippotronics 公司 (New York, NY) 者。此種電源會在達到約 10 安培之高電流，及相對較低電壓，意即約 -100 伏特下產生電漿。

射頻偏壓電源 90 (例如 PLASMALOC 3 電源，得自 ENI 電力系統公司, Rochester, N.Y.) 係藉電路 92 連接至射頻偏壓電極 70，及藉電路 94 連接至地線 100。DC 電源 80 與 85 亦可連接至地線 100，惟這並非較佳配置。此電連接於圖 1 中係藉虛線 105 表示。因此，在此配置中，其中全部三種電源均連接至地線 100，陽極系統 60 係接地。前一配置，其中陽極系統 60 並未接地，當與後一配置比較時，係為有利的。例如，當陽極系統 60 未接地時，所形成之電漿較為安定，因為電漿將陽極系統視為與接地金屬室不同。典型上，當陽極系統 60 未接地時，橫越膜片塗層厚度，意即沿著基材寬度之塗層厚度較為均勻。再者，電漿係較受限制，且沉積圖樣可更易於藉由改變電漿對陽極系統 60 之曝露而加以控制。

如上述，DC 電源 80 與 85 較佳係為脈動式 DC 電源。這是因為脈動式 DC 電源提供比非脈動式 DC 電源更安定之電漿狀態，其有助於均勻電漿沉積速率，及因此是順膜片而下 (意即沿著基材長度方向) 之塗層均勻性。再者，其允許在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

相對較低電壓下，使用高電流，且因此是高沉積速率。

無論是作為第一個DC電源80或第二個DC電源85或兩者使用，較佳脈動式DC電源為一種電源，其提供典型上通過零點之電壓，為約25次/秒至約1000次/秒，更佳為約25次/秒至約20次/秒，且最佳為約100次/秒至約120次/秒。這允許電漿熄火，然後當陰極抵達其必要電位時再點火。此種脈動式DC電源之實例，包括Airco Temescal型CL-2A電源，具有500 mA最大輸出及120 Hz全波精餾DC電壓從0伏特至-5000伏特，可得自Airco Temescal, Berkeley, CA。此電源之另一種變型，係並聯使用兩個Airco Temescal變壓器，於是造成1安培最大輸出。此等脈動式DC電源係使用於下文所述之實例中。另一種電源係以20安培最大輸出建立，且亦使用於下文所述之實例中。此係使用較大尺寸(1千瓦)、滲漏型變壓器達成，其係得自MAG-CON公司, Roseville, MN，包括全波整流以達成脈動式DC輸出。於本文中使用之"滲漏型"變壓器，為一種對負載提供安定操作點並具有負動態電阻者。此20安培電源之典型輸出，為0伏特直流(VDC)至-1500 VDC，具有電流為0安培至20安培。此電源為電流限制性，其會防止高強度電弧在陰極表面形成。若需要較大電流，則可使用較大滲漏型變壓器，或兩個或更多個較小變壓器可並聯排列。

在本發明之特佳具體實施例中，電源80與電源85係為脈動式DC電源。在此種具體實施例中，係將載氣注入空心陰極系統40之第一個隔室41中，並使用脈動式DC電源，較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

為 500 mA 脈動式 DC 電源，以自載氣產生電漿。雖然此最初載氣電漿之形成，當使用脈動式 DC 電源以在空心陰極系統 40 之第三個隔室 43 中產生電漿時，可能並非總是必須的，但當使用非脈動式過濾 DC 電源時，其必須使電漿在第三個隔室中點火。在載氣電漿於本發明之特佳具體實施例中最初點火後，此最初電漿係通入空心陰極系統 40 之第二個隔室 42 中，於其中與進料氣體混合。此混合物接著通入第三個隔室 43 中，於其中使用脈動式 DC 電源產生第二個電漿。此脈動式 DC 電源可為 1 安培或 20 安培電源，如於實例中使用，或其可為 500 mA 電源或 20 安培、30 安培、50 安培、100 安培等之電源，依所要之進料氣體碎片濃度及塗層沉積速率而定。

在空心陰極系統 40 (譬如空心陰極槽縫系統) 之第一個隔室 41 中，所產生與保持之電壓，較佳為約 -200 伏特至約 -1000 伏特，更佳為約 -200 伏特至約 -500 伏特。供應至第一個隔室之功率，典型上為約 20 瓦特至約 10,000 瓦特，較佳為約 20 瓦特至約 1000 瓦特，且更佳為約 100 瓦特至約 500 瓦特。在空心陰極系統 40 之第三個隔室 43 中，所產生與保持之電壓較佳為約 -50 伏特至約 -500 伏特，且更佳為約 -80 伏特至約 -120 伏特。供應至此第二個隔室之功率典型上為約 50 瓦特至約 300 瓦特，且更佳為約 1000 瓦特至約 3000 瓦特。

在給予正確條件下，安定噴射電漿 160 係在真空中形成，其係以大致上為空心陰極系統 40 出口槽縫形狀影像之擴大圖樣擴散開來。較佳電漿具有高進料氣體碎片濃度，意

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

即進料氣體之碎裂係發生在高速率下，因此提供富含碳塗層在基材上75之快速沉積速率。意即，塗層之沉積速率愈高且塗層愈均勻，則所形成之電漿愈令人滿意，其係依所提供之系統配置及電流與電壓而定。再者，若高度均勻塗層可在相對較高速率下以低功率要求條件進行沉積，則針對實用考量(例如，成本、安全性及防止過熱)，此系統較令人滿意。

為監測真空室中之狀態，可將多種儀器，譬如質譜儀、發射光譜分析儀及電容測壓計，連接至真空室。可在真空室中藉典型上用以產生真空之任何裝置(例如擴散泵及/或機械泵)產生並保持真空。真空室典型上係被保持在約0.13巴斯卡(Pa)至約130 Pa，較佳係在約0.13 Pa至約1.0 Pa之壓力下。熟諳此藝者將明瞭本文所述之方法與裝置，可使用於自然形成之真空，譬如存在於太空中者。為傳輸呈蒸氣形式之液體至真空室30中，故使用輸油系統120以控制蒸發用之油進料速率。如圖1中所示，油121係從被置放在真空室30中之儲槽122傳輸，經過輸油孔口124。這會將油傳輸至蒸發器126以供蒸發，並離開蒸發器出口128，供傳輸至射頻偏壓電極70。閥系統140係用以使油121曝露至真空，以致能夠變成除氣。在此脫氣程序期間，油排放經過輸油孔口124係經由使液體(例如，油121)上方及在輸油孔口124處具有相等壓力而被防止。閥系統140之型態係被改變，以引進空氣至儲槽122中，位在油121上方之空間中，以在油上方加諸想要之壓力。典型上，輸油孔口124為管

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

件或針狀物，譬如注射器針頭，惟可使用其他形狀之傳輸孔口。油進料速率係藉由傳輸裝置溫度之適當選擇，其係控制黏度，及傳輸裝置大小之適當選擇，其係控制質量流率，而加以控制。依所要之結果而定，油進料速率可在寬廣範圍內改變。輸油孔口 124 之溫度可藉冷卻系統 123 調節。其可為液體-、氣體-或電-冷卻系統。輸油孔口 124 與蒸發器 126 之溫度，可使用例如熱電偶監控。

圖 1 亦顯示分隔板 130 與基材保護屏蔽 129。典型上，此等組件係製自石英，惟任何材料均可使用，譬如金屬、塑膠或陶瓷，只要其可忍受沉積期間於系統中所歷經之溫度即可。如上述，此等組件係為選用的。

輸油系統 120 係更詳細地顯示於圖 2 中，伴隨著閥系統 140。輸油系統 120 包括油槽 122 與閃蒸器 126，後者包括一或多個隔板 127，製自導熱性材料(例如鋁)。此等隔板 127 可藉多種裝置中之任一種進行加熱，譬如自耦變壓器-控制之卡匣式電阻加熱器(未示於圖 2 中)。調節輸油孔口 124(例如針狀物)之冷卻系統 123，譬如水冷卻銅套筒，係置於閃蒸器 126 之入口 125 中。入口 125 較佳係位於閃蒸器 126 之背後區域，且較佳係包括套筒插入物，譬如聚矽氧橡膠套筒插入物，以防止閃蒸器 126 與冷卻系統 123 間之熱交換。但是，輸油孔口 124(例如針狀物)之頂端，係與加熱入口 125 呈直接接觸，允許油之恒定且均勻汽化。個別成形之隔板 127 較佳係提供多重間隔，以致使經汽化之油被導引在閃蒸器 126 之全寬度上，在蒸氣被均勻地排放經過出口 128 進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

入真空室(未示於圖2)中之前，上上下下數次(如由虛線所示者)。

在使有機物質汽化之前，亦可使用霧化器，以使有機物質霧化(意即形成物質之液滴)。此霧化器對於不飽和有有機物質而言，是特別必要的，惟其亦可使用於飽和有有機物質。若使用長期汽化(例如大於數分鐘)，則因其可能阻塞蒸發器孔口，故這是特別真實的。一種包括霧化器之系統係示於圖3中，其中係更詳細地顯示輸油系統220，且伴隨著閥系統140。在此具體實施例中，輸油系統220包括油槽222，包含一或多個隔板227之閃蒸器226，冷卻系統223，輸油孔口224，在閃蒸器226中之入口225，及出口228，如關於圖2所述者。亦包括而為使有機物質霧化者，係為超音波角狀物230，經連接至超音波轉換器229，正如此項技藝中所已知者。一種可使用之超音波系統為Branson VC54單元(40 kHz，可得自Sonics & Materials公司，Danbury, CT)，經調整以提供最大霧化作用。其他可用以霧化有機物質之裝置，係描述於例如美國專利4,954,371中。

一種替代之噴射電漿蒸氣沉積裝置300係示於圖4中。此系統包括射頻偏壓電極310(於本文中亦稱為偏壓冷卻輓或簡稱為冷卻輓)，其中一部份射頻偏壓電極310較佳係被暗間隔接地屏蔽312(譬如鋁薄片)覆蓋，以形成不連續沉積區域314。較佳為至少約76%之射頻偏壓電極310表面被暗間隔接地屏蔽312所覆蓋。暗間隔接地屏蔽312係經接地，且置於距離射頻偏壓電極310表面約0.3公分至約2.5公分處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

