

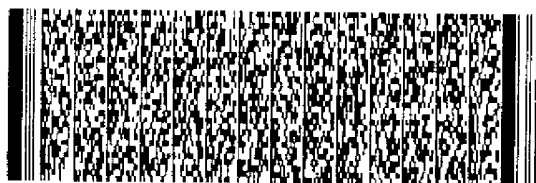
公告本	414726
申請日期: 11/11	案號: 87118313
類別: B05D1/00	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	塗覆似鑽石網絡至顆粒上之方法及裝置
	英文	METHOD AND APPARATUS FOR COATING DIAMOND-LIKE NETWORKS ONTO PARTICLES
二、發明人	姓名 (中文)	1. 摩希思 梅卡拉 大衛
	姓名 (英文)	1. MOSES MEKALA DAVID
	國籍	1. 印度
	住、居所	1. 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. TERRY K. QUALEY

414726



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1997/11/26 08/979,072

案號

主張優先權

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

本發明係有關一種用以在顆粒上沉積含有碳及視情況含有至少一種氫、氮、氧、氟、矽、硫、鈦或銅之似鑽石網絡之方法及裝置。

發明背景

碳塗層或膜已知相當硬、具化學惰性、腐蝕抗性及對水蒸汽及氧具斥性。此種塗層具有利之機械及化學保護性質。碳薄膜或塗層可以例如石墨、結晶鑽石及非晶形似鑽石網絡(DLN)態沉積在平面基材上。

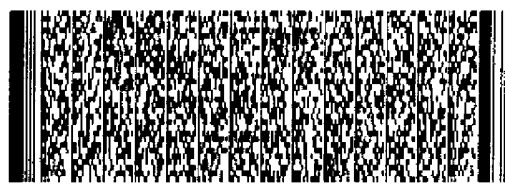
DLN塗層已施用至廣泛種類之平面基材如有機材料、聚合物膜、陶磁基材(如氧化鋁、鈦酸鋇及氮化硼)、半導體基材(如矽、鍺、砷化鎵、碲化鎢等)及金屬基材(如鋁、不銹鋼、鎳及銅)。特殊應用包含磁性硬碟、太陽眼鏡、眼科透鏡及紅外線窗戶。

已發展數種使用固體碳及煙源在平面基材上沉積碳塗層之方法。使用固體碳源之技術包含如濺射、雷射蒸發、脈衝放電軌槍及陽離子弧沉積法。

數種方法亦展現可於顆粒上沉積有機或無機薄膜。該等包含溼化學方法、粉末轉移至機械或磁攪動顆粒床中之顆粒上及流體化床化學蒸鍍法。該等方法均未用以在顆粒上沉積密實填充之似鑽石網絡。

發明揭示

似鑽石網絡期望作為塗層因其可同時提供化學及機械保護作用。此領域中未符合之需求為在顆粒表面上沉積密實



五、發明說明 (2)

填充之似鑽石網絡。產生密實填充塗層之基本要件為沉積製程期間之離子轟擊。供塗覆顆粒之技術均無法促進塗層沉積期間之離子轟擊。此外，未預期在平面基材上沉積DLN之方法可用於顆粒。

本發明之一目的係在顆粒上沉積含碳及視情況含氫、氮、氧、氟、矽、硫、鈦及銅之非晶形材料之密實填充塗層。本發明又一目的係以均勻方式在各顆粒表面施用密實填充之塗層。

一目的中，本發明係一種在顆粒上沉積似鑽石網絡之方法，包括：

提供電容耦合反應器系統，其於可排空反應室中含有兩個電極；

於電極之一上或靠近其上放置複數個顆粒；

排空該反應室；

於一電極施加射頻(RF)電力並使另一電極接地；

於反應室中導入含碳源，因而在複數個顆粒附近形成含反應性物種之電漿並在電極附近再形成離子罩；

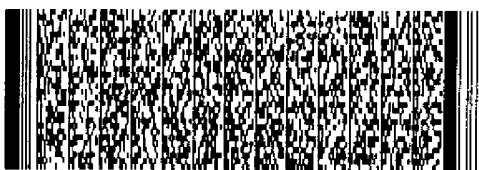
以可使顆粒表面曝露至電漿中之反應性物種之方式攪動該複數個顆粒同時使顆粒實質上保持於離子罩內。

