公告本

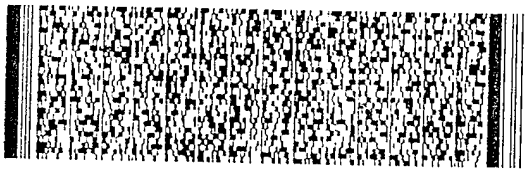
380158

申請日期：87.11.4	案號：87118315
類別：	

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書 380158

一、發明名稱	中文	無機磷上之似鑽石碳塗層
	英文	DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS ON INORGANIC PHOSPHORS
二、發明人	姓名（中文）	1.摩希思 梅卡拉 大衛 2.迪 里恩 強森
	姓名（英文）	1.MOSES MEKALA DAVID 2.DEE LYNN JOHNSON
	國籍	1.印度 2.美國
	住、居所	1.美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 2.美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1.美商孟尼蘇泰礦務及製造公司
	姓名（名稱）（英文）	1.MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY
	國籍	1.美國
	住、居所（事務所）	1.美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心
	代表人姓名（中文）	1.泰瑞.K.夸烈
	代表人姓名（英文）	1.TERRYL K. QUALEY



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1997/11/26	08/978,716	有

有關微生物已寄存於　　寄存日期　　寄存號碼

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係有關無機磷。尤其，本發明係有關具似鑽石碳塗層之無機磷及有關製造該等似鑽石碳塗覆之無機磷之方法。

背景技術

磷顆粒係用於各種用途，如平版顯示器及染色，陽極射線管、及熒光發光定位器。藉磷顆粒放出之發光或光可藉施加熱(熱激發光)、光(光激發光)、熱能放射(如X射線或電子束)或電場(電激發光)而刺激。

電激發光性無機磷尤具商業重要性。其用於電激發光燈，其又可用於如手環、鐘及通訊裝置中。發光亮度及此等無機磷亮度之維持為使磷顆粒特徵化之兩個重要標準。無機磷接受降解使其喪失亮度且因此縮短生命期。發光亮度一般表示為磷激發時放出光之量。當發表亮度(亦稱發光度)時，亦須發表磷激發之條件。此係由於該值視包含施加電場之電壓及頻率及磷經歷之溫度等數種因素而異。維持度表示操作時無機磷喪失亮度之速率。水蒸汽亦為對維持性具不良影響之最重要因素之一。溼氣或高溼度之影響於本文亦稱為溼度加速衰退。

保護無機磷並減慢溼度加速衰退速率之方法為以無機塗層如氧化物塗層包封。此種塗層一般為透明以避免無機磷放出之光喪失且包括氧化物如氧化矽、氧化鈦、氧化鋁及其混合物。該等塗層係於流體化床中藉化學蒸鍍法沉積在磷顆粒上。USP 5,156,885；5,418,062及5,439,705

(Budd)描述包封之電發光無機磷，其呈現高的初發光亮度以及對溼度加速衰退具抗性。

發明揭示

雖然本技藝中已發展塗覆之磷顆粒，但仍需改良無機磷之生命期及發光亮度，尤其是在溼度環境中。先前並未證明在磷顆粒上沉積似鑽石碳塗層可達此目的。

本發明一目的為無機磷顆粒，其中似鑽石碳塗層係在表面至少部份上。

較佳具體例中，無機磷顆粒又包括在顆粒表面與似鑽石碳塗層間之一或多種有機或無機物質之透明層。

本發明另一目的為一種在無機磷顆粒上塗覆似鑽石碳之方法，包括：

提供複數個無機磷顆粒；

在複數個無機磷顆粒附近自含反應性物種之含碳源形成電漿；

使複數個顆粒曝露至電漿中之反應性物種中；

因而在無機磷顆粒至少部份表面上沉積似鑽石碳。

較佳方法中，能量係電容耦合成電漿。

最佳方法中，存在於電容耦合系統中之條件又包括離子罩。

本文中"似鑽石碳"表示含有約50至90原子%碳及約10至50原子%氫之非晶形薄膜或塗層，克原子密度為每立方公分約0.20至約0.28克原子之間，及包括約50至約90%四方鍵。

五、發明說明 (3)

本文中"非晶形"意指不具X-射線繞射峰之隨機排列之非結晶材料。

如本文所述，本發明具有數個優點。本發明人發現在無機磷上，尤其是在氧化物塗覆之無機磷上塗佈似鑽石碳可賦與高的最初發光亮度及對溼度加速衰退有意外高之抗性。似鑽石碳塗層由於對基材同時提供化學及機械保護作用，因此較佳。DLC塗覆之磷顆粒由於在高溫及溼度下可抗降解作用因此有用。以DLC塗覆之無機磷顆粒製得電發光燈比(僅)以氧化物塗覆之磷顆粒製得之類似燈，在更長時間內維持更高程度之亮度或發光度。比較後顯示DLC塗覆之無機磷在時間對半生期方面比(僅)氧化物塗覆之無機磷顆粒改良6倍。

所揭示之方法，尤其是較佳方法提供更快速且有效地在無機磷顆粒上沉積密度填充之似鑽石碳之方法。

本發明其他優點將可由下列說明、圖式、實例及附錄之申請專利範圍而更顯而易知。

圖式簡單說明

圖1為本發明塗覆方法具體例之說明圖。

圖2為本發明塗覆方法第二具體例之說明圖。

圖3為本發明塗覆方法第三具體例之說明圖。

圖4為本發明塗覆方法第四具體例之說明圖。

圖5為本發明塗覆方法第五具體例之說明圖。

圖6為對本發明之DLC塗覆之氧化物塗覆之磷及對氧化物塗覆之無機磷之時間依存性發光衰退之說明圖。

五、發明說明 (4)

詳細說明

本發明中，DLC塗層係沉積在無機磷顆粒至少部份表面上。較好DLC塗層係沉積在無機磷顆粒實質全部表面上。更佳具體例中，無機磷顆粒以透明有機或無機層塗覆，且DLC層實質上覆蓋該透明層。最好，DLC塗層為均勻。均勻塗層為具有均勻厚度及組成且不含主要缺陷如不連續者。均勻塗層比不均勻塗層產生更佳之溼度抗性。DLC塗層厚度較好自約1至1000毫微米。DLC塗層實質上對可見光為透明者。

無機磷顆粒預先以無機塗層塗覆，如增加對溼氣衰退抗性之氧化物及氮化物。但由於該等無機塗層之高表面能，其為親水性且因此受液體水溼潤，促進溼度加速衰退。另一方面，DLC塗層為高度疏水性且提供溼氣滲透之優越障壁性。

無機磷顆粒亦以鑽石薄膜塗覆。雖然可預期鑽石與DLC特性及結構性質相似，但事實上並非如此。由於特定材料中碳原子排列而有明顯差異。碳塗層實質上含有兩種碳-碳鍵：三方石墨鍵(sp^2)及四方鑽石鍵(sp^3)。鑽石實際上全由四方鍵所構成。DLC約有50至90%四方鍵所構成及石墨實際上全由三方鍵所構成。鍵之種類及數量係由紅外線(IR)及核磁共振光譜(NMR)所測定。

碳鍵結之結晶性及性質決定塗層之物理及化學性質。由X-射線繞射測定，鑽石為結晶而DLC為非結晶非晶形材料。鑽石實質上為純碳而DLC可含有實質量之氫(自10至50

原子%)。原子百分比以燃燒分析測定。

在周圍壓力下，任何物質中，鑽石具有最大之填充(或克原子)密度(GAD)。其GAD為0.28克原子/西西。似鑽石碳之GAD範圍自約0.20至0.28克原子/西西。相反地，石墨之GAD為0.18克原子/西西。DLC之高填充密度使其對液體或氣態物質之擴散具極佳抗性。克原子密度係由測量物質重量及厚度計算而得。"克原子"表示物質以克表示之原子重。

DLC塗層為似鑽石，因為除了前述與鑽石類似之物理性質以外，其具有鑽石所需之許多性能，如極硬(1000至2000公斤/毫米^2)，高電阻(10^9至10^{13}歐姆-公分)、低摩擦係數(0.1)及在廣範圍波長具光學透明度(在400至800毫微米範圍之消光係數小於0.1)。

然而，鑽石塗層具有某些性質，其在許多應用中使其較不利於DLC塗層。鑽石塗層具有紋理結構，如電子顯微鏡所測定。紋理界面為化學侵襲及包覆磷顆粒降解之途徑。非晶形DLC塗層不具有紋理結構，如電子顯微鏡所測定者。

鑽石及DLC亦具有不同之光吸收特性，例如，鑽石由於光學帶間隙為5.56eV且可充分傳遞於紫外光區域因此在藍光範圍具有固有之基本吸收。另一方面，由於碳-碳雙鍵鍵結而含有少量不飽和鍵之DLC，其使得在電磁光譜藍光區域中具有光學吸收帶。無機磷顆粒在電磁光譜藍光區域中具有主要光放射。有人預期來自結晶鑽石塗層之可見光