，以提供暗間隔，且因此集中偏壓瓦特數於射頻偏壓電極310之外露表面區域上。

圖4之噴射電漿蒸氣沉積裝置300，亦包括空心陰極系統315，其包含點源陰極316、進料氣體來源317及載氣來源318，用以產生電漿，連接至閥系統321之輸油系統320，及陽極系統322(例如於本文中所述之陽極導線)。在此配置中，輸油系統320及所連接之閥系統321，係為選用的。在圖4所示之特殊具體實施例中，可從射頻偏壓電極310之中央，畫出一個假想水平面，至選用輸油系統320之槽縫開口，將未覆蓋之表面區域(意即沉積區域314)分成兩半。點源陰極316係置於假想平面上方，而陽極系統322則置於假想平面下方。電漿係以點源延伸，從點源陰極316進入真空中，呈圓錐形之型態，集中接近射頻偏壓電極310及在陽極導線322處。雖然圖4並未太過於按比例劃出，但在此系統之一項具體實施例中，點源陰極316係被放置在高於假想平面約7.5公分處，且距離射頻偏壓電極310之表面約7.5公分。其係與其水平位置傾斜約60度，以確保電漿向下擴張朝向陽極導線322及沉積區域。陽極導線322係放置在低於假想平面約17.5公分處，且距離射頻偏壓電極310約5公分。暗間隔接地屏蔽312係防止陽極導線322與沉積區域在同一視線上。此等距離、長度、角度及其他尺寸，僅以舉例提出，其並非意欲作為限制。

參考圖5，其係顯示點源陰極400，其使得電漿能夠從中空圓柱體402之小孔口403產生，該小孔口係被磁石408圍繞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

，較佳為圓形磁石，並裝有電極，譬如球形-H.V.電極410。陰極400較佳係包括水冷卻之圓柱體402，其典型上係製自銅，惟其可製自石墨或其他導電性與導熱性金屬。管件404，其較佳係具有圓形橫截面，其係被插入圓柱體402之管孔406內部，其具有前緣405凹陷在圓柱體402之管孔406內，以致其係在圓形磁石408中心線之平面上，於其出口端圍繞圓柱體402。管件404較佳為陶瓷，惟其可製自其他能忍受高溫且為電絕緣體之材料。圓柱體402之外部表面，可以石英412隔離(譬如利用石英套筒)以避免電漿形成電弧。此項配置可更良好地於圖5a中明瞭，其係為點源陰極400沿著線條-AA所取得之橫截面，其亦顯示水入口417與水出口418。

使用此特定型態，則安定電漿可持續且包含在被圓柱體402之延長線416所界定之區域414中。圓柱體402伴隨著磁石408安置之此種型態，係使電漿集中，以致當點源進入真空時，其係以圓錐形之型態擴大。重要而應指出的是，最強電漿係在陶瓷管件404之前緣405與圓形磁石408之中央(相對於其寬度)直接成一直線時產生。而且，磁場通量密度較佳為至少0.15千高斯，且更佳為至少約1.5千高斯。磁石408較佳係製自陶瓷材料，惟可使用金屬合金。陶瓷材料通常具有較佳溫度安定性及較高居里點(意即，喪失磁性之時點)，因此係為較佳的。

本發明之特佳具體實施例，包括一種陽極系統(於圖1中之60或於圖4中之322)，較佳為一種如美國專利5,464,667

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

(Kohler 等人)之圖4中所示之可調節陽極系統。此陽極系統，特別是可調節陽極系統，有助於安定電漿之維持及塗層之均勻性。但是，在本文中所使用陽極系統之一項較佳具體實施例中，係將美國專利 5,464,667 (Kohler 等人)中所述之包圍玻璃箱省略。典型上且較佳地，兩條鎢絲係充作陽極。各導線具有足夠直徑，以提供所要之溫度，及足夠長度以提供所要之塗層寬度。典型上，對於約 800°C 至約 1100°C 之溫度而言，兩條直徑約 0.1 公分至約 0.3 公分之鎢絲，係有效地充作陽極，並自電漿維持 10 安培至 20 安培電流。部份導線可被覆蓋，如在美國專利 5,464,667 (Kohler 等人)中所述者。再一次，導線直徑與長度僅以舉例提出。其並非意欲作為限制。任何陽極均可使用，只要電漿在陰極中產生，且被引導朝向及通過陽極即可。

應明瞭的是，一或多個其他蒸發器 / 空心陰極管件、槽縫或如本文中所述產生電漿之點系統，亦可包含在本發明之系統內。此多重系統可在基材上提供超過一層，或可提供增加之沉積速率。

本發明之方法與系統可用以製備多種含碳及 / 或含矽塗層中之任一種，譬如非晶質高度密緻塗層、層合塗層及均勻多成份塗層等。

塗層之組成可藉由通過空心陰極之進料氣體之濃度與組成，及在蒸發器中汽化之有機物質，加以控制。塗層之密度係利用室壓、藉 DC 所供應之電力(電流與電壓)及射頻電源加以控制。用以形成高密度塗層之條件，一般係經選擇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

，以使偏壓功率對起始物質之濃度達成平衡。意即，此比功率密度係包括偏壓功率密度、反應時間及起始物質之濃度。一般而言，比功率密度係因較高功率密度與較長反應時間而增加，及因增加之起始物質濃度而降低。一般而言，功率密度愈高，塗層愈密緻。

偏壓功率密度典型上從約0.1瓦特 / 平方公分改變至約10瓦特 / 平方公分(較佳為約0.5瓦特 / 平方公分至約5瓦特 / 平方公分)。偏壓典型上從約-50伏特改變至約-2000伏特(較佳為約-100伏特至約-1000伏特)。偏壓電流密度典型上從約0.1毫安培 / 平方公分改變至約50毫安培 / 平方公分(較佳為約1毫安培 / 平方公分至約5毫安培 / 平方公分)。噴射電漿電壓典型上從約-50伏特改變至約-150伏特(較佳為約-80伏特至約-100伏特)。噴射電漿電流典型上為至少約0.1安培(較佳為至少約0.5安培)。噴射電漿電流之上限，典型上係受制於電源之極限。

室壓典型上低於約1托(130 Pa)。反應室中之壓力較佳係低於約8毫托(1.0 Pa)。一般而言，壓力愈低(意即，真空愈高)，塗層愈密緻。基材之膜片速度(意即塗層速率)典型上從約1呎 / 分鐘改變至約1000呎 / 分鐘(0.3米 / 分鐘至300米 / 分鐘)。膜片速度較佳為約0.9米 / 分鐘至約6米 / 分鐘。反應時間典型上從約0.01秒改變至約10秒，且較佳為約0.1秒至約1秒。

如下文所討論及示於圖6中者，高偏壓功率之施加係為獲得優越障壁性質之一項因素。為達成高偏壓瓦特數，空

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

心陰極典型上係位在薄膜基材 / 冷卻輥之視線上。此配置使得噴射電漿與偏壓薄膜基材之令人滿意之交互作用成為可能。於電漿不存在下，可被施加之瓦特數功率，係顯著地降低。在將噴射電漿氣流與偏壓薄膜基材隔離時，偏壓功率亦被降低。這表示特殊裝置配置有必要，以使朝向偏壓薄膜基材之噴射電漿流動達到最大程度。噴射電漿系統較佳係提供電漿之約束與方向性兩者。利用不為本發明點源之電漿來源之習用系統，及在美國專利 5,232,791 (Kohler 等人)、5,286,534 (Kohler 等人) 及 5,464,667 (Kohler 等人) 中所述者，係缺少此種約束與方向性之組合。因此，本發明之較佳系統，關於此等參數係經改良。

如先前所述，電漿係自載氣或載氣與進料氣體之混合物產生。這在本文中係被稱為"電漿氣體"。載氣流率可為約 50 標準立方公分 / 分鐘 (sccm) 至約 500 sccm，較佳為約 50 sccm 至約 100 sccm，而進料氣體流率可為約 100 sccm 至約 60,000 sccm，較佳為約 300 sccm 至約 2000 sccm。例如，對於碳沉積速率為約 20 X / 秒至約 800 X / 秒而言，進料氣體流率係為約 50 sccm 至約 350 sccm，而載氣流率係為約 50 sccm 至約 100 sccm，使用較高進料氣體流率，併用較低載氣流率(典型上造成較高沉積速率)。通常，對較硬塗層而言，載氣流率係被增加，而進料氣體流率則被降低。

進料氣體，意即碳來源，可為多種飽和或不飽和烴氣體中之任一種。此種氣體亦可含有例如氮、氧、鹵化物及矽。適當進料氣體之實例，包括但不限於：飽和與不飽和烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

，譬如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔及丁二烯；含氮烴類，譬如甲胺與氰甲烷；含氧烴類，譬如甲醇與丙酮；含鹵素烴類，譬如碘化甲烷與溴化甲烷；及含矽烴類，譬如四甲基矽烷、氯基三甲基矽烷及四甲氧基矽烷。進料氣體在使用溫度與壓力下可為氣態，或其可為易於揮發之液體。一種特佳進料氣體為乙炔。

如先前所述，一種載氣亦可與進料氣體一起使用，以提供利益。例如，在未使用來自載氣之輔助電漿下，進料氣體電漿難以使用脈動式或過濾式DC電源維持在-100伏特附近。例如，當僅使用進料氣體時，利用1安培脈動式DC電源，則電壓有時會上升達到約-1000伏特，而利用非脈動過濾式10安培電源，則電漿有時會完全熄火。

載氣可為任何惰性氣體，意即一種在本發明方法之壓力與溫度條件下，通常不會與所選擇之進料氣體反應之氣體。適當載氣，包括但不限於氫、氦、氬、氖及氮。典型上，較高重量氣體，例如氬，係為較佳的。"惰性"與"載體"術語，並非意謂此種氣體完全不會參與沉積程序。

藉本發明方法所產生之塗層厚度，典型上係大於約5毫微米(毫微米)，較佳為約10毫微米至約1000毫微米，但是，較厚塗層是可能的，但典型上並不需。基材係在經設計以提供所要厚度塗層之速率下移動經過電漿。參考圖1，基材75從捲筒76運行至捲筒78之速度，可為約10毫米/秒至約4000毫米/秒，但對上述氣體流率與壓力及裝置而言，典型上為約10毫米/秒至約1500毫米/秒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

實例

本發明係進一步藉下述非限制性實例加以說明。提出此等實例係為進一步說明各種特定且較佳之具體實施例及技術。但應明瞭的是，許多變異與修正均可進行，而仍然保持在本發明之範圍內。

試驗程序

在一部份或全部下述實例中所使用之試驗，現在簡述如下。

塗層之水蒸汽透過率，係使用由 Modern Controls 公司 (Minneapolis, Minnesota) 所製造之 Permatran W6 透氣性測試器度量。ASTM 試驗方法 F 1249-90 包括供標準校準用之鋁箔與 PET 薄膜，試樣調理過夜，元件盒中以去離子水裝滿一半，及以 1.5 psi (1.0×10^5 巴斯卡) 之氮氣壓力進行 60 分鐘試驗。