另一目的中，本發明係一種用於在顆粒上塗覆似鑽石網絡之裝置，包括：

含兩個電極之可排空室；

使含碳源導入室中之裝置；

連接至一電極之RF電源；及



五、發明說明 (3)

供攪動複數個顆粒在一電極附近之裝置。

此說明書中，"似鑽石網絡"(DLN)表示由碳及視情況含有一或多個選自氫、氮、氧、氟、矽、硫、鈦及銅之額外成分所構成之非晶形膜或塗層。此似鑽石網絡包含約30至100原子%碳，其他為視情況之額外成分。個別之額外成分含有塗層之約50原子%。幾乎所有似鑽石網絡含有氫之量通常為5至50原子%。但對某些組合物而言，氫並非較佳之成分。碳以外之成分總量含整個塗層之約70原子%。似鑽石網絡之克原子密度為每立方公分約0.20至約0.28克原子之間，且由約50至90%四方鍵所構成。

本說明書中所用之"非晶形"意指不具X-射線繞射峰之隨機排列之非結晶材料。

本說明書中所用之"平行板反應器"意指含兩個電極之反應器，其中在電極間之電流主要機制為電容耦合。此電極可為不對稱，意指其可具不同大小、形狀、表面積等，且未必須彼此平行。一電極可經接地。一電極可為反應室本身。再者，電極之直線尺寸，如長度或直徑相較於在電極周圍形成之離子罩深度或厚度為較大。

本發明之優點包含(i)以高沉積速率在顆粒上有效沉積DLN，(ii)沉積密實填充之DLN塗層，(iii)在DLN沉積前，以含氧及氫之電漿離子轟擊而就地清潔顆粒表面之能力，及(iv)在塗覆製程期間，藉處理塗層組成及離子轟擊強度而修整塗層尺寸及表面性質之能力。

本發明其他優點將可由下列說明、圖式、實例及附錄之



五、發明說明 (4)

申請專利範圍而更顯而易知。

圖式簡單說明

圖1為本發明塗覆方法及裝置具體例之說明圖。

圖2為本發明塗覆方法及裝置第二具體例之說明圖。

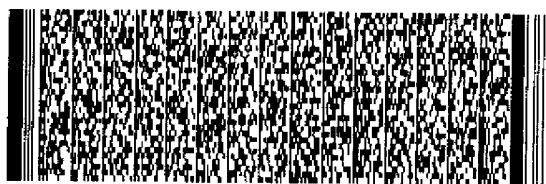
詳細說明

本發明中提供一種在顆粒表面至少部份上沉積似鑽石碳網絡(DLN)之方法及裝置；較好DLN覆蓋整個顆粒。DLN塗層較好為均勻。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。DLN厚度自約1至1000毫微米(nm)。

顆粒預先以鑽石薄膜包覆。雖然可預期鑽石與DLN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。DLN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。

碳網絡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DLN為非結晶非晶形材料。鑽石實質上為純碳而DLN可含有相當量之額外成分(對單一成分達約50原子%，及對所有額外成分組合而言，達約70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。似鑽石之含碳網絡之GAD範圍自約0.20至0.28克原子/西西。相反



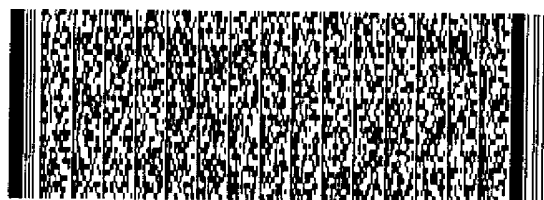
五、發明說明 (5)

地，石墨之GAD為0.18克原子/西西。DLN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。

DLN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DLN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顆粒降解之途徑。非晶形DLN塗層不具有紋理結構，如電子顯微鏡所測定者。