吸收可忽略，由於其高光學帶間隙之故。另一方面，有人又預期DLC光學吸收會干擾來自無機磷顆粒之光放射。但儘管鑽石晶格之優異光傳遞特性，鑽石塗層之多晶結構引起光自紋理界面散射而降低無機磷顆粒之光度。意外地，本發明人發現非晶形DLC塗層具有優異之光傳遞，而不管其藍光之吸收。此外，本發明發現DLC之可見光傳遞可藉由在沉積製程期間將矽及氧原子併入非晶形似鑽石碳網絡中而進一步改良。此對鑽石薄膜為不可能，因額外成分將破壞其晶格結構。

DLC塗層之各種添加劑可用以改變及增進DN塗層賦與無機磷顆粒之性質。該等添加劑可包括氮、氧、氟或矽之一或多種。例如可進一步增進障壁性質。降低塗層之表面能認為可因增加塗層疏水性而增強該等性質。亦期望增強DLC塗層之無機磷顆粒分散於通常與顆粒不相溶混之基質中之能力。一般此添加劑量達DLC塗層之約30原子%。

添加氟尤有用於增強DLC塗層之障壁及表面性質，包含分散性。氟來源包含如四氟化碳(CF_4)、六氟化硫(SF_6)、C_2F_6、C_3F_8及C_4F_{10}等化合物。

DL塗層中添加矽及氧可改良塗層之光學透明度及熱安定性。添加氮可用以增強對氧化反應之抗性並增加導電性。氧源包含氧氣(O_2)、水蒸汽、乙醇及過氧化氫。矽源較好包含矽烷如SiH_4、Si_2H_6及六甲基二矽氧烷。氮源包含氮氣(N_2)、氨(NH_3)及肼(N_2H_6)。

添加劑可併入似鑽石基質中或黏附至表面原子層。若添

加劑係併入似鑽石基質中，則其可引起密度及/或結構混亂，但所得物質實質上為具似鑽石碳特性(化學惰性、硬度、障壁性質等)之密度填充網絡。若添加劑濃度大於50原子%(相對於碳濃度)，則會影響密度且將喪失似鑽石碳網絡之有益性質。若添加劑黏附至表面原子層，則其將僅改變表面結構及性質。仍保存似鑽石網絡之鬆度性質。

適用於本發明之無機磷顆粒包含以各種金屬硫化物、氧化物、氮化物及氟化物為主之熒光、燐光、電發光及熱發光無機磷。該等無機磷包含例如硫化鋅、氧化鋅、硫化鍶、氮化銦鎵、氮化鋁鎵、氮化鎵等、無機磷顆粒普遍含有其他物質如摻雜物(如溴、氯、錳、銅、銀、鋅、鈰等)、有色濃縮劑、活化劑或可在磷晶格中改良或引發缺陷之物質。顆粒大小可自約5至約20微米，但可使用較大尺寸之顆粒並研磨成較小粒徑。

用於本發明之較佳無機磷顆粒為電發光無機磷顆粒。該等無機磷一般包含硫化鋅(ZnS)、硫化銅(CuS)及硫化鎘(CdS)之一或多種化合物，其中CuS或CdS係在ZnS結晶結構中之固體溶液或以第二相或區域存在於ZnS顆粒結構中。

較好，本發明之無機磷顆粒以有機或無機材料之透明層預先塗覆。此層為充分透明以使來自無機磷顆粒之光傳遞。施加此層可改變如表面能、化學抗性、黏著特性等性質。有用之有機層包含例如一或多種聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚矽氧烷、聚偏氯乙烯等。可用之無機層包含包括金屬陽離子及氧之氧化物層。該等氧化物包含選自氧化

鈦、氧化鈦/氧化矽、氧化矽、氧化鋁、氧化錫、氧化鋯之化合物及其混合物及如富鋁紅柱石($3Al_2O_3.2SiO_2$)之化合物氧化物。較好無機磷顆粒之至少部份表面以透明層塗覆。更好，透明層實質上覆蓋無機磷顆粒表面。透明層厚度範圍自約0.1至約3.0微米，及較好自約0.1至約0.5微米。

透明層可經由化學蒸鍍法由氣相前驅物沉積，使得前驅物反應而在無機磷顆粒表面上形成透明層。以金屬氧化物包覆無機磷顆粒之方法述於例如USP 5,439,405 (Budd)中。

適宜之氧化物塗覆之無機磷顆粒係由托百達PA之Osram Sylvania及催達AZ之Durel公司製造。

目前有在無機磷顆粒上沉積無機塗層及鑽石膜之方法，但該等方法不適用於在無機磷顆粒上沉積DLC。例如USP 5,439,705 (Budd)描述化學蒸鍍法以在磷顆粒上沉積氧化物塗層。日本特開昭4-304290 (1992)描述使用微波電漿製程以連續製程沉積鑽石薄膜至磷顆粒表面上。

氧化物塗層之化學蒸鍍法(CVD)必要條件不包含電漿，其為沉積DLC所需者。化學蒸鍍技術亦未形成離子物種，其為沉積DLC所必要者。再者，CVD為產生平衡相之平衡製程。DLC為非平衡製程。

鑽石薄膜沉積所需之條件對磷顆粒不利。鑽石膜沉積製程使用1.33至13.3 Pa之壓力及90-900℃之溫度(較好700-800℃)。沉積鑽石所需之此高溫可使無機磷顆粒降

解。再者，鑽石沉積需要原子氫流以形成結晶結構。沉積期間之此巨大原子氫流可鈍化磷顆粒並耗盡硫表面。又，氫在膜生長表面重組時產生大量熱，引起顆粒熱降解。

此外，用於鑽石薄膜沉積之製程實質上不同於且不適用於沉積DLC塗層。製造鑽石膜之製程中，原子氫存在於氣相中。在製造鑽石之電漿中之原子氫將蝕刻DLC而非沉積成薄膜。相反地，DLC形成製程期間，氣相中實質上不存在有原子氫，雖然DLC膜本身含有氫。DLC膜中存在有鍵結之氫促使形成四方鍵，引起DLC原子填充密度增加。再者，鑽石反應器組態不會形成離子罩，其為沉積DLC塗層較佳，如本文將述及者。在DLC沉積較佳方法中發生之形成離子罩及離子轟擊不會產生或增強鑽石塗層。

本發明方法中，藉電漿沉積法自含碳氣體在無機磷顆粒上沉積似鑽石碳(DLC)塗層。沉積在減壓(相對於大氣壓)及在控制之環境中進行。藉施加電場至含碳氣體上而在反應室中產生富含碳之電漿。欲塗覆之顆粒保持在反應器內之容器中並在鄰近於電漿下攪動。電漿內之物種反應在顆粒表面上形成共價鍵，而在顆粒表面產生DLC。較佳方法中，使用平行板反應器。此種反應器通常具有平行至接地電極之加電力電極，其可使能量電容耦合至電漿中。使用射頻電源又可引致在電極周圍形成離子罩。顆粒保持在離子罩內時，在顆粒上產生更快沉積之更密實填充之DLC塗層。

本發明製程期間塗覆複數個顆粒。"複數個"表示多於一

個顆粒，一般此製程期間同時塗覆至少數千個顆粒。欲塗覆之量視反應室大小及組態以及所需之攪動裝置而定。

無機磷顆粒保持在可排空室中之容器內。較好，為了使整個顆粒表面曝露至電漿之反應性物種中，顆粒在反應室中攪動。攪動顆粒之可用方法包含搖動、搖擺或旋轉含有顆粒之容器，攪拌顆粒或使顆粒懸浮於流體化床中。亦可使用可變化之磁場攪動顆粒。

攪動顆粒之適宜容器包含搖擺盤或配置有適宜多孔材料如石英或玻璃熔料之反應室，經由該多孔材料可使氣體流動使顆粒攪動。在塗覆沉積期間可使用一種以上之攪動方法；重要特徵為實質上各顆粒整個表面須曝露至電漿之塗覆流中且顆粒與反應前驅物充分混合。操作本發明中攪動顆粒之較佳方法包含搖擺盤、流體化床及噴流床。

某些例中，含有顆粒之容器可為排空室，如對流體化或噴流床排列而言。因此容器可表示為反應器或反應室。室予以排空以移除空氣及任何雜質。使惰性氣體(如氬)進入室中以改變壓力及/或助於顆粒流體化。

方便使用流體化床攪動顆粒；此例中，顆粒留置在多孔材料上，氣體(如惰性氣體例如氬及/或反應性氣體可流經該材料並使顆粒流體化。典型上，當顆粒流體化時，其可上升至電漿區並發生沉積。例如圖3所示者。類似排列可用於"噴流"床，但此時顆粒未與電漿一致。噴流床為流體化床之一種，其需要比穩定態流體化床低之氣體速度。噴流床中，形成氣體包並升至表面時，以噴流方式定期地進

行攪動及流體化，類似於剛要開始沸騰之液體般。此與穩定狀態於流體化床中產生之連續攪動及流體化相反，類似於完全沸騰之流體。顆粒在電漿附近使得反應性物種自電漿擴散出而發生沉積。噴流床方法示於例如圖4。