耐磨性係併用兩種 ASTM 試驗方法進行度量。Taber 磨損試驗 ASTM D 4060-95 係併用 "Taber" Abraser 503 型與 "CALIBRASE" CS-10F 砂輪 (Teledyne Taber, North Tonawanda, NY)。使用 500 克總重之負載，均勻分佈在兩個 CS-10F 砂輪上。循環數係在 0 與 100 次循環之間改變。第二個試驗方法為 ASTM D 1003，其係使用 Gardener 濁度計 "HAZEGARD" 系統，XL211 型 (Pacific Scientific, Gardner/Neotac 儀器部門, Silver Spring, MD)。在此方法中，光散射之百分比係在試樣經 Taber 磨損之前與之後度量。數值愈低，耐磨性與硬度愈良好。

黏著力係藉 90° 角剝離黏著力方法度量。薄膜試樣之未經塗覆側，係經由雙面黏膠帶固定至不銹鋼面板。通常，係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (28)

使用七磅輥，將強效聚矽氧系壓感性黏膠帶固定至經塗覆側，於膠帶上方之每一方向輥軋兩次。試樣為1.27公分寬及約30.5公分長。使用Instron儀器1122型，在每分鐘十二英吋之速度下，以90°剝離，使聚矽氧系膠帶自塗層上移除。

硬度係藉由得自CSIRO(澳洲)之超微硬度試驗器UMIS 2000度量。壓痕方法包括具有65°圓錐角之Berkovich壓痕器。此壓痕器係製自鑽石。硬度值係藉由負載-卸載數據之分析而測得。

密度係藉由漂浮方法度量。將粉末狀試樣懸浮在不同密度之液體中，並觀察懸浮粒子之移動。向上移動顯示粒子比液體較不密緻；向下移動顯示粒子比液體較密緻。未移動顯示相同密度。通常在粒子已上升至液體之頂部或沉降於其底部時，在十二小時後取得最後讀數。使用密度上具有增量差異之液體，則粒子密度可被分類。所使用具有不同密度之液體，係列示於表1中。

表 1

液體	密度(克 / 立方公分)
1-溴庚烷	1.14
2-溴丙烷	1.31
1-溴-2-氟苯	1.601
4-溴鄰二甲氧基苯	1.702

噴射電漿塗層在薄膜基材上之厚度與均勻性，係藉由聚矽氧晶圓上塗層所產生之干涉色進行評估。將小片塊之聚矽氧晶圓置於薄膜基材上，位在塗層沉積前之重要位置處

五、發明說明 (29)

。此種方法適合具有厚度高達約1500之塗層。為獲得較大塗層厚度，故使用一種階層表面光度儀，由Tencor儀器(Mountain View, California)製造。此儀器係度量藉塗層所形成之階層，及在沉積期間被黏膠帶所掩蓋之相鄰未經塗覆區域。

伴隨著折射率之測定，亦自橢圓測量值測定塗層厚度，該數值係得自矽晶圓上之塗層。此項度量係在橢圓測量計116B型上施行，其係由Gaertener科學公司(Chicago, Illionis)製造。

靜摩擦係數係藉傾斜平面方法度量。將典型上約2公分寬及5公分長之試樣，固定於水平平面上，其可傾斜。將U形鋼絲(1毫米直徑)之自由端，連接至安定化臂。將U形金屬絲之圓形端(紙夾狀)筆直且呈自撐方式放置在試樣表面上。使傾斜平面升高，直到U形鋼絲開始滑動為止。靜摩擦係數係等於開始滑動時角度之切線。

實例 1

在圖4所示之系統中，使聚矽氧塗層沉積在30公分寬且0.074毫米厚之未經處理聚對苯二甲酸乙二酯(PET)上。此系統係類似美國專利5,464,667(Kohler等人)中所述之沉積室，其中有一些修正，包括點源陰極與輸油系統。

此系統包括偏壓冷卻輥，48.2公分直徑及33.5公分寬。除了沉積區域之外，射頻偏壓電極表面之約76%係被鋁薄片覆蓋。鋁薄片係接地，且放置在距離表面約0.6公分處以提供暗間隔，因此使偏壓瓦特數集中在其餘24%表面積上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

可從射頻偏壓電極之中央，畫出一個假想水平面，至輸油系統之槽縫開口，將未覆蓋之表面區域分成兩半。點源陰極係被放置在高於假想平面約75公分，且距離射頻偏壓電極表面約7.5公分處。點源陰極係被機製而呈中空圓柱體形式，並與其水平位置傾斜約 60° ，以確保電漿向下膨脹，朝向陽極導線與沉積區域。陽極導線係被放置在低於假想平面約17.5公分，且距離冷卻輥約5公分處。接地鋁薄片係防止陽極與沉積區域在同一視線上。

與美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 之空心陰極槽縫對照，此處係使用空心陰極點源，其使得電漿能夠自小孔口產生。如圖5中所示，陰極係由5公分長之水冷卻銅圓柱體所組成。將陶瓷管件插入圓柱體之管孔，其中頂端凹陷在磁石中心線之平面中。陶瓷管件之管孔為0.35公分。如圖5中所示，將圓形陶瓷磁石放置在陰極前端，其為5.0公分外徑及2.0公分內徑。在磁石中央之磁通量密度，經度量係為0.45千高斯。陰極之外部表面係以0.3公分厚之石英覆蓋，以避免電漿形成電弧。安定電漿係以150 sccm 氬維持，以點源自陰極尖端擴大進入真空中，並在接近射頻偏壓電極及在陽極導線處集中。

此陽極係類似美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 之圖4中所示者，惟包圍玻璃箱係被省略。兩條各0.1公分直徑及40公分長之鎢絲，係充作陽極，其係以電漿所維持之10-20安培電流，達到 $800-1100^\circ\text{C}$ 溫度。鎢絲之中央部份係以石英管覆蓋。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

為傳輸呈蒸氣形式之液體至真空室中，故發展輸油系統以控制油進料速率及因此是油蒸發作用。此係顯示於圖1與4中，且更詳細地示於圖2與3中。使用圖2與3中所示之閥型態，使油曝露至真空，以致能夠變成除氣。此係以下述方式達成，首先將室30(圖1)抽空，然後打開閥V1與V2，及關閉閥V4，其中閥V3係被設定在所要之計量速率下。使此室安定化，並使油除氣，直到所有殘留氣體均被沸騰離開為止。油排放經過輸油針，係經由使液體上方及在針狀物處具有相等壓力而被防止。藉由改變閥型態，以致使閥V1關閉及閥V2、V3及V4打開，使空氣被引進油上方之空間中。閥V3為一種流量計量閥，其係經調整以控制壓力，以在油上方加諸所要之壓力，其係藉真空計141度量。一旦達到所要之壓力時，即將閥V2關閉。此外，油進料速率係藉由適當選擇錶計及針狀物溫度，以進行控制。針狀物溫度藉由所連接之水溫控制銅套筒作調整。

如圖2中所示，蒸發器係包含多個鋁隔板，其係藉兩個自耦變壓器控制之卡匣型電阻加熱器進行加熱。用以調節輸油針之銅套筒，係被置於加熱器入口中。此入口係位於加熱器背後區域，並充填聚矽氧橡膠套筒插入物，以防止加熱器與銅套筒間之熱交換。但是，針狀物之尖端係與受熱之入口呈直接接觸，以允許油之恒定且均勻之汽化。個別成形之鋁隔板，係提供多重間距，因此被汽化之油係在在蒸氣被均勻地排放經過槽縫進入真空室之前，於加熱器之全寬度上被導引向上及向下數次，如圖1中所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (32)

陰極點源係藉一種最大輸出為20安培之脈動式DC電源供給動力，如在美國專利5,464,667(Kohler等人)中所述者。Airco Temescal CL-2A電源，包含一個滲漏型電源變壓器，其係供應AC動力至全波電橋整流器，以產生輸出，其係為變壓器輸出電壓之絕對值，意即正弦波之負絕對值係在零伏特下開始，並進行至約5000伏特斷路之尖峰負值。在100歐姆之全然電阻負載下，此電源會上升至-200伏特電壓，且電流被限制在500 mA下。在使用電弧電漿作為負載下，電源之輸出電壓會爬升至該裝置之擊穿電壓，然後電壓會立即降至此電弧穩定狀態電壓，且電流被限制於500 mA。因此，所採用之滲漏變壓器，係以類似電阻鎮流器在一典型輝光放電系統中之方式，用以限制電流經過負載或電漿。更明確言之，當電源輸出電壓(在 T_0 開始)之循環進展經過120 Hz波形(在零輸出伏特下開始)時，電壓係隨著時間增加至顯著地高於電弧穩定狀態電壓之負電壓值。此時，擊穿電壓發生在電漿噴射中，建立電弧，且電源輸出降至約-100伏特之電弧穩定狀態電壓，及電源變壓器之飽和電流，對CL-2A電源係為約500 mA。當時間進展經過此循環時，電源電壓降至低於電弧電壓且電弧消失。電源輸出電壓持續下降，在 $T_0 + 1/120$ 秒時達到零伏特，且此程序再一次起動。此整個循環之時期係為1/120秒，或AC線輸入電壓對此電源之頻率之兩倍。1安培電源與20安培電源之操作是相同的，惟限制電流個別為1安培與20安培。

電源之正極係連接至陽極導線。射頻偏壓電極係被冷卻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

至 5°C 並連接至 RF 偏壓電源 (例如 PLASMALOC 3, 得自 ENI 電力系統公司, Rochester, NY)。整個真空室係以電方式接地。當泵抽此室時, 在油槽中之壓力係與室壓相同。此油 (二甲基矽氧烷, 50 厘史黏度, 3780 分子量, 可以商標名稱 "DC200" 得自 Dow Corning) 在室抽空期間除氣。約 15 分鐘之除氣時間後, 將空氣引進油槽頂部, 直到獲得 325 Pa 之壓力為止。將 22 規格之輸油針保持在 20°C 下, 造成油進料速率為 0.36 毫升 / 分鐘。將油蒸發器加熱至約 370°C。將一百五十 sccm 氬引進點源陰極中, 並產生安定電漿, 及維持在 -100 伏特與 15 安培下。室壓係在 0.13-0.26 Pa 之間。在膜片速度約 3 米 / 分鐘下, 藉由改變偏壓功率, 進行一系列實驗, 如圖 6 中所示。