鑽石及DLN亦具有不同之光吸收特性。當包覆顆粒係使用其光放射性質時此尤為重要。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，含有碳及氫之DLN由於碳-碳雙鍵鍵結而含有少量不飽和鍵，其使得在電磁光譜藍光區域中具有光學吸收帶。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包覆顆粒之光度。意外地，本發明人發現非晶形DLN塗層即使包覆在顆粒上，在電磁光譜之藍-綠區域中具主要光放射，仍具有優異之光傳遞，而不管其藍光之吸收。此外，本發明人發現碳與氫網絡之可見光傳遞可藉由在沉積製程



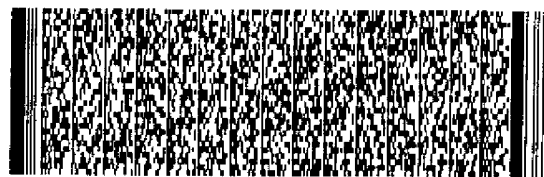
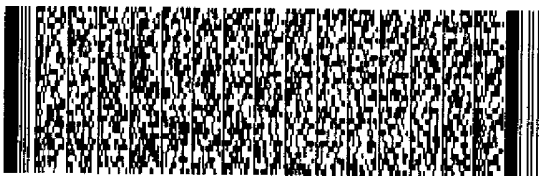
五、發明說明 (6)

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。

產生似鑽石網絡中，可將各種額外成分併入基本碳或碳與氫之組合物中。該等額外成分可用以改變及增進DLN塗層賦與顆粒之性質。例如可進一步增進障壁及表面性質。降低塗層之表面能認為可因增加塗層疏水性而增強障壁性質。改變表面性質可改良顆粒分散於與顆粒不相容之基質中之能力。

此額外成分可包含氫、氮、氧、氟、矽、硫、鈦或銅之一或多種。其他額外成分亦可充分使用。添加氫可促使形成四方鍵。添加氟尤有用於增強DLN塗層之障壁及表面性質，包含分散於不相容基質中之能力。DLN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。添加硫可增強黏著性。添加鈦可增強黏著性及擴散與障壁性質。添加銅可增強黏著性及導電性。

額外成分可併入似鑽石基質中或黏附至表面原子層。若額外成分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特性(化學惰性、硬度、障壁性質等)之密實填充網絡，只要塗層含有至少約30原子%之碳即可。而大部份額外成分中，氮為有效成分，因其可促使形成四方鍵。但於某些例中，如含氟時，氮並非有效成分且較好不添加。典型上，任何一種額外成



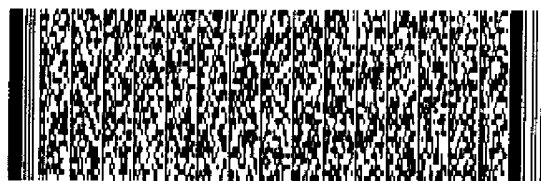
五、發明說明 (7)

分之量可達約30原子%。若除了碳以外之所有成分總濃度大於總塗層之約70原子%，則會影響塗層密度且會喪失似鑽石網絡之有益性質。特定效果視額外成分及其濃度而異。若額外成分黏附至表面原子層，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。

本發明可用於任何顆粒而對在其表面至少部份上具密實填充之DLN塗層為有益。可以本發明方法塗覆之顆粒包含有機及無機材料之顆粒。此顆粒可包括結晶、半結晶或非晶形材料。顆粒可為單一組成或元素或可包括不同組成之較小顆粒之凝集物。此顆粒可經包覆或未包覆且可為導電性或非導電性。此顆粒並不限於任何特定形狀且可為例如纖維、片狀、球形、立方形、角錐形、不規則形等。典型上粒徑範圍自約10微米至約100微米，由於製程真空條件之故。粒徑小於約10微米時，顆粒難以在真空系統中處理，及粒徑大於100微米時，顆粒難以在真空系統中攪動。

操作本發明之適宜顆粒包含導電性及非導電性顆粒及包含有機材料(如聚乙烯粒及粉末態之有機染料及顏料)、無機材料(如矽)及金屬化合物(如金屬硫化物、硒化物、氧化物、氮化物、碳化物及硼化物)、半導體材料(如矽、鍺、砷或銻、氧化鋅、硫化鋅等)及金屬(包含銅、鎢、鋁等)及具有鎳、鎢等金屬塗層之顆粒等顆粒。