顆粒置於室中並排空後，含碳及較好氣體(如含烴)之物質進入室中。施用電場後，形成電漿。在DLC沉積之壓力及溫度下(一般0.13至130 Pa(本文所有壓力均為錶壓)及少於50℃)，含碳物質將呈氣態。電漿表示含電子、離子、中性分子、游離基及其他激發態原子及分子)之物質之部份離子化之氣態或流體態物質。含物種之電漿自各種激發釋放至較低或基態時，自電漿中放出可見光及其他輻射。

在反應室內，在顆粒附近形成電漿。電漿反應器中，"附近"意指主要電漿區與無機磷顆粒間之距離足夠短以使得可藉電漿中擴散反應性物種至顆粒上而發生沉積。反應室尺寸及反應壓力會影響擴散距離。例如當電漿沉積系統中壓力在約1.3 Pa至約130 Pa範圍及反應器尺寸約10.2公分內徑及61公分高時，擴散距離約5至20公分範圍。此種組態說明於例如圖4。或者，"附近"表示其中氧化物塗覆之顆粒與電漿區一致之反應區。此排列說明於例如圖3及5。

烴為形成電漿之特佳氣體，如包含乙炔、甲烷、丁二烯、苯、甲基環戊二烯、戊二烯、苯乙烯、萘及奠。亦可使用該等烴之混合物。較好使用具低離子化能如10eV或更

低之氣體供有效沉積DLC。

雖然可使用各種電源形成電漿，如直流電(DC)、微波(MW)、脈衝DC及脈衝DW，但較好藉由對含碳物質施加高頻電場而形成電漿。以射頻(RF)電力較佳。在RF產生之電漿中，能量經由電子激發耦合至電漿。對本發明而言，使用RF電源以供應0.001至100 MHz範圍之頻率。RF電源可為RF產生器如13.56 MHz振盪器。

熟悉本技藝者將可了解多種反應器組態可用以完成在平面基材上電漿沉積DLC。本發明人發現該等反應組態可修正供於顆粒上沉積DLC。可用於DLC沉積之兩種反應器為：電感耦合電漿反應器，典型上在圓筒反應器上捲繞有電磁線圈；及電容耦合電漿反應器，其中在反應室中置有平行電極。與在平面基材及顆粒上沉積DLC之間之機制差異之預期相反，本發明人發現電容耦合之平行板反應器可產生優異之沉積結果，其他組態亦可行。

在電感耦合反應器中，可排空室典型上為圓筒反應室。電磁線圈圍繞反應室。電源連接至電磁線圈上。較好使用RF電源並提供0.001至100 MHz範圍之頻率。施加電力後，在電磁線圈區域中之反應室內形成電漿。由攜帶RF電流之電磁線圈產生之磁場賦與電漿能量。此模式中，亦即電感耦合中，所得電漿密度易變高且可對無機磷顆粒導致熱損害。

對平面基材而言，由於電容耦合可產生增加之離子轟擊，引致密實化，亦即DLC塗層之密實填充，因而較佳。

雖然DLC沉積可未使用離子轟擊而達成，但離子轟擊對產生密實填充之DLC塗層為較佳。電容耦合最好使用連接RF電壓至加電力電極並使另一電極接地之平行板反應器組態而完成，而且電漿作為電極間之電荷載體。最好方法使用"不對稱"平行板反應器，其中接地電極表面積為加電力電極之2至4倍且包括接地反應室。(加電力電極在不對稱反應器中未必為較好電極，但此組態一般較佳)。

基於在平面基材上進行DLC沉積之物理目的，平行板反應器系統不預期可對顆粒良好操作。對平面基材而言，藉使用不對稱組態並將基材與加電力電極(比接地電極具更小表面積)直接接觸而達成密實似鑽石碳薄膜之沉積。由於加電力電極與基材間之電容耦合而使基材可作為電極。此描述於M.M. David等人之似鑽石碳膜之電漿沉積及蝕刻，AIChE期刊，第37卷第3期第367頁(1991)。已發現當基材自加電力電極移開時，所德塗層未密實且花費較多時間沉積。相信基材自加電力電極移開時，其移離電容耦合效應之範圍並喪失其作為電極之能力。在顆粒床中顆粒之非常性質如其非平面幾何性，其鬆散填充之組態及在流體化床中形成及消失之空隙預期在加電力電極與複數個顆粒間不會與顆粒床產生電容耦合。有人預期加電力電極與顆粒間之電連續會喪失。

意外地，當平行板電容耦合系統(類似於前述平面基材所述者)與流體化顆粒床使用時具有效益。即使個別顆粒未與加電力電極持續接觸，仍可達到高沉積速率。相信由

加電力電極之電荷經由顆粒級聯，因而使來自電極之電荷賦與至個別顆粒上。

電容耦合亦可藉由在電感耦合系統中增加接地母線而完成。接地母線可捲繞在反應室周圍以在反應室中維持軸向電場，產生電漿之電容耦合。此排列示於圖5，但以此組態達成之任何離子轟擊非常少，此方法之DLC沉積變慢。

如前所述，DLC沉積之較佳組態為平行板反應器，其中一電極與複數個顆粒相鄰及較小尺寸之另一電極與第一個電極平行地置於反應室中。更佳方法為其中一電極(一般為RF加電力電極)之表面積比另一電極(一般為接地電極)小2至4倍。此組態之變化為使用反應室作為接地電極。此排列示於例如圖1及2。反應室一般為圓筒但亦可為任何形狀。無關接地電極之組態，自電源供應至加電力電極之RF能源係電容耦合至電漿中，因平行板組態之故。

使用RF能源之平行板反應器中，施加之頻率須在0.001至100 MHz範圍內，且較好為13.56 MHz之頻率或其整數倍。RF電源可經由作為與由傳遞線及電漿負荷之電力供應之阻礙匹配之網絡連接至加電力電極(一般為50歐姆以有效耦合RF電力)。因此此表示為匹配網絡。

熟悉本技藝者均了解RF加電力之平行板反應器產生主要電漿區及離子罩。含碳氣體進入反應室並對加電力電極施加RF電力時，建立可見顏色(顏色視氣體而定)電漿雲。此離子罩具有比主要電漿區低之電子密度。此使其輝光少於主要電漿區並呈現較暗顏色。若電極表面積差異增加，則

較小電極達到較大離子罩及較大電極達到較小離子罩。於典型不對稱系統中，較大電極周圍之離子罩可忽略。此離子罩引起明顯量之離子轟擊。離子罩中之電場自主要電漿區中引起正電荷離子以在其通過離子罩時加速並獲得能量。該等離子接著轟擊位於離子罩內之負電荷無機磷顆粒。此轟擊引起沉積在顆粒上之碳密實化並在磷顆粒上形成密實填充之似鑽石碳塗層。此亦增加沉積速率。形成離子罩之說明可見於Brian Chapman之輝光放電製程，153 (John Wiley & Sons，紐約，1980)。

此離子罩產生相對於電漿為負的加電力電極自給偏壓。此負偏壓典型上在100至2000伏特間。雖然可接受之頻率範圍可高至足以在加電力電極上形成大的負直流電(DC)自給偏壓，但須不高至足以在所得電漿中產生靜止波，其對DLC塗層之沉積較不足。

由於DLC塗層之沉積速率及密實化係藉離子罩內發生之離子轟擊最大化，因此操作維持顆粒實質上在離子罩內並增加離子轟擊之條件將對沉積最適化。例如使用反應室中電極表面積比例達4：1及/或降低壓力之不對稱反應器組態將增加離子罩大小及使用噴流床或擺動盤(而非流體化床)將使攪動顆粒容積最小並使其實質上保持在離子罩內。又，增加通過離子罩之電壓亦可增加離子轟擊。

添加劑源一般可在DLC沉積期間或之後，以蒸汽態導入塗覆室中。添加劑源可以本身鑽入反應室中，尤其是為固體或液體添加劑源時，可捕捉於載體氣體中。添加劑可在

DLC沉積期間或之後饋入，視所需效果而定。若在DLC沉積期間加入，則添加劑將併入似鑽石基質中並改變DLC網絡之鬆度性質。若在DLC沉積後添加，則添加劑將黏附於表面原子層內，僅改變表面結構及性質。例如含氟化合物一般在含烴氣體流停止後導入塗覆室中。因此，含氟電漿轟擊DLC塗層一段足以在DLC塗層中之氟及碳間形成共價鍵之時間。

圖式進一步詳細說明本發明製備DLC塗覆之無機磷顆粒之方法。

圖1說明製造DLC塗覆之無機磷顆粒之方法及裝置。塗覆系統1包括由RF施加電力之平面電極及接地反應室。無機磷顆粒置於擺動盤上以在NLC電漿沉積期間攪動顆粒。RF產生之電漿之電容耦合在該盤周圍形成離子罩。在通過離子罩間建立足以引起塗層密實化之電場，一般大於20伏特。此電場之存在產生離子轟擊並因此使DLC塗層更大密實化，其係與不具電容耦合之系統相較。