如圖 6 中所示, 電漿聚合聚矽氧塗層之障壁性質, 係隨著增加之偏壓與瓦特數而被改良。所有塗層之接觸角經度量為約 95° (水)。未經塗覆 PET 薄膜之接觸角為 75°C。此相同油之其他試樣係在偏壓瓦特數為 400 瓦特及速度為 6 米 / 分鐘下製備。經由使膜片方向逆轉五次, 獲得十一層塗層 (試樣 A)。當以被放置在 PET 薄膜上之同時塗覆矽晶片之階層表面光度儀法度量時, 此塗層厚度為約 3800 X。以此十一層塗層試樣為基準, 估計單層塗層係為約 690 X。藉元素分析用之 Rutherford 逆散射, 分析塗層試樣。此項分析在原子百分比上產生: C, 30%, Si, 30%, 及 O, 40%。對於具有式 $-(\text{Si}(\text{CH}_3\text{O}_m)\text{O})_n-$ 之單甲基聚矽氧烷而言, 在原子百分比上之理論收率係為: C, 28.6%, Si, 28.6% 及 O, 42.8%。此項數據

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

與光譜，及其吸收峰位置，係列示於下表6中，其指出試樣A具有類似單聚甲基矽氧烷之組成。

下表2顯示未經塗覆之PET薄膜，及在PET薄膜上於偏壓瓦特數為400瓦特下所製成之一層與十一層塗層之Taber磨損試驗結果。濁度百分比愈低，則耐磨性愈大。因此，噴射電漿聚矽氧塗層之耐磨性，係隨著塗層厚度上之增加而增加。

表 2

TABER (% 濁度)

循環數	PET	1 層 (690 埃)	11 層 (3800 埃)
0	0	0	0
20	8.5	5.5	2
40	12	8.5	4
60	15	10.5	6.5
80	17	13	8
100	18	14	12

此十一層塗層(3800埃)於矽晶圓上之硬度為8.14 GPa。如下表3中所示，係將聚矽氧塗層之硬度，與未經塗覆之矽晶片、一種得自VWR科學公司之玻璃顯微鏡載玻片(目錄編號48300-C25)及按比較實例A中所述進行沉積之習用單甲基矽氧烷硬塗層之硬度，進行比較。

五、發明說明 (35)

表 3

試樣	塗層厚度	穿透深度	硬度 [GPa]
11層塗層	3800	1730	8.14
習用單甲基矽 氧烷硬塗層	5000-10,000 左右	4927	1.33
載玻片		2970	2.96
矽晶圓		1440	11.96

此項數據顯示聚矽氧塗層係顯著地比玻璃顯微鏡載玻片堅硬，但比矽晶圓柔軟。

在 50 與 400 瓦特偏壓功率下製成之單層聚矽氧塗層，及在 400 瓦特偏壓功率下製成之十一層聚矽氧塗層，係經評估其對 PET 基材薄膜之黏著力。九十度剝離強度度量係以 KRATON 系膠帶 (封箱膠帶 #351，可市購得自 3M 公司, St Paul, MN) 進行。剝離強度值為約 2.6 公斤 / 公分。脫層係經由黏著劑之內聚力破壞而發生。因此，聚矽氧塗層 / PET 結合，係超過所度量之剝離強度值。

比較實例 A

已發現以習用方式製成之單甲基矽氧烷之組成，係類似噴射電漿聚合聚矽氧之組成。但是，在將習用單甲基矽氧烷塗層之性質與某些噴射電漿聚合聚矽氧塗層之性質比較時，發現顯著差異。

單甲基矽氧烷 (試樣 E) 係藉下述程序製備：將 15 毫升三甲氧基甲基矽烷 ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CH}_3\text{Si}$) 添加至 85 毫升水中，pH 值藉冰醋酸調整至 4，並將混合物攪拌約 5 分鐘直到溶液變成透明為止。將三分之一溶液置於 100°C 烘箱中 12 小時。獲得無色殘留物並將其使用於數項分析：密度值在 1.14-1.31 克 / 公分

五、發明說明 (36)

之間；IR光譜與噴射電漿聚合聚矽氧幾乎相同。WAXS確認寬廣尖峰在8.7 Å處。氫係藉燃燒分析測定，其產生4.2重量% H。矽係藉重量分析及JCP分析測定，其產生40.4重量% Si。由於具有式 $-(\text{Si}(\text{CH}_3\text{O}_m)\text{O})_n-$ 之單甲基聚矽氧之理論值為4.47重量% H與41.9重量% Si，故此試樣顯示係為單甲基聚矽氧。

將其餘經水解之三甲氧基甲基矽烷溶液，藉由添加數滴1N KOH溶液，調整至pH值為8-9，並將其使用於塗層之製備。

於矽晶圓上之塗層：將聚矽氧晶圓浸沒在3N KOH溶液中約一分鐘，以蒸餾水沖洗及在已水解之三甲氧基甲基矽烷溶液中浸塗10秒。將晶圓置於烘箱中，並於100°C下加熱12小時。此塗層於厚度上不均勻，且根據干涉色，其範圍從約100 Å至數微米。塗層硬度為約1.33 GPA。

於PET薄膜上之塗層：使PET薄膜(陰極)(0.074毫米)經空氣電暈處理，並在已水解之三甲氧基甲基矽烷溶液中浸塗10秒。將薄膜試樣懸掛於烘箱中，並在100°C下加熱12小時。獲得連續塗層。當以薄膜厚度計(Sony Magnescale公司，數字型指示器U12A)度量時，其厚度在1-2微米之間。此塗層未具有氣體擴散障壁性質。經塗覆與未經塗覆PET薄膜之水蒸汽透氣性數值，係為相同且大約8克/(平方米·天)(以Permatran W-6透氣率測試器度量，其係由Modem Controls公司(Minneapolis, Minnesota)製造)。

下表4摘錄習用單甲基矽氧烷與典型噴射電漿聚合聚矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

氧性質之比較。

表 4

	試樣 A	試樣 E
	噴射電漿聚合之二 甲基矽氧烷	習用單甲基矽氧烷
FTIR	光譜顯示與關於二 甲基矽氧烷先質之 吸收峰相同，惟在 關於甲基與 Si-O-Si 吸收峰之吸收強度 上有所改變。	光譜顯示與關於二 甲基矽氧烷先質之 吸收峰相同，惟在 關於甲基與 Si-O-Si 吸收峰之吸收強度 上有所改變。
實驗元素分析	C = 30 原子 % Si = 30 原子 % O = 40 原子 %	C = 28.6 原子 % Si = 28.6 原子 % O = 42.8 原子 %
理論元素分析	H = 4.47 重量 % Si = 41.9 重量 %	H = 4.2 重量 % Si = 40.4 重量 %
密度 [克 / 立方公分]	1.601 - 1.702	1.14 - 1.31
硬度 [GPA]	8.14	1.33
水蒸汽透過率 [克 / 平方米 · 天]	0.01	8
WAXS	寬廣尖峰在 7 Å	寬廣尖峰在 8.7 Å

實例 2

將富含碳之塗層沉積在 30 公分寬及 1.4×10^{-3} 公分厚之錄影帶級聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜上，其中具有低於約 1 % SiO_2 滑劑 (OX-50，得自德國 Degussa)，其已經電暈處理，經被包覆在具有防潮特性之包裝薄膜 (由 3M 公司 (St. Paul, MN) 製造) 中，以供儲存及處理。此實驗類似美國專利 5,464,667 (Kohler 等人) 之實例 3，其係併於本文供參考，惟空心陰極槽縫係被上述實例 1 中之空心陰極點源 (意即點源陰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

極)取代。點源陰極之發展，係簡化此陰極系統，及免除空心陰極槽縫系統之數種組件，包括氬電漿隔室，以及氬電漿電源與乙炔隔室。

點源陰極係放置在距離偏壓冷卻輥約17.5公分處。在真空系統被抽空至約1毫托(0.13 Pa)後，將35 sccm 氬與1000 sccm 乙炔一起引進點源陰極中。自陰極孔口產生及維持安定電漿，並以圓錐體形狀朝向沉積區域擴張。DC脈動式電源係設定在15安培及-75至-95伏特下。射頻偏壓電極係被偏壓至-300伏特。功率消耗為320-400瓦特。膜片速度為約15米/分鐘。壓力在2.3 Pa與3.0 Pa之間改變。此實驗係進行約3-4小時，於此段期間內，在塗層之障壁性質上未經歷顯著改變。水蒸汽透過率在約1克/(平方米·天)下保持恒定，當與未經塗覆試樣比較時，後者具有水蒸汽透過率約30克/(平方米·天)。安定電漿之延長時期(意即，約3-4小時)係為點源陰極之一項重要優點。在未使用圓形磁石下，小孔口在數分鐘內變得被碳阻塞。

實例3

使聚矽氧塗層沉積在15公分寬及 2.54×10^{-3} 公分厚薄膜上，其可以商標名稱"KAPTON"薄膜得自DuPont de Nemours (Wilmington, DE)，100H型。除了增加輸油系統(上述)之外，此沉積系統之所有其他組件，均與美國專利5,464,667(Kohler等人)之實例1中所述者相同；但是，此沉積系統之配置係經修改。此空心陰極槽縫系統係距離冷卻輥9公分。自射頻偏壓電極中央畫出一個假想水平面至陰極，陰極槽縫係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

低於該平面約 1.6 公分。陽極導線距離陰極槽縫約 4 公分，並低於該假想平面約 6 公分。將一塊 Pyrex 玻璃板 (20 公分寬，5 公分長，0.3 公分厚) 放置在平行且低於該假想平面約 0.6 公分處，從陰極箱前方朝向射頻偏壓電極延伸，並在玻璃板與冷卻輥前方之間保留約 4 公分。將油蒸發器置於玻璃板上。蒸發器槽縫係高於玻璃板約 1.2 公分，且距離冷卻輥約 4 公分。將另一塊玻璃板向上以 45° 角放置，在玻璃板之間留下約 1.5 公分槽縫間隙。此種配置允許油蒸氣在與偏壓冷卻輥接觸之薄膜基材上凝結與聚合。避免油蒸氣在射頻偏壓電極上方之隨後凝結達高程度。空心陰極槽縫為約 15 公分寬，且石墨板具有約 0.6 公分之間隙。射頻偏壓電極為 5 公分直徑，18 公分長，經冷卻至 5°C 。接地箱，意即陽極，為約 20 公分寬，且包括 0.1 毫米直徑鎢絲。所有電源，包括陽極，均連接至一個共同地線。在將真空室抽空至壓力約 0.13 Pa 後，將 100 sccm 氬引進氬電漿室中，意即空心陰極槽縫系統之第一個隔室。使電漿維持約 -450 伏特，及在脈動式 DC 電流為 0.5 安培下，使用 Airco Temescal CL-2A 型電源 (最大輸出為 0.5 安培)。空心陰極槽縫係藉由得自 Hippotronics 之 25 千瓦非脈動過濾式 DC 電源供給動力，以加強在前方隔室中點火之氬電漿。在約 -100 伏特下，電流為 8000 mA。使具有黏度為 50 厘史 (cts) 且分子量為 3780 之 Dow Corning DC200 聚矽氧油，根據實例 1 中所述之程序汽化。將約 50 公分如上述之 Kapton 薄膜，以回路形式，在射頻偏壓電極及膜片驅動系統之兩個捲筒上輸送。沉積時間係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (40)