目前有沉積有機及無機塗層及鑽石膜在顆粒上之方法，但該等方法不適用於在顆粒上沉積DLN。例如USP



五、發明說明 (8)

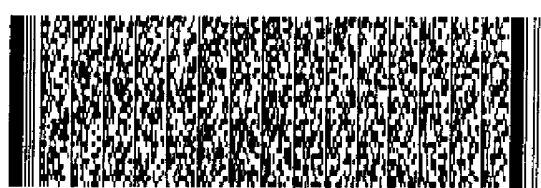
5,439,705 (Budd) 描述化學蒸鍍法以在磷光體顆粒上沉積氧化物塗層。日本特開昭4-304290 (1992) 描述使用微波電漿製程以連續製程沉積鑽石薄膜至磷光體顆粒表面上。

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DLN所需者。化學蒸鍍技術亦未形成離子物種，其沉積密實填充之DLN所必要者。再者，CVD為產生平衡相之平衡製程。DLN為非平衡製程。

鑽石薄膜沉積所需之條件無法沉積DLN且可對顆粒不利。鑽石膜沉積製程使用1.3至133 kPa之壓力及90-900 °C之溫度(較好700-800 °C)。沉積鑽石所需之此高溫可使顆粒降解。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顆粒表面。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DLN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DLN而非沉積成薄膜。相反地，DLN形成製程期間，氣相中實質上不存在有原子氫，雖然DLN膜本身含有氫。DLN膜中存在有鍵結之氫促使形成四方鍵，引起DLN原子填充密度增加。再者，鑽石反應器組態不會形成離子罩，其為沉積密實填充之DLN塗層所必需者。在本發明DLN沉積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其視情況之含額外成分之氣體在顆粒上沉積似鑽石網絡(DLN)塗層。沉



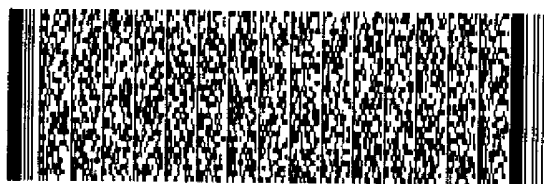
五、發明說明 (9)

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DLN。使用平行板反應器。此種反應器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。此離子罩之電子密度低於主要電漿區。此引起較主要電漿區灼熱且呈現較暗顏色。此產生離子轟擊而當沉積製程期間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DLN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。

顆粒保持在可排空室中之容器內，其可使條件維持在產生DLN沉積之條件。亦即，反應室提供可控制壓力、各種惰性及反應性氣體流、施加至動力電極之電壓、通過離子罩之電場強度、形成含反應性物種之電漿、離子轟擊強度、顆粒攪動方式及由反應性物種沉積在顆粒表面上之似鑽石網絡沉積速率之環境。

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。在沉積DLN期間，顆粒較好恆定移動。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。



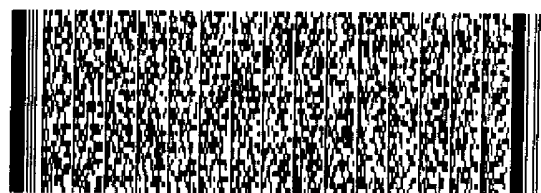
五、發明說明 (10)

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性物種(包含游離基與離子之混合物)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，含有顆粒之容器為可排空室，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。沉積製程之前，先排空室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。

在流體化床中，氣體(如惰性氣體例如氬及/或反應性氣體)流經該複數個顆粒，攪動顆粒並使顆粒所有面曝露至電漿中。典型上，大部份顆粒升至主要電漿區及在顆粒放置之電極周圍之離子罩外，由於氣體流經顆粒床之故。噴流床為流體化床之一種。此可使顆粒實質上維持在離子罩內但仍在良好混合下。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。