複數個顆粒6置於作為加電力電極4之鋁盤上。其他適宜之導電材料可用於此電極且包含，例如，不銹鋼、銅、石墨、鎳、黃銅等。較佳之電極材料為鋁，因其易製造、低飛濺產量及低成本。電極4藉氣擺動器、超音波擺動器或電機械擺動器予以擺動，如得自伊利諾州芝加哥McMaster-Carr Supply公司者，如零件編號5802K11(未示出)。較好電極4置於可排空鋁室2中，其藉兩個串聯連接之抽真空泵泵出：根塊鼓風機15，其為得自Leyhold

Hareus, Export, PA，型號WSU501之一種泵，背襯有機械真空泵16，如得自Leyhold Hareus, Export, PA之型號D-60，其產生排出液流17。鋁亦為較佳之室材料，因其具低飛濺產量之故，其意指由於室表面發生之DLC塗層污染極小，但亦可使用其他適宜材料如石墨或不銹鋼。

閘閥14用以分離室2及泵，同時使室2排空至大氣中或至適宜洗滌塔(未示出)中。所需之製程氣體經由不銹鋼入口管25由其個別貯存槽(對含碳氣體為20及對其他氣體為22)供應至真空室2中。隔氣閥23控制氣體流。氣體流速藉質量流動控制器21控制。氣體8藉突出之鋁板10(亦稱為蓮蓬頭)(其具有直徑約750微米之孔且每平方公分約2至4個孔)均勻分佈至室2中。蓮蓬頭可由其他材料構成，一般為可機械加工材料，如銅及不銹鋼。

將顆粒載入作為電極4之鋁盤後，關閉室2並排空至基本壓力低於0.65 Pa。室之排空作用係移除可導致DLC塗層污染之氧之任何其他物種。所需氣體(如含烴氣體)以所需流速(視反應器大小及反應器中顆粒量而定)導入室2中。此流速須足以建立進行電漿沉積之適宜壓力，一般為0.13 Pa至130 Pa。對內徑約55公分及高約20公分之反應器而言，流速一般為每分鐘50至500標準立方公分(sccm)之間。

氣流穩定時，藉活化電力供應源11燃燒室。產生電漿並持續供應電力供給源11(在0.001至100 MHz頻率操作之RF產生器)。為了獲得有效電力耦合(亦即其中反射電力為入

射電力之小部份），電漿荷重之阻礙藉匹配網絡12（包括兩種可變電容器及電感器，得自Kresson NJ之RF動力產品公司型號稱AMN 3000）匹配至動力供應源11。此種網絡描述見於Brian Chapman之輝光放電製程，153（John Wiley & Sons，紐約1980）。在整個室2形成電漿區域5。電漿區域具兩區：主要電漿區及離子罩。離子罩（未示出）圍在加電力電極4周圍且為高電場區域。氣搖擺器連接至加電力電極盤4並活化持續電漿處理以攪動顆粒。

電漿持續至足以在顆粒上沉積所需厚度似鑽石含碳網絡之時間。典型上此沉積時間範圍自約10分鐘至約10小時。若需要其他添加劑，則可將其他氣體入口系統，類似於貯存槽20、質量流動控制器21、施氣閥23之組合連接至入口管25。

圖2說明另一個製備方法。此方法險示塗覆系統30，其中加電力板電極34係位於作為接地電極之可排空鋁室32內之另一種平行板反應器排列。由於該平行板組態，RF能量係電容耦合至電漿中。室32經由適宜之質量流速控制器及絕氣閥連接至氣體供應器40及42。室32藉兩種真空泵方式排空：經由鋁盤33串聯連接至室32之背襯機械泵49之根塊鼓風機48。閘閥45用以隔離室32及泵同時使室排空。絕緣板36固定電極34。絕緣板36包括絕緣材料如塑膠例如聚醚醯胺（ULTEM™）。所需氣體自其個別貯存槽40及42供應並經由玻璃熔料38下方之入口44進入。絕氣閥47控制氣流。氣體流速藉質量流速控制器46控制。氣體藉形成噴流床35攪

動顆粒床，其類似於穩定態流體化床，但噴流床之氣體流速一般遠低於穩定態流體化床，結果顆粒不如流體化床般佔據大體積之反應器。於噴流床中，形成氣體包並升至表面時，以噴流定期地發生攪動及流體化，類似於液體恰要沸騰般。此與穩定態流體化床中發生之連續攪動及流體化不同，其類似於液體完全沸騰。噴流床使顆粒維持在離子罩內，而非主要電漿區，同時仍進行良好混合。對見內徑約15.2公分及高約15.2公分之反應室而言，噴流床排列之一般氣體流速自100至500 sccm範圍。於電漿區37中產生電漿並藉電力供應源41(在13.56 MHz頻率操作之RF產生器)維持。在加電力電極34周圍形成之離子罩(未示出)內使無機磷顆粒之DLC塗層密實化。此電漿負荷阻礙藉匹配網絡43匹配至電力供應源41。

圖3說明DLC塗覆之無機磷顆粒之另一個製備方法。此方法中，使用流體化床攪動顆粒使DLC均勻塗覆無機磷顆粒。複數個無機磷顆粒54置於石英管51之玻璃熔料56上。電磁線圈55繞於石英管51上並電連接至RF產生器57，產生電感耦合電漿。此所需製程氣體自其個別貯存槽(對含碳氣體為63及對視情況添加劑前驅物氣體為64)經由不銹鋼管62通過玻璃熔料56供應至石英管51。氣體流速藉質量流速控制器65維持恆定。絕氣閥67控制氣流。藉背襯機械泵69之真空鼓風機68減壓。壓力系統降低(一般至約0.65 Pa)後，使含碳氣體經由入口管62進入室。所需氣體(如惰性氣體、含碳氣體及/或視情況添加劑前驅物氣體)以所需

速導入室中使複數個無機磷顆粒54流體化。流速對反應器內徑10.2公分及高61公分而言約100至400 sccm。當氣流穩定時，藉施加電力至RF產生器57產生電漿區60而啟動室中之電漿。(流體化顆粒54與電漿區60一致，因此產生DLC更快沉積。)此系統經由排氣管線70排至大氣中及/或適宜洗滌塔(未示出)中。由於顆粒維持在主要電漿區，其因電感耦合而變強，因此此方法可引起無機磷顆粒熱損害。

圖4說明DLC塗覆之無機磷顆粒之又另一製備方法。此方法類似於圖3所示之方法，但使用無機磷顆粒之噴流床。顆粒床74置於玻璃熔料56上並使氣體經由入口管線62通入石英管。在顆粒床上方形成電漿區80。噴流床之氣體流速遠低於流體化床，因此顆粒不會如顆粒床般佔據大體積之反應器。此顆粒通常保持低於電漿區並藉電漿中擴散出之反應性物種塗覆。

圖5說明DLC塗覆之無機磷顆粒之另一製備方法。此方法類似於圖3所示方法，其中顆粒54置於石英管51內之玻璃熔料56上，但接地母線92繞於石英管51周圍。接地母線在反應室中維持軸向電場，導致電漿之電容耦合。接地母線92沿著石英管51縱軸產生電場，因而產生延長電漿區94，其藉電感線圈圍繞之石英管51部份延伸至由接地母線92圍繞之管51區。此類延長電漿中，顆粒54不會發生熱損害。此排列中，可使用流體化床(如所示)或噴流床(如述於圖4)；任一例中，無機磷顆粒54與電漿區域94一致，產生DLC更快沉積。

圖6為(1)本文實例5所製備之DLC-塗覆之氧化物塗覆之無機磷顆粒燈(曲線A及B)、(2)作為對照數據之氧化物塗覆之無機磷顆粒燈(曲線C)，及(3)曲線C對照組燈之數據庫中數據(曲線D)之最初發光百分比之圖式。各曲線上各數據點得自測量含適宜類磷顆粒之燈3次之平均值。測試在23±4℃及約45%相對溼度下進行。圖6詳述於實例5。

本發明之DLC塗覆之無機磷顆粒可用於須利用無機磷顆粒之任何應用中。其包含光導無機磷(如氧化鋅)及燐光性無機磷。可使用DLC塗覆之無機磷顆粒之用途包含光導性影印機筒、燐光性訊號、陽極射線管(CRT)、光放射二極管、雷射二極管、場放射顯示器、熒光管及X-射線增強屏。此塗層尤可用於電發光(EL)無機磷顆粒，因使用該等顆粒之裝置經常曝露在熱及溼度下之故，因此特別需要由本發明DLC塗層賦與EL無機磷顆粒之障壁性質。使用EL無機磷顆粒之裝置包含手錶、鐘、自動顯示器及通訊裝置。

由於DLC塗覆之無機磷顆粒尤可用於EL燈，因此對EL燈中之DLC塗覆顆粒性能進行測試。

實例

本發明可藉下列實例加以說明。

測試方法

電發光燈：溫度及溼氣抗性

燈架構

EL燈由數層構成，一般包含透明前電極、無機磷層、介電層、後電極及背襯在後電極上之絕緣體。該等燈在商業

上由阿利桑納州催達之Durel公司製得。

為了測試DLC塗覆之無機磷之發光及衰退生命期，使用發明人提供之DLC塗覆之無機磷顆粒由Durel公司製備電發光(EL)燈並測試。發明人被告知且相信Durel公司依其標準程序製造並依"Durel® 3電發光系統產品選擇器指引"所述測試EL燈。