決定於膜片速度、回路轉動數及薄膜與冷卻輥之接觸區域。接觸區域之長度為3.3公分。此薄膜係順應矽船形物與鍍晶體，以個別地藉由橢圓對稱法與FTIR光譜學，度量所沉積聚矽氧之特殊性質。在沉積參數上之變異，特別是偏壓功率，會造成塗層性質上之顯著不同，如表5中所示。表5顯示未形成偏壓試樣A與形成偏壓試樣B之性質上之差異。

表 5

試樣	試樣 A	試樣 B
偏壓瓦特數	0	250
偏壓	0	-1400
沉積時間	0.96 秒	1.54 秒
沉積速率	0.34 公分 / 秒	0.2 公分 / 秒
透濕度	55 克 / 平方米 · 天	2.5 克 / 平方米 · 天
ESCA 原子百分比 (O/C/Si)	29.6/48.4/22.0	29.9/48.8/21.2
折射率	1.327	1.464
厚度	3595 X	1252 X

試樣B與DC200聚矽氧油之IR光譜，顯示結構改變，此係由於偏壓噴射電漿聚合之結果所造成。吸收峰之位置與強度，係列示於下表6中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (41)

表 6

試樣	波數 (公分 ⁻¹)	指定結構	吸收強度	吸收強度比 (1260/1019)
聚矽氧油	1019	Si-O 拉伸	0.397	0.980
	1091	Si-O 拉伸	0.326	
	1260	CH ₃ 擺動模式	0.389	
B	1020	Si-O 拉伸	0.670	0.578
	1261	CH ₃ 擺動模式	0.387	
	2151	Si-H 拉伸	0.011	

以吸收強度比為基礎，偏壓噴射電漿聚合作用會使塗層之甲基濃度降低約40%，並引進一些Si-H鍵結。缺少C-H與C-H₂部份之吸收峰，係暗示矽原子與甲基間之譜帶分裂，及所形成聚矽氧基團之隨後聚合。正如由ESCA結果所顯示者，氧似乎被涉及在此聚合反應中，最可能造成Si-O-Si交聯鍵結。在與具有Si：C：O比例為24.95：50.66：24.39之習用聚矽氧聚合體之原子百分比之比例比較下，試樣B之氧濃度係顯著較高。

實例 4

此沉積系統、噴射電漿條件及基材，均與實例3中所述者相同，惟"KAPTON"薄膜係環繞冷卻輥包覆。約25%表面係曝露至電漿，而其餘則被尼龍覆蓋層覆蓋，產生約2毫米之間隙。尼龍覆蓋層係與在實例1中使用者相同，用於裸露冷卻輥之保護。DC200聚矽氧蒸氣係經噴射電漿聚合至薄膜上，歷時約15分鐘，同時射頻偏壓電極係在約10 rpm下旋轉，並在約25瓦特與-450伏特下形成偏壓(試樣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

A，其係根據本發明之方法製成)。在第二個實驗中，係將偏壓功率增加至約250瓦特及約-1200伏特(試樣B，其係根據本發明之方法製成)。將塗層刮離薄膜並以粉末形式收集。第三個試樣係收集自被放置在接近冷卻輥之玻璃板。此試樣被認為是未形成偏壓之噴射電漿聚合聚矽氧塗層之典型代表(試樣C，其係根據本發明之方法製成)。於下表7中之數據，係比較不同塗層之碳與氫分析。表7亦包括DC200聚矽氧油(試樣D，起始物質)、習用單甲基矽氧烷(試樣E，其係使用比較實例A中所述之習用方法製成)之分析，及所有試樣之密度值。

表 7

試樣	重量 % C	重量 % H	H : C 原子比例	密度 (克 / 立方 公分)	吸收峰強度 (WAXS) 前...後	
A	16.53	4.96	3.6	1.601-1.702		
B	15.40	4.43	3.4	1.601-1.702		7.2
C	30.31	7.84	3.1	<1.140		7.2
D	33.47	8.34	3.0	0.96 (得自文獻)	7.2	
E				1.14-1.31		8.7

當DC200聚矽氧油(試樣D)經噴射電漿聚合而未偏壓(試樣C)時，於碳與氫濃度上發生較少改變。對偏壓試樣(試樣A與B)則顯見碳與氫濃度上之顯著降低。C : H原子比大於三，其証實FTIR光譜學結果，意即甲基之喪失及Si-H鍵結之形成。

藉廣角x-射線散射(WAXS)檢視試樣A、B、C、D及E，

五、發明說明 (43)

以達確認結晶性存在之目的。使用 Philips 垂直繞射計，銅 K_{α} 輻射及散射輻射之成比例檢測器記錄，以收集數據。藉所有物質產生在 $7.2X$ 之譜之干涉峰，且其為所發現之唯一結構特徵。藉此油所產生干涉最大值之位置，於聚合時並未改變位置。這表示存在於此油中之結構特徵，於進行聚合後，係保持其近似排列。所發現之吸收峰足夠寬廣，以致此等物質不被認為具有結晶性，而是具有本身在 $7X$ 長度尺度上重複之結構特徵。經常作為障壁塗層使用之非晶質碳與非晶質二氧化矽，會在頗為較高角度處產生吸收峰，通常是在 20 與 30 度 ($2Q$) 之間，其係相應於 $4.5-3X$ 之譜之距離。此等數據顯示經聚合之物質，係與非晶質碳及矽石材料顯著不同。不同結構特徵係得自試樣 E，其顯示寬廣吸收峰在 8.7 埃。

實例 5

石蠟糊為一種脂族烴油，使用實例 3 中所述之系統配置，將其沉積在實例 3 中所述之基材上。除輸油之外，此程序亦相同。於油槽中，在 1300 Pa 之壓力下，將液體引進在 280°C 下加熱之蒸發器中。輸油針計與溫度係個別為 22°C 與 20°C 。薄膜之四次循環轉動係在 123 秒內施行，而造成沉積時間為 3.5 秒。於噴射電漿聚合期間之壓力，大部份時間係停留在低於 0.26 Pa 下。塗層之水蒸汽透過率為約 $40\text{ 克} / (\text{平方米} \cdot \text{天})$ 。此數值係低於未經塗覆薄膜之透水率 ($>55\text{ 克} / (\text{平方米} \cdot \text{天})$)，且因此顯示烴聚合體之障壁性質。此塗層及最初石蠟糊之光譜，顯示較少結構改變。其相應之吸收

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

強度比，係在10%與20%之間改變。

實例 6-8

此沉積程序係類似實例3中所述者，惟使用乙炔 / 氫混合物作為噴射電漿進料氣體，並將呈玻璃板形式之分隔物安裝在乙炔 / 氫進料氣體與聚矽氧蒸氣兩種來源之間。此系列實例係說明多層塗層之形成，及顯示諸性質依分隔物位置所致之改變。

實例 6

此裝置配置，包括空心陰極槽縫系統、接地箱及射頻偏壓電極，係類似實例3中所述。輸油系統包括注射器泵，鐵弗龍管件(約1毫米直徑)，經連接至注射器且導入真空中，25規格之微型注射器針頭，經連接至鐵弗龍管件，並插入如實例1中所述之蒸發器中。將DC200聚矽氧油(50 cts, Dow Corning 公司)在約0.05-0.5毫升 / 分鐘下餵入在約350°C下加熱之蒸發器中。應強調的是，由於在此輸油系統發展之早期階段之缺點，故可用於蒸發與沉積之正確油量，不能從注射器泵裝置所顯示之流率評估。使用PET薄膜(1.27×10^{-3} 公分厚與15公分寬)作為基材，並自第一個捲筒連續退繞，及重繞在第二個捲筒上，於膜片速度3米 / 分鐘下進行。分隔物係儘可能接近冷卻輥，約0.3公分。使用DC脈動式電源，在0.5安培及-475伏特下，使氫電漿維持在50 sccm流率下。空心陰極槽縫係藉由得自Hippotronics之25 kW過濾式DC電源供給動力。在200 sccm乙炔流率下，電漿係維持在約8安培及約-100伏特下。使射頻偏壓電極冷卻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (45)

至約 10°C ，並在約-100伏特下形成偏壓。獲得約 $1350\text{ \AA}$ 厚之塗層。於PET薄膜上之塗層，具有靜摩擦係數為0.15，及水蒸汽透氣率值為約2.5克/(平方米·天)。經塗覆鍺晶體(置於PET薄膜上)之FTIR光譜，主要顯示聚矽氧油DC200特徵之吸收帶。在以甲苯沖洗後，聚矽氧塗層係完全被移除，此為未曾發生二甲基矽油聚合反應之強烈証據。

實例 7

此實例顯示分隔物位置對於二甲基聚矽氧聚合反應之重要性與敏感性。使用與實例6中所述者相同之條件，惟擴大分隔物與薄膜基材間之間隙至約0.9公分。FTIR光譜係與實例6相同。但是，在以甲苯徹底沖洗後，約75%塗層被移除。這是電漿碳與二甲基聚矽氧蒸氣增加交互作用造成部份聚合之二甲基聚矽氧之指標。

已發現經部份聚合之聚矽氧塗層，係為優越潤滑塗層。表6摘錄在Soxhlet萃取(約16小時，在甲苯中)之前與之後，於 1.27×10^{-3} 公分塗覆之"KAPTON"薄膜上所獲得之靜摩擦係數值。不同厚度係藉由在約1-18米/分鐘之間改變膜片速度而獲得。厚度係估計自經塗覆聚矽氧晶圓上之干涉色。表8顯示靜摩擦係數值，其表示極端薄塗層之高度潤滑性，及塗層構造，其含有經高度聚合之聚矽氧部份(基質)與較少經聚合或未經聚合之聚矽氧油。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

五、發明說明 (46)

表 8

厚度(Å)	300	250	150	75	40
JP 經聚合之聚矽氧油	0.06	0.06	0.10	0.09	0.10
JP 經聚合之聚矽氧油， 於 Soxhlet 萃取後	0.04	0.06	0.11	0.13	0.14