顆粒置於室中並排空後，含碳及(通常)氬，較好為含烴氣體及視情況之可沉積額外成分之物質進入室中，且施用電場後，形成電漿，由其沉積似鑽石網絡。在DLN沉積之壓力及溫度下(一般0.13至133 Pa(本文所有壓力均為錶



五、發明說明 (11)

壓)及少於 50°C)，含碳物質及可得到視情況額外成分之物質將呈氣態。

電漿表示含反應性物種(包含電子、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。含物種之電漿自各種激發態釋放至較低或基態時，自電漿中放出可見光及其他輻射。電漿在反應室中呈有色雲狀。

在似鑽石網絡中沉積碳及氫而言，以煙為特佳；如包含乙炔、甲烷、丁二烯、苯、甲基環戊二烯、戊二烯、苯乙烯、萘及萘。亦可使用該等煙之混合物。亦可於反應室中導入含視情況額外成分之氣體。較好使用具低離子化能如 10eV 或更低之氣體供有效沉積DLN。

額外之視情況DLN成分(包含氫、氮、氧、氟、矽、硫、鈦或銅之一或多種)在沉積製程期間以氣態導入反應室中。典型上，即使DLN之額外成分來源為固體及流體，但在塗覆室中減壓可使該來源蒸發化。或者，該額外成分可捕捉至惰性氣流中。此額外成分可添加至室中同時含碳或煙之氣體持續該電漿及/或可在碳或煙氣停止流入後加至室中。

氫源包含煙氣及分子氫(H_2)。氟源包含如四氟化碳(CF_4)、六氟化硫(SF_6)、全氟丁烷(C_4F_{10})、 C_2F_6 、 C_3F_8 及 C_4F_{10} 之化合物。矽源包含矽烷如 SiH_4 及 Si_2H_6 及六甲基二矽氧烷。氧源包含氧氣(O_2)、過氧化氫(H_2O_2)、水(H_2O)及臭氧(O_3)。氮源包含氮氣(N_2)、氨(NH_3)及聯胺(N_2H_6)。硫源包含六氟



五、發明說明 (12)

化硫(SF_6)、二氧化硫(SO_2)及硫化氫(H_2S)。銅源包含乙醯基丙酮酸銅。鈦源包含鈦鹵化物如四氯化鈦。

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DLN。但，為了達到沉積密實填充之DLN塗層，需要RF動力之平行板電容耦合電漿反應器。此種系統在電極周圍產生離子罩。須使用RF動力以產生離子罩。離子罩為獲得離子轟擊所必須者，其又為產生密實填充之DLN塗層所必須者。雖然不使用離子轟擊可達到DLN沉積，但產生密實填充之DLN塗層則須要離子轟擊。形成離子罩之說明可見於Brian Chapman, Glow Discharge Processes, 153 (John Wiley & Sons, New York, 1980)。

平行板反應器中，兩電極置於反應室中。一電極施加電力，另一電極接地。電極可具相同或不同尺寸。若電極尺寸不同，則較小之電極將具較大之離子罩(無關是為接地或加電力電極)。此類組態稱為"不對稱"平行板反應器。不對稱組態在較小電極周圍之離子罩間產生較高之電位能。對本發明而言，較好在電極之一上建立大離子罩，因顆粒較好置於離子罩內以在離子罩內產生有效之離子轟擊。較好之電極表面積比自2:1至4:1，更好自3:1至4:1。較小電極上之離子罩隨比例增加而增加，但超出4:1之比例則無法達成其他效益。反應室本身可作為電極。本發明之較佳組態包括在接地反應室(具有加電力電極2至3倍之表面積)內之加電力電極。此排列見於例如圖1



五、發明說明 (13)

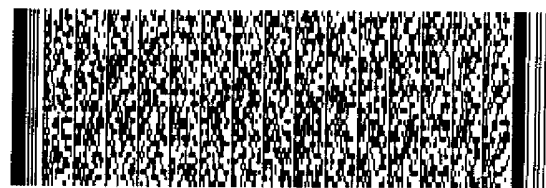
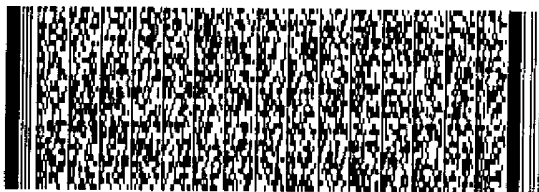
及2。反應室一般為圓筒但亦可為任何形狀。