測試條件及結果

藉115伏特400 Hz之電力供應活化該燈。在改變之時間間隔讀取發光度，如圖6所示，係使用輻射計(由加州恰斯瓦福之光研究(PhotoReasearch)製得之型號#PR-650)在1公分面積之燈上測量。由發光衰退曲線，測量並公佈時間對半發光性關係(time-to-half luminance (THL))。

Durel比較以DLC塗覆之氧化物無機磷顆粒製得之燈之最初發光性及THL值與以氧化物保護塗層塗覆之無機磷顆粒製得之燈之最初發光性值。本發明之DLC塗覆之無機磷顆粒比僅以氧化物塗覆之無機磷顆粒呈現6倍之THL增加(亦即6000小時對約1000小時，參見圖6，超出3000小時之數據未顯示)。

化學品侵襲之抗性

藉分散小量(數克)DLC塗覆之無機磷顆粒於1.0N硝酸銀水溶液中而測定經塗覆之無機磷顆粒之化學抗性。藉由使無機磷顆粒變暗由其正常黃白色變成灰黑色之時間而決定相對抗性。DLC塗覆之顆粒耗時約5-10小時變暗而未塗覆顆粒則僅耗費5分鐘。

疏水性

藉懸浮顆粒於水中觀察DLC塗覆之無機磷顆粒之疏水性質。DLC塗覆之無機磷顆粒未變溼但浮動或凝集成顆粒團。相反地，未塗覆及(僅)以氧化物塗覆之無機磷顆粒則變溼並分散於水中。

表面之表面能與表面疏水性有關。較低表面能使物質更具疏水性。可使用水表面張力測量疏水性；或更特定言之，藉測量水滴與表面接觸所形成之角度而得。由於難以在單一塗覆之顆粒上測量，因此使用塗覆在平面基材上之DL以測量接觸角。由本發明人在類似於對顆粒所述之製程條件下沉積DLC在矽晶圓上並測得水在塗覆晶圓上之接觸角為70°至80°間。此表示DLC塗覆表面之表面能低因此DLC疏水性高。

塗層性質

在掃描電子顯子顯微鏡下檢視顆粒，其顯示DLC塗層為非晶形且不具紋理結構。依據在接受類似塗覆程序之矽晶圓上進行莫氏硬度測試評估塗層硬度。依據10個等級，矽晶圓上DLC塗層硬度為7-8。

實例1

此實例說明製備似鑽石碳(DLC)塗覆之無機磷顆粒，其中顆粒置於電容耦合電漿反應器中之搖擺盤上。

市售之平行板電容耦合之電漿反應器(此型號2480購自聖彼德堡FL之Plasma Therm)用於沉積DLC。此反應器包括含有加電力低電極及接地室電極之室，如圖1所示，但加

電力電極包括留置顆粒之鋁盤4及在盤下方且連接至電源之鋁板。由於鋁之導電性，使盤可作為電極之一部份。於置於電漿反應器之加電力電極上之10公分×10公分搖擺鋁盤上放置約50克氧化物塗覆之無機磷顆粒(得自肯德拉AZ之Durel公司729型，具300毫微米厚之SiO_2：TiO_2塗層及粒徑自25至30微米)。反應器排空至壓力低於0.65 Pa及溫度為20℃。以100 sccm之流速及3.51 Pa之壓力將丁二烯氣體導入室中。於反應器中施加1.3 kW之RF電力及600伏特之DC自給偏壓電壓而形成電漿。電漿填入反應器中並在鋁盤周圍形成離子罩。電漿中之顆粒加速並轟擊顆粒。沉積期間溫度升至約60℃至約70℃間。施加電力17分鐘。依據平面基材之沉積速率計算DLC塗層厚度約10至20毫微米間，其中由本發明人使用類似方法進行沉積。以顯微光波干涉儀(其測量平面物質之輪廓高度)測量分步高度而測定平面基材上之沉積。

數批無機磷顆粒以此方法塗覆。組合各批並於篩擺動機中充分混合以用於測試並形成發光測試用之燈。使用前述定性方法測量疏水性及對化學品侵襲之抗性。DLC塗覆之無機磷顆粒實質上比氧化物塗覆之顆粒更具疏水性及顯現對化學品侵襲之高抗性。

實例2

此實例說明製備DLC塗覆無機磷顆粒，其中顆粒置於石英熔料上，其直接置於平行板電漿反應器之加電力電極上。使用噴流床攪動顆粒。

使用圖2所示之平行板反應器沉積DLC。反應器包括15.2公分內徑15.2公分高之鋁管，其上端以具泵孔之鋁板封閉。此鋁管底部裝置電極、玻璃熔料、及塑膠絕緣片。加電力電極經由匹配網絡連接至RF電力供應源。經由玻璃熔料下方之入口以215 sccm之流速導入乙炔氣體。(僅)氧化物塗覆之無機磷顆粒(400克，"型729")置於熔料上。系統泵降至基本壓力為0.91 Pa。乙炔氣體流速維持在215 sccm時，室壓約32.5 Pa及溫度最初為20℃。供應電力並增至維持在150瓦特時，電漿自我燃燒。DLC沉積進行10分鐘。此程序產生依據顆粒色彩為主評估約20至100毫微米厚之DLC塗層。DLC塗層愈厚，磷顆粒愈黃。所得DLC塗覆之無機磷顆粒呈現類似於實例1所述方法製得之塗層之疏水性及化學抗性性質。

實例3

此實例說明製備DLC塗覆之氧化物塗覆無機磷顆粒，其中使用流體化床攪動顆粒且電漿以磁場方式(亦即電感耦合)維持。

此實例之反應器如圖3所示包括10.2公分直徑61公分長之石英管。此石英管配置有石英熔料，其上荷重約150克氧化物塗覆之無機磷顆粒("型729")。管排空至基本壓力低於0.65 Pa。兩圈1.25公分OD銅管之螺旋線圈形成電磁線圈(其置於石英管周圍)並用以電感耦合2 kW電能至電漿中。此無機磷顆粒以58.5 Pa壓力及250 sccm流速之氬氣通過顆粒床而流體化。以60 sccm速率於室中導入氬氣。

以3 sccm流速於室中導入甲烷氣體25.5小時。顆粒流體化區與電磁線圈位置一致。此方法產生之無機磷顆粒有些許熱損傷，可由其塗覆後變暗(變黑)而看出。此DLC塗覆之無機磷顆粒經觀察以進行前述疏水性測試比(僅)氧化物塗覆之無機磷顆粒更具疏水性。

實例4

此實例說明製備DLC塗覆無機磷顆粒，其中顆粒藉噴流床方式攪動並以電感耦合維持電漿。

此實例實質上以實例3所述般進行，但如本文所述，以最顯著之丁二烯(非甲烷)作為烴源及使用圖4所示之噴流床攪動顆粒。約150克無機磷顆粒(" 型729")置於玻璃熔料上。為了產生噴流床及維持流體化，使用350至500 sccm速度之氬氣。啟動氣流時噴流床低於電磁線圈底表面約7.6公分。以5 sccm使丁二烯導入室中。經由此實驗，製程壓力自39至117 Pa，視總流速而定。2 kW電力施加6至小時。

沉積在氧化物塗覆之無機磷顆粒上之DLC塗層厚度依據顆粒黃色強度評估厚度為100毫微米。

所得DLC塗覆之無機磷顆粒呈現類似於實例1所述方法製得之DLC塗覆之顆粒性質。

實例5

此實例說明製備DLC塗覆之氧化物塗覆無機磷顆粒，其中以流體化床方式攪動顆粒。

用以進行此實驗之設備如圖5所示但使用兩圈螺旋電磁

線圈。類似於實例3所述，但接地母線置於圍繞石英管之兩圈電磁線圈下方。接地母線用以維持石英管中之軸向電場並增加RF能量之電容耦合至電漿中。未使用接地母線時，由於電磁線圈之分配電容而僅有小量母線電容耦合。

數批顆粒("型729")使用此方法塗覆不同時間，如下表所示。約具相同曝露時間之批次予以合併且充份混合供發光性測試。壓力及電力維持在約65至130 Pa及1-2 kW。

表

樣品#(小時)	樣品量(克)	壓力(Pa)	電力	時間
4a	382	78	1 kW	4
4b	331	78	1 kW	4
4c	285	78	2 kW	4
4d	294	78	2 kW	4
4e	298	104	2 kW	4
4f	300	78	2 kW	4
總樣品量：	1.89公斤			
4g	140	78	2 kW	20
4h	139	78	2 kW	23
4I	66	78	2 kW	23
4j	247	91	2 kW	23
4k	277	78	2 kW	23

4l	268	78	2 kW	23
4m	227	78	2 kW	23
4n	275	78	2 kW	23
4o	270	78	2 kW	23
4p	237	78	2 kW	20