實例 8

此實例係確認足夠分隔物間距對於完全聚合之重要性。條件係與實例 7 相同，惟在分隔物與基材之間有較大距離(約 1.5 公分)。FRIR 光譜極類似前一實例。但是，與實例 6 及 7 對照，以甲苯沖洗不會少許地降低 FTIR 吸收峰之強度。因此，在分隔物與基材間增加距離，會造成噴射電漿碳與二甲基聚矽氧蒸氣間之足夠交互作用，以保證一種對基材具有優越黏著性之經充分聚合之交聯二甲基聚矽氧結構。在 PET 薄膜上之塗層，具有靜摩擦係數為 0.23 及水蒸汽透過率值為約 1.5 克 / (平方米 · 天)。塗層在聚矽氧晶圓上之深度剖面形態，係藉俄歇電子能譜法進行。此能譜顯示兩個不同層：一個鄰近基材之碳層，及一個聚矽氧層，其具有小界面區域在碳層與聚矽氧層之間，如圖 7 中所示。

實例 6-8 多層塗層之黏著力，係藉 90° 剝離強度測試評估，並摘錄於表 9 中。在所有情況中，脫層係發生在塗層與黏膠帶間之界面。特定言之，以實例 8 試樣所獲得之高剝離強度值，顯示經充分聚合之二甲基聚矽氧層對碳層之黏著力，以及碳層對 PET 薄膜基材之黏著力，係為至少 5.5 N/dm 或較大。聚矽氧塗層之高黏著力及固有低表面能值，指示其可使用於離型塗層及其他低表面能塗層。

五、發明說明 (47)

表 9

	剝離強度 (N/dm) :
實例 6 未經聚合之 DC200 油	2.3
實例 7 經部份聚合之 DC200 油	2.7
實例 8 經充分聚合之 DC200 油	5.8
PET 薄膜基材 (對照物)	5.6

實例 9

聚全氟基醚 (Fomblin) 為另一種油，其係經聚合而未含有習用可聚合官能基。獲得具有優越潤滑性質之多層塗層。裝置配置與處理條件係類似在實例 7 中者。使用實驗蒸發之 Co/Ni 薄膜，在 PET 基材 (3M 磁性記錄薄膜) 與 2.5×10^{-3} 公分 "KAPTON" 薄膜上，作為基材。射頻偏壓電極係在 -300 伏特下形成偏壓。此塗層之 FTIR 光譜，顯示 Fomblin 典型之吸收峰，但是，在將經塗覆之鍍晶體於 FC77 中洗滌時，約 75% Fomblin 被洗除。此塗層提供一種獨特多層構造，其中經部份聚合之聚全氟基醚頂塗層係充作潤滑劑，而噴射電漿碳基底則作為基材之保護性與底塗層。表 10 顯示靜摩擦係數值與在 FC77 中，以 Soxhlet 萃取 (16 小時) 前後之塗層厚度之依存關係。比較上而言，Sony Hi 8 ME CO/Ni 膠帶具有靜摩擦係數值在 0.26-0.32 之間。

表 10

厚度 (Å)	150	100	75	50	35	25
JP 經聚合之聚全氟基醚	0.18	0.20	0.20	0.22	0.24	0.28
JP 經聚合之聚全氟基醚 ，於 Soxhlet 萃取後	0.21	0.23	0.24	0.25	0.26	0.33

五、發明說明 (48)

實例 10

藉由利用兩種進料來源之程序，製備均勻塗層。此方法提供獲得新穎塗層性質之方式。裝置配置與處理條件係類似實例 3 中所述者。空心陰極槽縫與蒸發器槽縫係平行放置，且接近射頻偏壓電極（低於 7 公分）。省略分隔物。使用得自 DuPont 100H 型之 2.5×10^{-3} 公分厚及 15 公分寬 "KAPTON" 薄膜，作為薄膜基材，其係以回路形式環繞兩個膜片驅動之捲筒，及射頻偏壓電極輸送，以提供多次沉積通過。"KAPTON" 薄膜亦順應矽晶圓。在主要真空室已被抽空至約 1 毫托壓力後，將 100 sccm 氬引進氬電漿室中，意即空心陰極槽縫系統之第一個隔室。電漿係維持在約 -475 伏特下，且脈動式 DC 電流為約 500 mA。在 150 sccm 流率下，將乙炔引進混合室中，意即空心陰極槽縫系統之第二個隔室。此空心陰極槽縫係以第二個脈動式 DC 電源供給動力。電漿電流在約 -100 伏特下為 1 安培。使射頻偏壓電極冷卻至約 5-10°C。偏壓為 -1500 伏特。經由微注射器泵，使用 0.05-0.5 毫升 / 分鐘之進料，將二甲基聚矽氧油引進油蒸發器中。使用 25 規格之注射器針頭。於 20 次通過後，完成此項操作。此塗層為約 2800 Å 厚，並顯示優越水蒸汽障壁值為 0.17 克 / (平方米 · 天)。接觸角與靜摩擦係數個別為 99° 與 0.22。俄歇深度剖面形態顯示在整個塗層中具有均勻組成，包括碳、矽及氧。

本發明已參考各種特定及較佳具體實施例與技術加以描述。但應明瞭的是，許多變異與修正可於仍然保持在本發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (49)

明之精神與範圍下施行。所有專利、專利申請案及刊物，均併於本文供參考，猶如其個別被併入一般。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：沉積塗層之噴射電漿方法及裝置，及其塗層)

本發明係提供一種在基材上形成有機塗層之方法。此方法包括：提供基材置於真空中；提供至少一種被汽化之有機物質，其包含來自至少一種來源之至少一種成份，其中該被汽化之有機物質能夠在低於約130 Pa之真空中凝結；自不為該被汽化之有機物質來源之至少一種來源提供電漿；引導該被汽化之有機物質與電漿朝向基材；及造成該被汽化之有機物質於電漿存在下，在基材上凝結與聚合，以形成有機塗層。

英文發明摘要(發明之名稱：JET PLASMA PROCESS AND APPARATUS FOR DEPOSITION OF COATINGS AND THE COATINGS THEREOF)

The present invention provides a method for the formation of an organic coating on a substrate. The method includes: providing a substrate in a vacuum; providing at least one vaporized organic material comprising at least one component from at least one source, wherein the vaporized organic material is capable of condensing in a vacuum of less than about 130 Pa; providing a plasma from at least one source other than the source of the vaporized organic material; directing the vaporized organic material and the plasma toward the substrate; and causing the vaporized organic material to condense and polymerize on the substrate in the presence of the plasma to form an organic coating.

六、申請專利範圍

1. 一種在基材上形成有機塗層之方法，其包括：

提供基材置於真空中；

提供至少一種被汽化之有機物質，其包含來自至少一種來源之至少一種成份，其中該被汽化之有機物質能夠在低於約130 Pa之真空中凝結；

自不為該被汽化之有機物質來源之至少一種來源提供電漿；

引導該被汽化之有機物質與電漿朝向基材；及

造成該被汽化之有機物質於電漿存在下，在基材上凝結與聚合，以形成有機塗層。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中基材係緊密接近射頻偏壓電極，以致使基材曝露至射頻偏壓。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中電漿係製自惰性氣體。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中電漿係製自載氣與進料氣體，其中進料氣體係選自包括飽和與不飽和烴類、含氮烴類、含氧烴類、含鹵素烴類及含矽烴類。
5. 一種在基材上之有機塗層，其可藉以下方式製備：

提供基材置於真空中；

提供至少一種被汽化之有機物質，其包含來自至少一種來源之至少一種成份，其中該被汽化之有機物質能夠在低於約130 Pa之真空中凝結；

自不為該被汽化之有機物質來源之至少一種來源提供電漿；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

引導該被汽化之有機物質與電漿朝向基材；

造成電漿與該被汽化之有機物質交互作用，及形成反應性有機物種；及

使基材與反應性有機物種接觸，以形成有機塗層。

6. 一種在基材上之非鑽石狀有機塗層，其包含一種有機物質，此物質包含至少一種主要成份，其中該塗層具有之密度，係大於該有機物質主要成份在塗覆前密度之至少約50%。
7. 根據申請專利範圍第5或6項之有機塗層，其中塗層為聚矽氧塗層或經聚合之礦油。
8. 一種用以在基材上形成塗層之噴射電漿裝置，其包括：

用以產生電漿之陰極系統；

相對於該陰極系統置放之陽極系統，以致使電漿係被導引，從陰極系統通過陽極系統，並朝向欲被塗覆之基材；及

用以提供被汽化有機物質之輸油系統，相對於該陰極系統置放，以致使被汽化之有機物質，在與基材接觸之前或接觸時，與電漿交互作用。

9. 根據申請專利範圍第8項之噴射電漿裝置，其中空心陰極系統為一種空心陰極槽縫系統，包含兩個彼此平行排列之電極，或為一種空心陰極槽縫系統，包含第一個隔室，於其中具有空心陰極管件，第二個隔室，經連接至該第一個隔室，及第三個隔室，經連接至該第二個隔室，於其中具有兩個平行板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

10. 一種空心陰極系統，其包括：

具有出口端之圓柱體；

圍繞該圓柱體出口端之磁石；及

具有前緣之管件，其中管件係置放於圓柱體內部並凹陷，以致使管件之前緣係在磁石中心線之平面上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