總樣品量： 2.046公斤

沉積在氧化物塗覆之無機磷顆粒上之DLC塗層厚度評估約10至200毫微米。厚度使用類似製程條件自沉積在平面基材上之DLC膜Auger深度輪廓數據評估。Auger深度輪廓為薄膜技術領域中已知之薄膜特徵化技術。此說明於Willard, Merrit, Dean及Settle之儀器分析方法，第380頁(C.B.S.出版社及經銷商，印第安納州，新達利(1986))。上述製備樣品之最初發光性對時間(小時)圖示於圖6。此圖示出4個曲線，曲線A表示由4g至4p樣品(20-23小時塗覆)製備之本發明DLC塗覆磷所製成之燈。曲線B表示由4a至4f樣品(4小時塗覆)製備之本發明DLC塗覆磷製得之燈。曲線C表示由(僅)氧化物塗覆無機磷顆粒製得之對照燈。曲線D表示由(僅)氧化物塗覆之無機磷顆粒製得之對照燈之數據庫中數據。

該燈在下列條件下操作以電力供應源激發：

電壓：115 ±3 伏特AC

頻率：400 ±5 赫茲

電壓波型：正弦波

溫度：23±4℃

相對溼度：45%

燈大小：7.6公分長×3.8公分寬

以輻射計在1公分直徑面積測量亮度或發光度。

對照組及塗覆之數據庫係由Durel公司由製備DLC塗覆燈之相同方法製備(如前所述)。

數據顯示，發光衰退最初速率(亦即約0至1000小時)，(僅)氧化物塗覆顆粒遠比DLC塗覆顆粒更陡峭。及4小時塗覆顆粒衰退速率比20-23小時塗覆顆粒更陡峭。自約1000小時至3000小時，所有顆粒之衰退速率均相同。但，由於不同衰退速率，DLC塗覆顆粒之絕對亮度在整個個別生命期間仍維持高於氧化物塗覆顆粒。

本發明其他具體例在申請專利範圍內。

四、中文發明摘要 （發明之名稱：無機磷上之似鑽石碳塗層）

一種具有似鑽石碳塗層之無機磷顆粒及製造該等顆粒之方法。無機磷顆粒以似鑽石碳塗層塗覆，其可包含添加劑成分。此塗層係於電漿反應器製程中施用。

英文發明摘要 （發明之名稱：DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS ON INORGANIC PHOSPHORS）

Inorganic phosphor particles having a diamond-like carbon coating and the method of making these particles. Inorganic phosphor particles are coated with a diamond-like carbon coating, which can include additive components. The coating is applied in a plasma reactor process.

六、申請專利範圍

1. 一種無機磷顆粒，其中至少部份表面上塗覆有似鑽石碳塗層。

2. 根據申請專利範圍第1項之無機磷顆粒，其中似鑽石碳塗層實質上覆蓋無機磷顆粒之表面。

3. 根據申請專利範圍第2項之無機磷顆粒，其中似鑽石碳塗層之厚度及組成均勻。

4. 根據申請專利範圍第1項之無機磷顆粒，其中似鑽石碳塗層之厚度約1至1000毫微米。

5. 根據申請專利範圍第1項之無機磷顆粒，其中似鑽石碳塗層又包括含選自氫、氮、氧、氟及矽之一或多種成分之添加劑。

6. 根據申請專利範圍第1項之無機磷顆粒，其中無機磷顆粒包括選自熒光、燐光、電發光及熱發光性磷之無機磷。

7. 根據申請專利範圍第6項之電發光無機磷顆粒，其中無機磷包括選自硫化銅、硫化鋅及硫化鎘之一或多種物質。

8. 根據申請專利範圍第1項之無機磷顆粒，又包括在顆粒表面與似鑽石碳塗層間之一或多種有機或無機物質之透明層。

9. 根據申請專利範圍第8項之無機磷顆粒，其中透明層包括選自聚甲基丙烯酸甲酯、聚矽氧烷及聚偏氟乙烯之一或多種成分。

10. 根據申請專利範圍第8項之無機磷顆粒，其中透明層

包括選自氧化鈦、氧化鈦/氧化矽、氧化矽、氧化鋁、氧化錫、氧化鋯及多鋁紅柱石之一或多種物質。

11. 根據申請專利範圍第8項之無機磷顆粒，其中似鑽石碳塗層實質上覆蓋該透明層。

12. 一種在無機磷顆粒上塗覆似鑽石碳之方法，包括：

提供複數個無機磷顆粒；

在複數個無機磷顆粒附近自含反應性物種之含碳源形成電漿；

使複數個顆粒曝露至電漿中之反應性物種中；

因而在無機磷顆粒至少部份表面上沉積似鑽石碳，

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，又包括攪動複數個無機磷顆粒。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中攪動包括使複數無機磷顆粒化流體。

15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中攪動包括搖擺含有複數個無機磷顆粒之盤。

16. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中無機磷顆粒係曝露至反應性物種中充分長之時間並充分攪動使似鑽石碳實質上沉積在無機磷整個表面上。

17. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中無機磷顆粒又包括由一或多種有機或無機材料在其表面上所構成之預塗覆透明層。

18. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中含碳源係含有選自乙炔、甲烷及丁二烯之一或多種來源之烴氣。

六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中使用射頻能源形成電漿。

20. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中能量係電容耦合成電漿。

21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中能量係藉不對稱電極組態方式耦合至電漿中，該組態包括以射頻源加電力之平面電極及接地反應室。

22. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中形成電漿之步驟又包括對鑽石碳塗層提供添加劑源，該添加劑包括選自氫、氮、氧、硫及矽之一或多種成分。

23. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中藉此方法形成離子罩，且攪動之顆粒在似鑽石碳沉積方法期間實質上維持在加電力電極周圍之離子罩內。

圖式

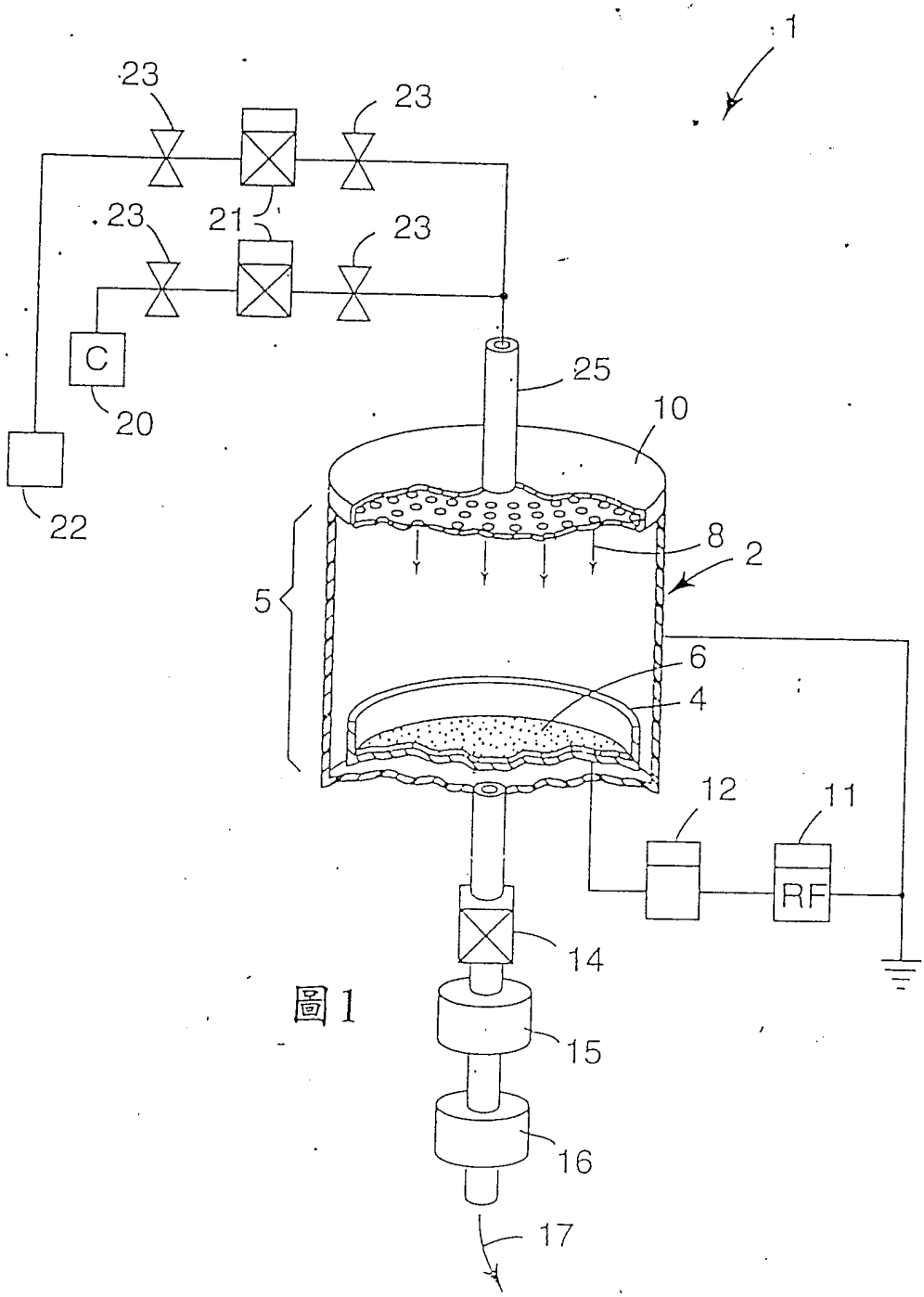


圖1

圖式

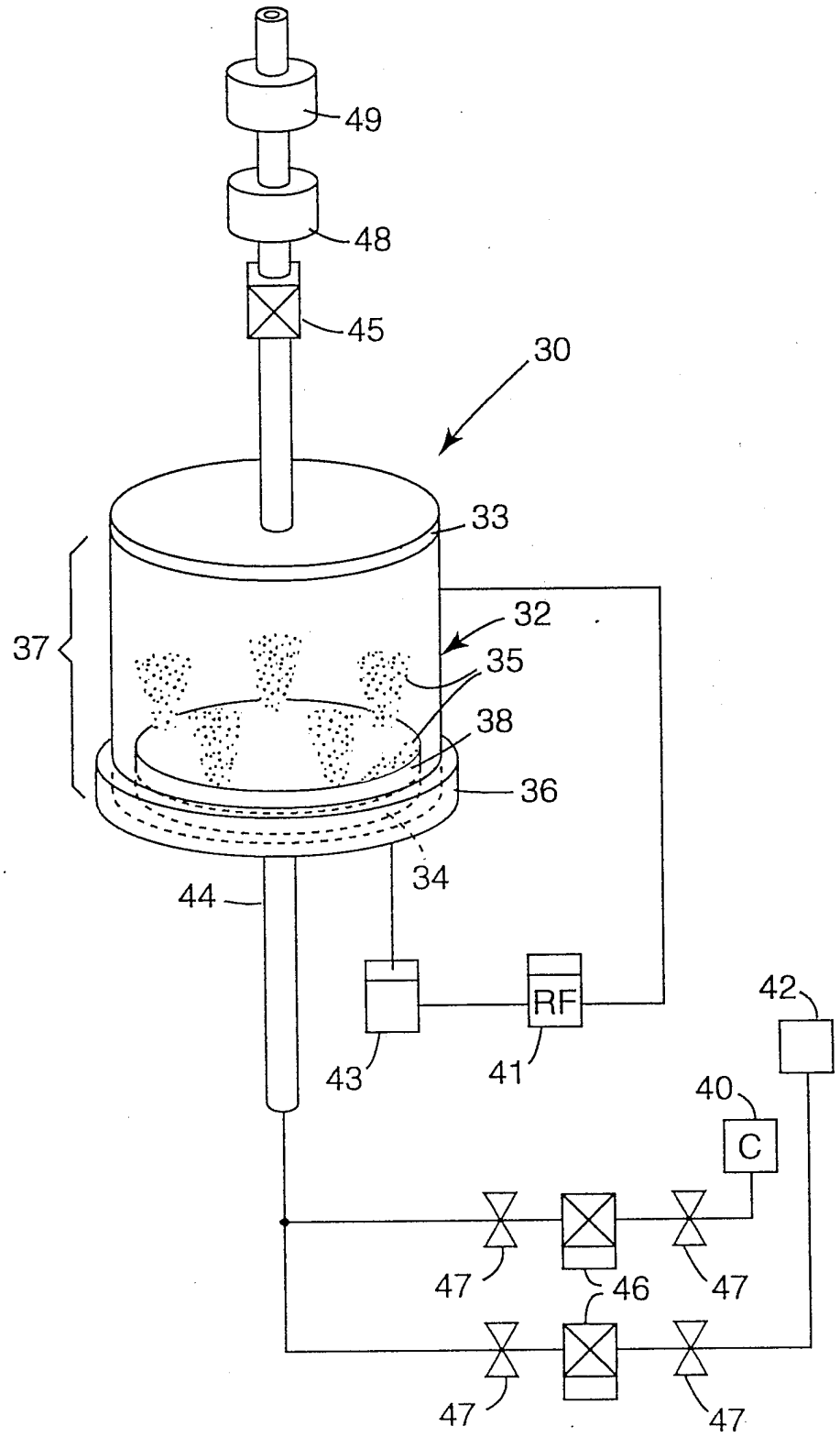


圖2

圖式

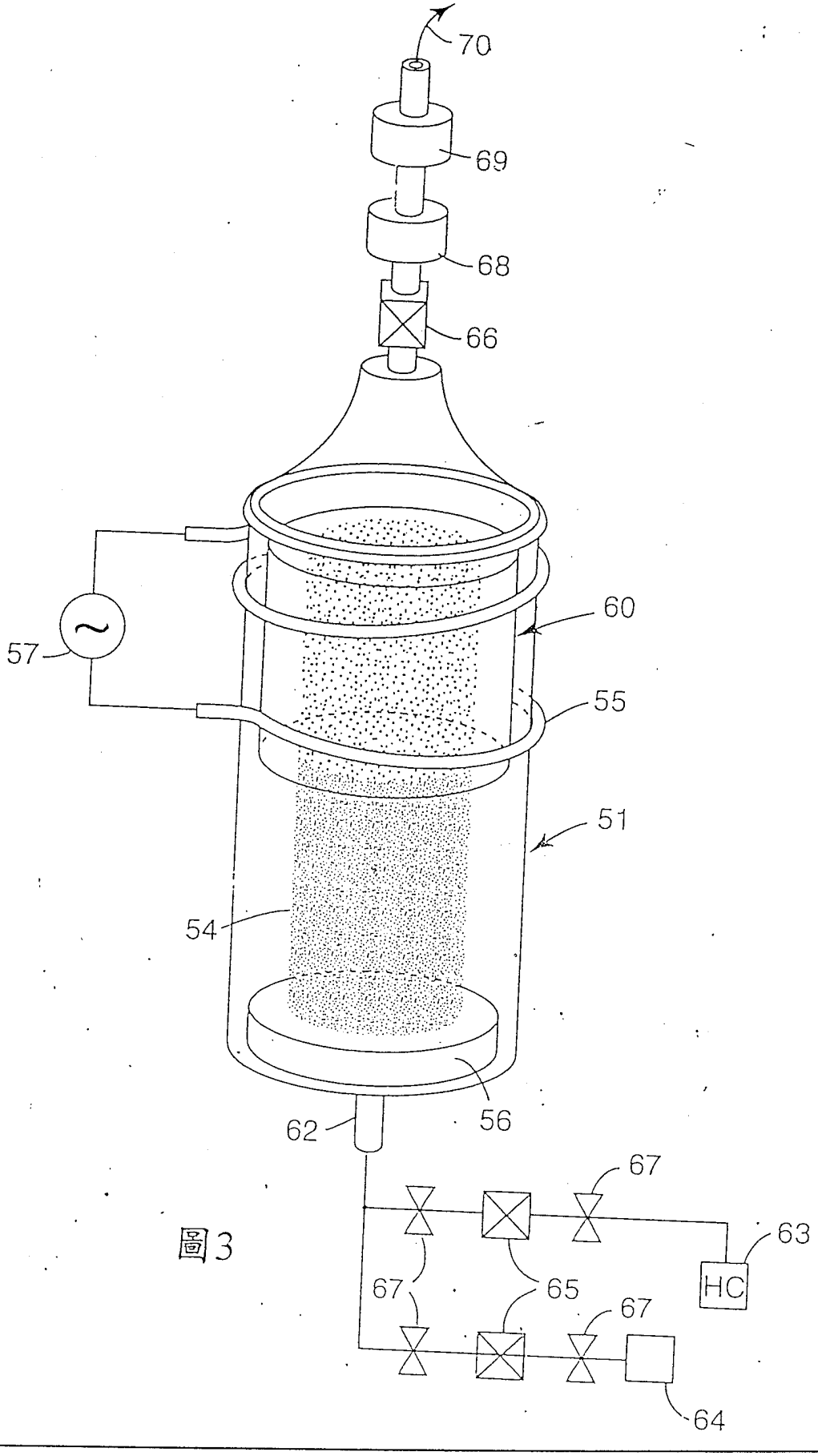


圖3

圖式

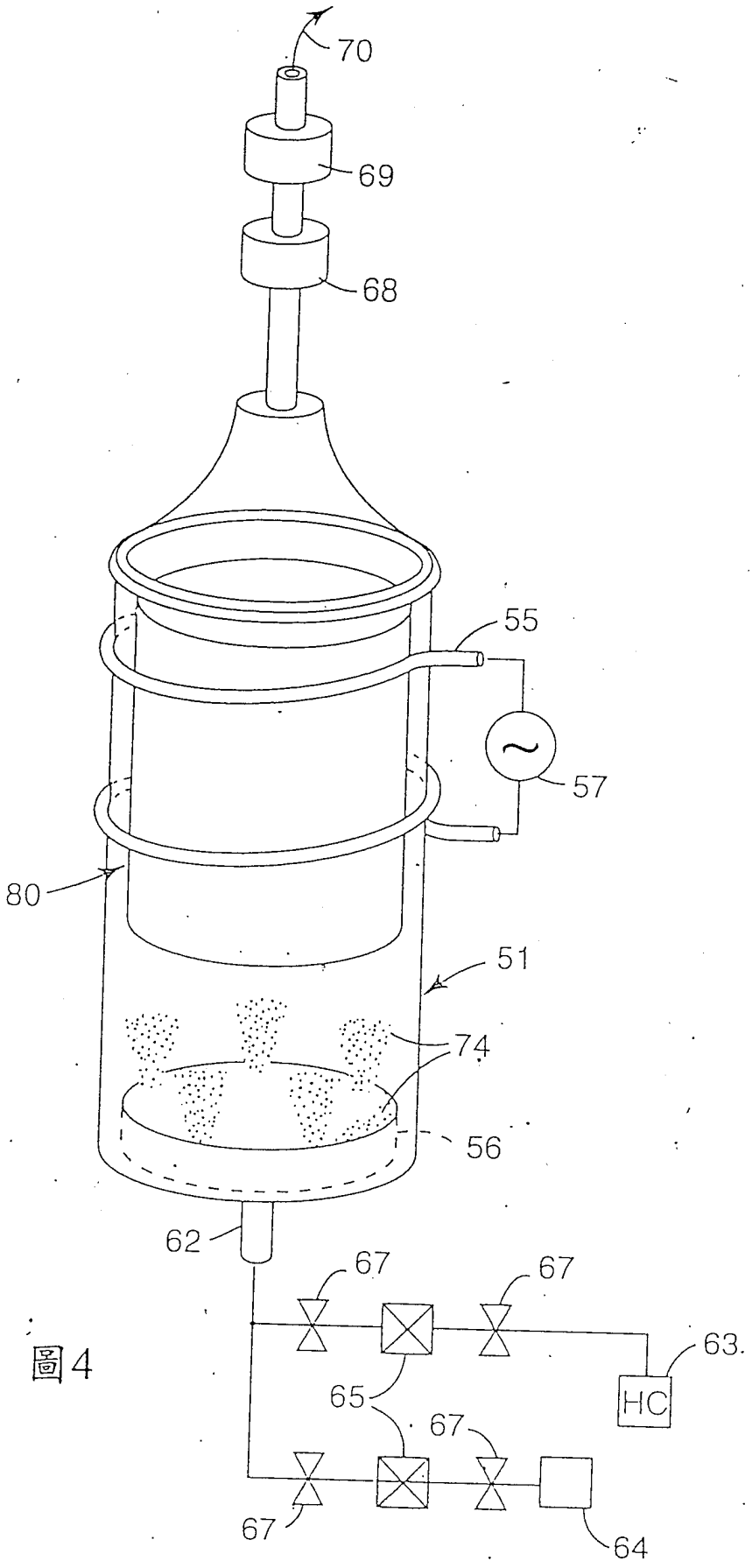