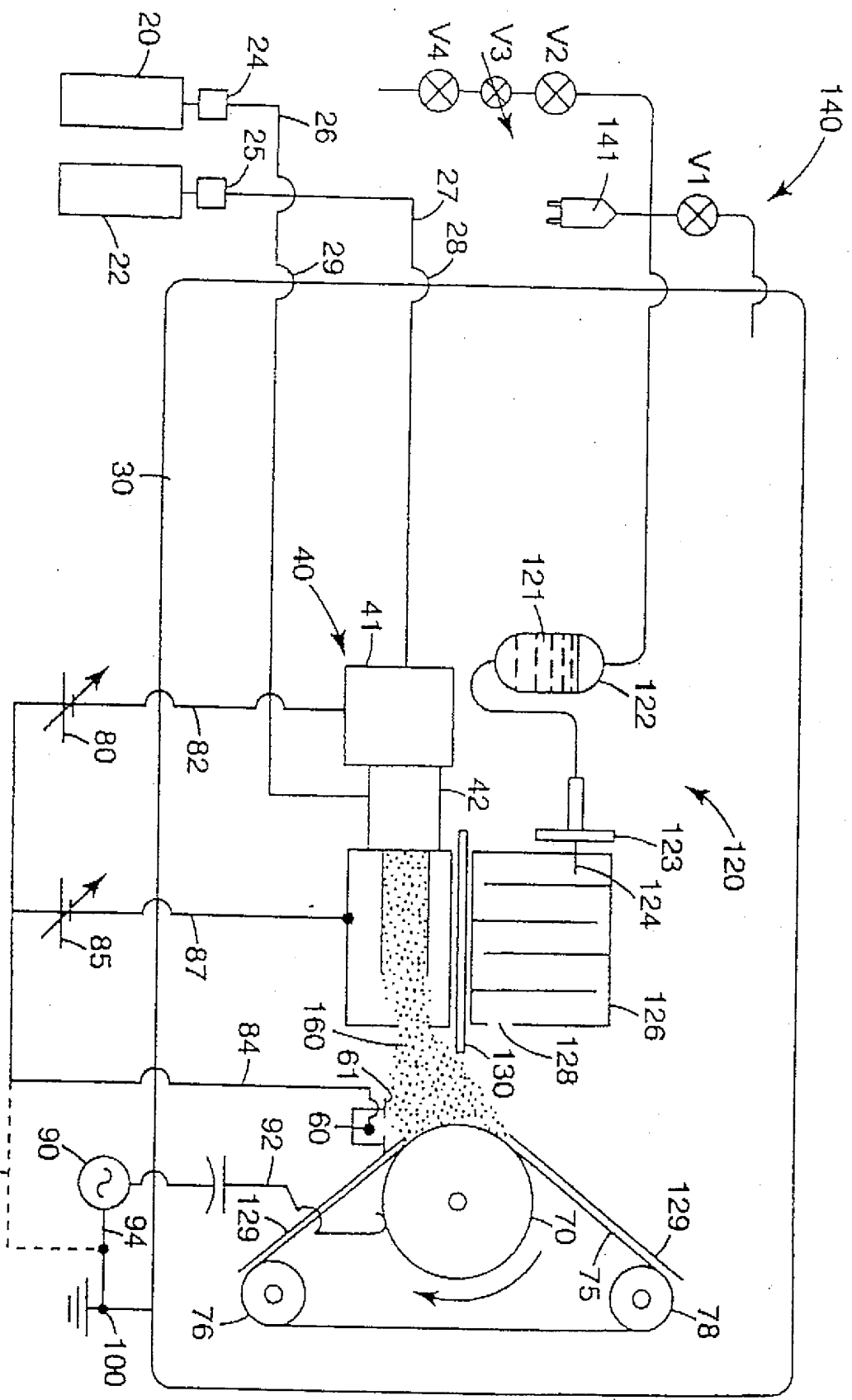


圖 1

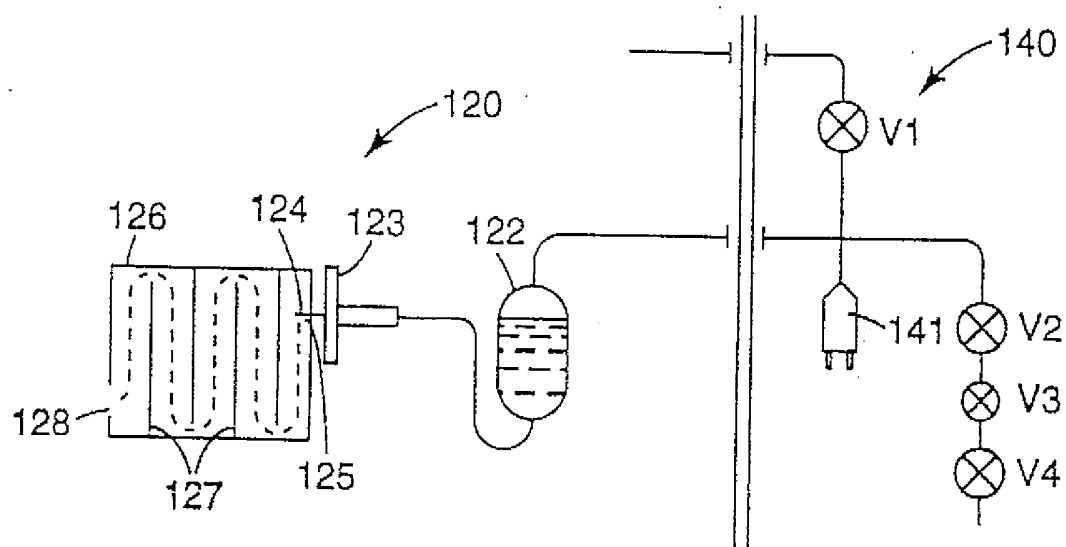


圖 2

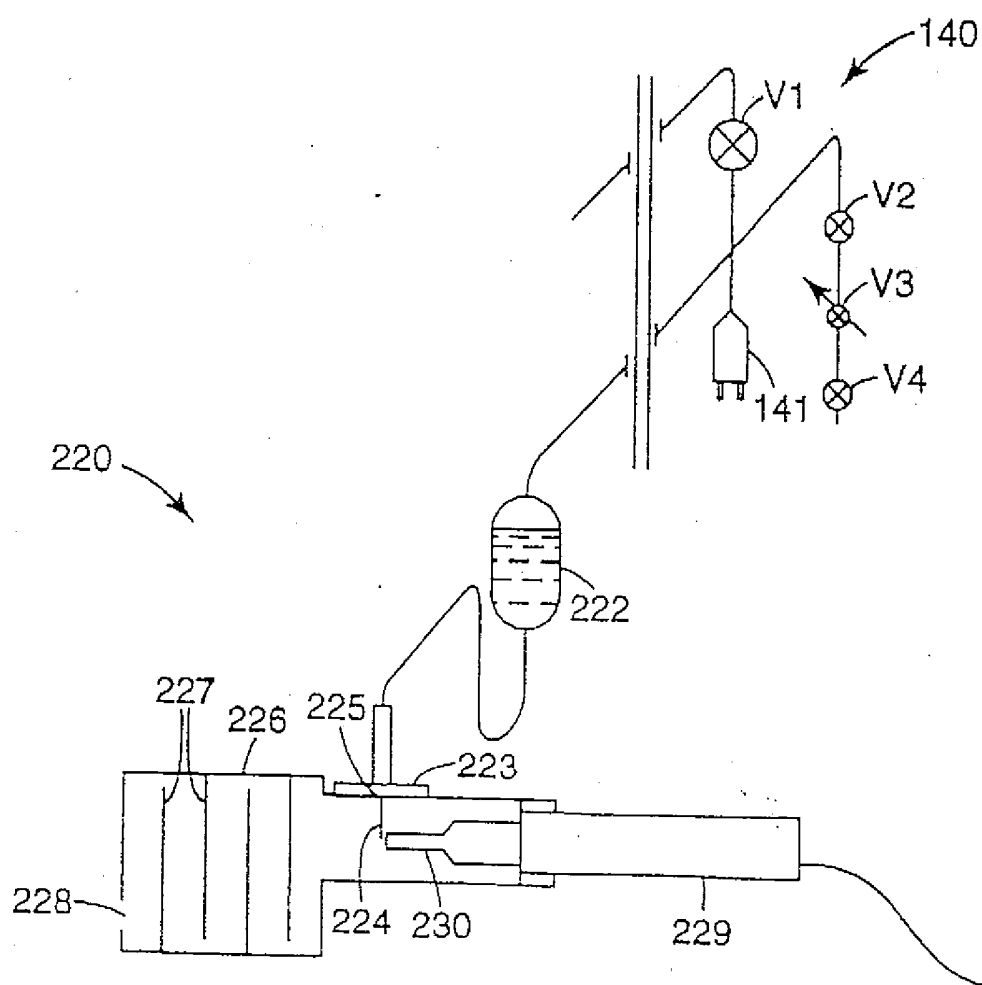


圖 3

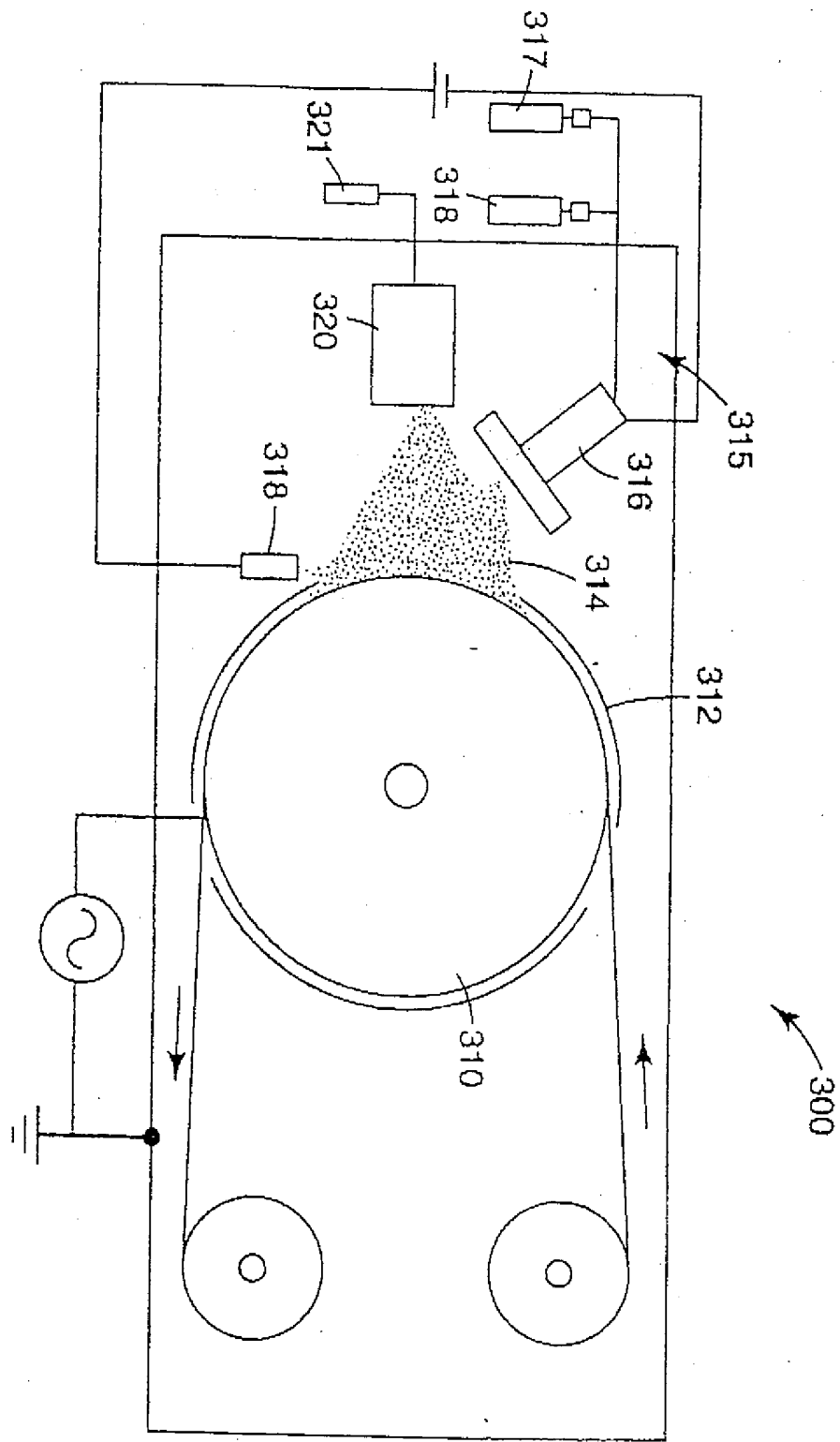


圖 4

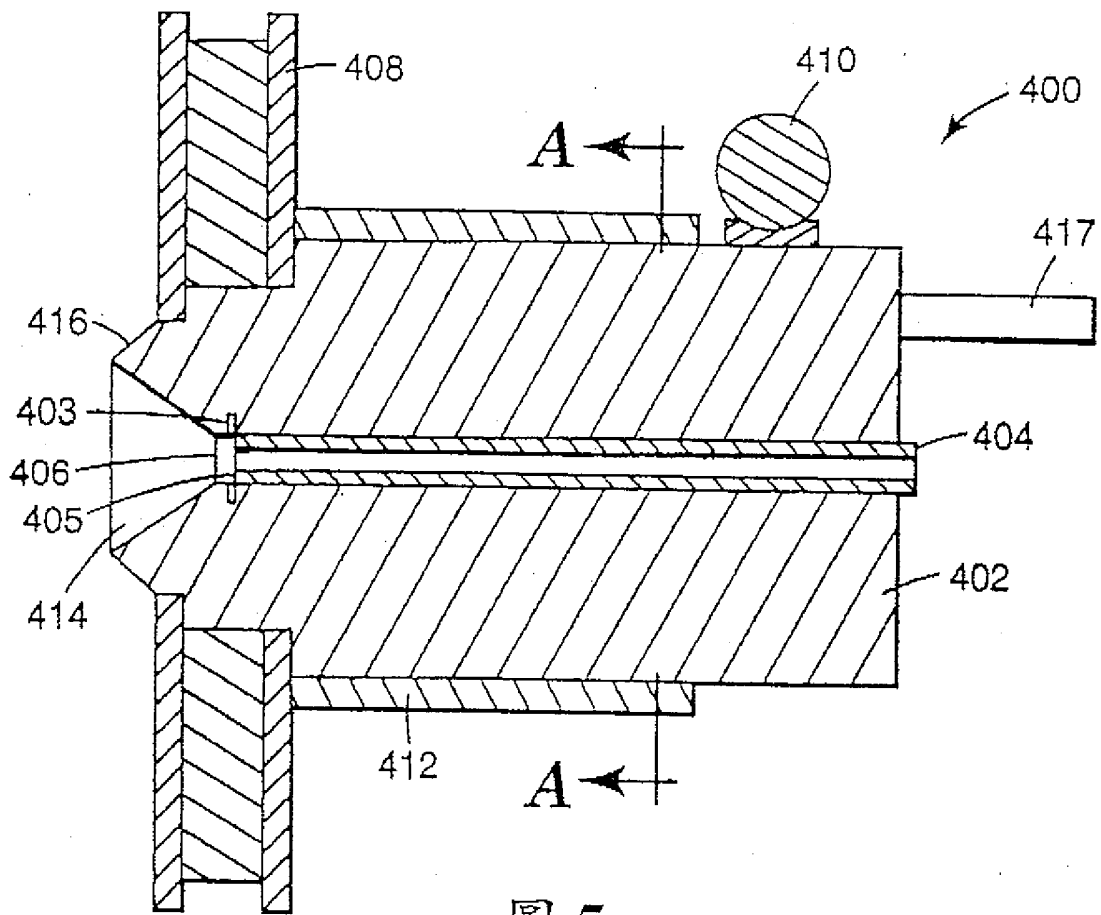


圖 5

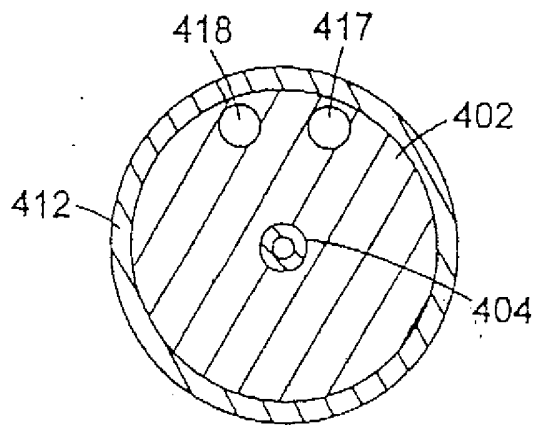


圖 5a

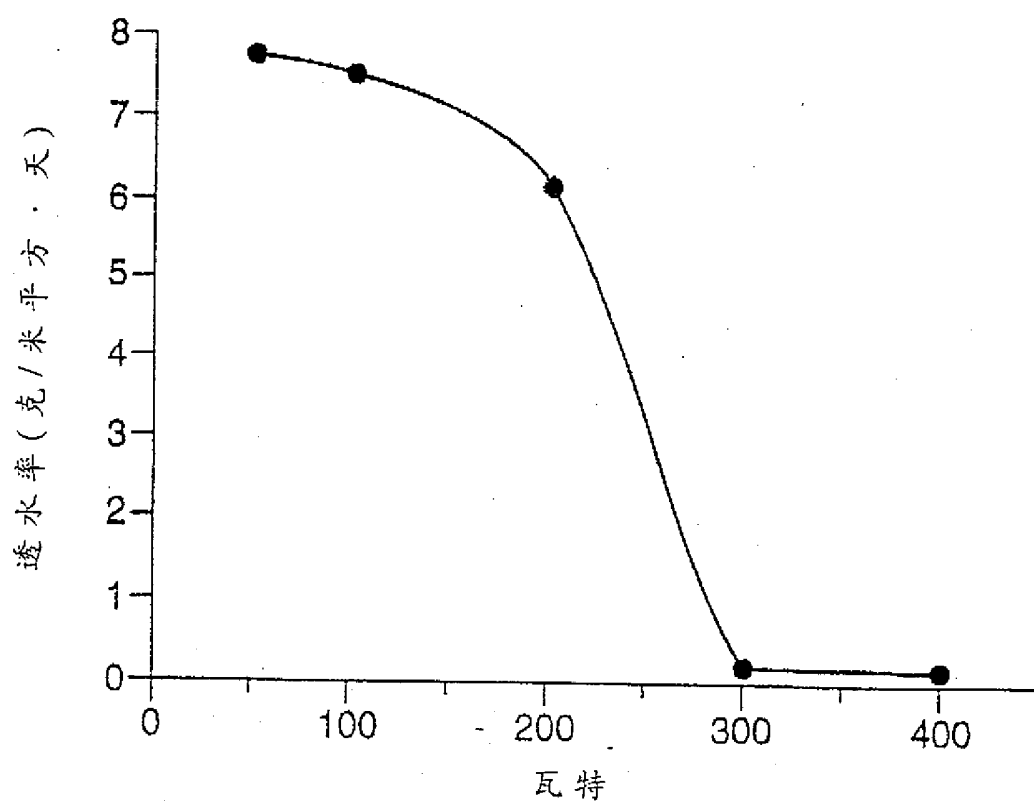


圖 6

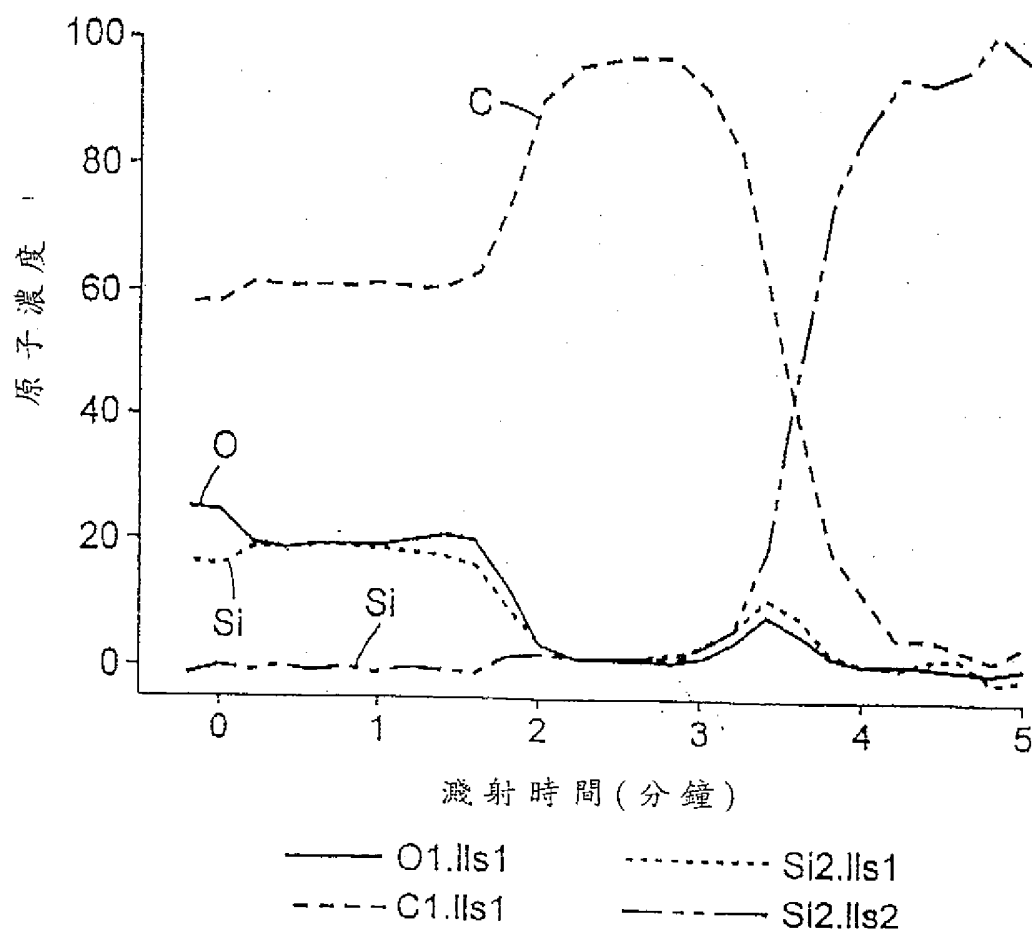


圖 7