圖4

圖式

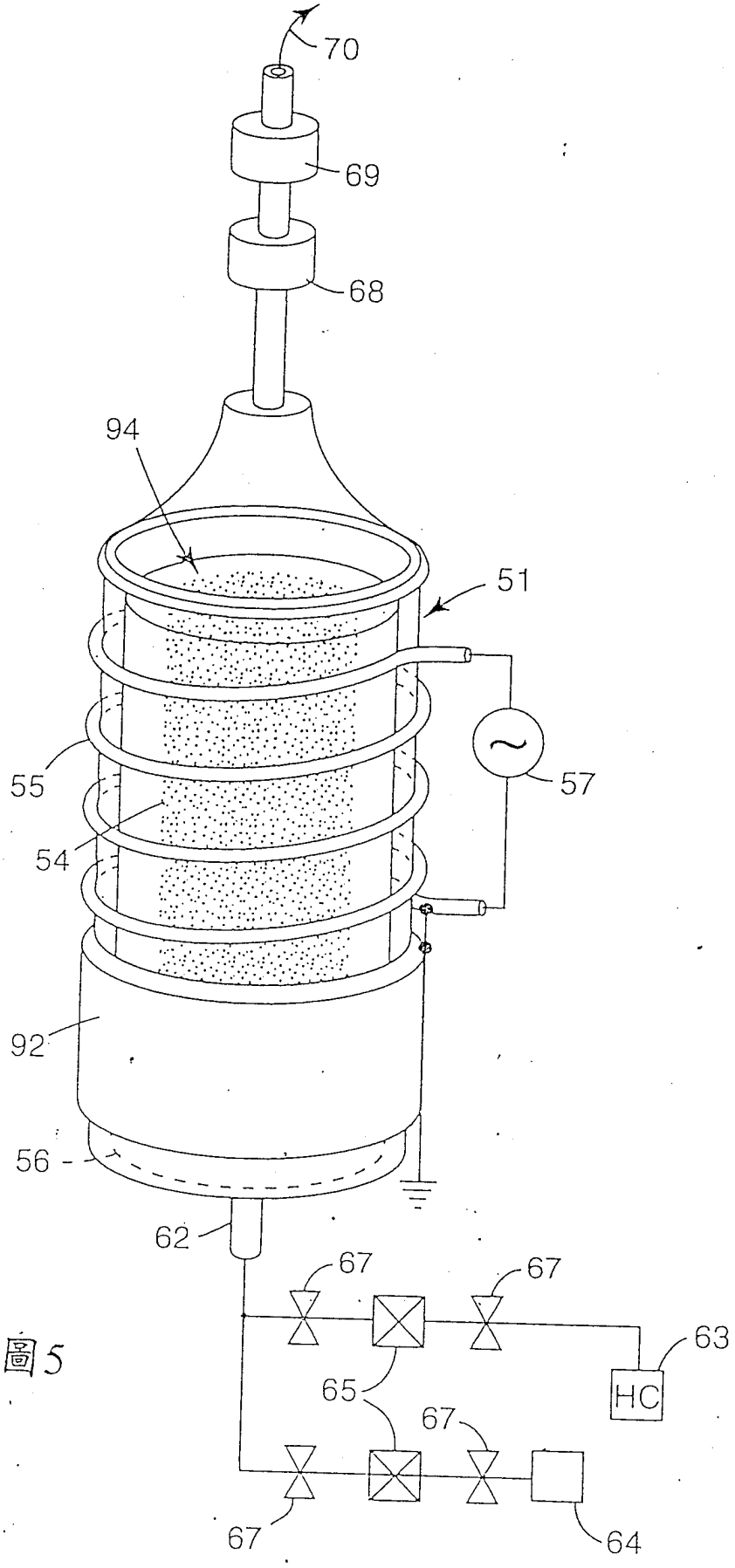


圖5

圖式

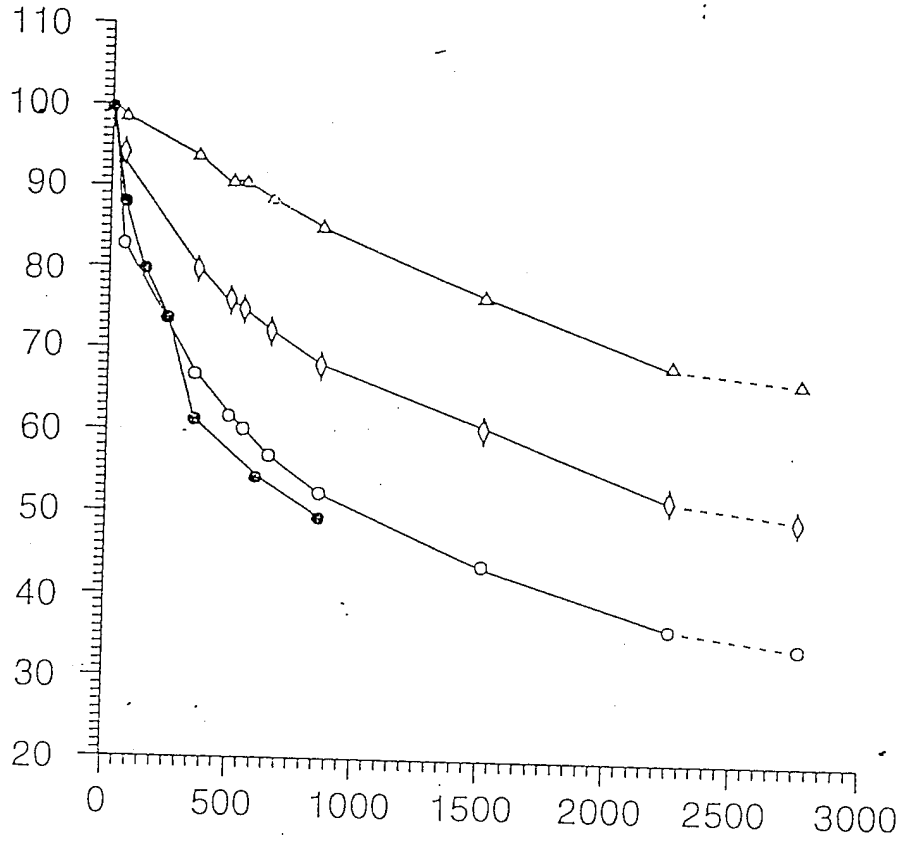

110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
A
B
C
D

圖6