RF產生電漿中，能量經由電極耦合至電漿。電漿作為電極間之電荷載體。電漿填入整個反應室且可見到有色雲狀。離子罩以較暗區域出現在一或兩個電極周圍。使用RF能量之平行板反應器中，施加之頻率須在0.001至100 MHz間，較好13.56 MHz或其任何整數倍數。此RF電力在室中由氣體產生電漿。RF電源可為RF產生器如經由網絡連接至電力電極之13.56 MHz振動器，該網絡係作用以匹配阻礙提供傳遞線及電漿負荷所供應之電力(通常約50歐姆而有效耦合RF電力)。因此此表示為匹配網絡。

電極周圍之離子罩產生相對於電漿為負的電極自給偏壓。於不對稱組態中，在較大電極上之負自給偏壓可予以忽略，且較好電極上之負偏壓典型上在100至2000伏特間。雖然RF電源可接受之頻率範圍可高至足以在較小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DLN塗層之沉積較不足。

基於在平面基材及顆粒上沉積DLN之機制差異性，電容耦合之平行板反應器方法不預期可進行操作，如本文將再說明者。意外地，本發明人發現此方法可對顆粒產生優異沉積。

對平面基材而言，藉由將基材與加電力電極(其製成較接地電極小)直接接觸而在平行板反應器中達到密實似鑽石碳薄膜之沉積。此可使基材作為電極，因在加電力電極與基材間之電容耦合之故。此述於M.M. David等人之似鑽



五、發明說明 (14)

石碳膜之電漿沉積及蝕刻，AICHE 期刊，第37卷，第3期，第367頁(1991)，其併於本文供參考。已發現當基材自加電力電極移開時，所得塗層不密實且花較長期間沉積。此相信當基材自加電力電極移開時，其移出電容耦合效力之外並喪失作為電極之能力。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與流體化顆粒床使用且顆粒置於較小之加電力電極時具有效益。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複數個顆粒之個別顆粒上。因此，甚至未與電極持續接觸之複數個顆粒可作為具有與鄰近接於顆粒上之電極類似電荷之電極。

此外，本發明人發現此方法可用於絕緣及導電顆粒。其於導電平面基材上發生之問題，預期此方法無法用於導電性顆粒。當導電性平面基材自加電力電極移開但仍保持在離子罩內時，在基材與電極間通常形成電弧。在塗覆導電顆粒中未見到電弧。

由加電力電極賦與顆粒電荷及離子罩中之離子轟擊之組合效果有助於產生密實填充之DLN塗層。離子罩中之電場自主要電漿區引起正電荷離子及游離基，以加速並獲得能



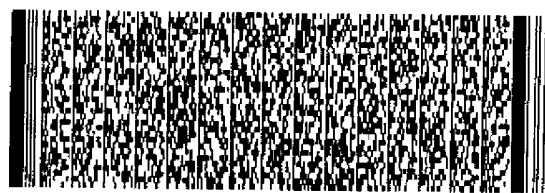
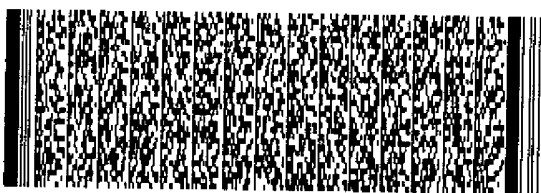
五、發明說明 (15)

量，因其橫過離子罩之故。該等離子受吸引並轟擊位於離子罩中之負電荷顆粒。該轟擊使欲沉積在顆粒上之碳及視情況額外成分密實化並在顆粒上形成密實填充之似鑽石塗層。此亦可增加沉積速率。

由於DLN塗層之沉積速率及密實化受離子罩中發生之離子轟擊而最大化，因此操作反應室條件使顆粒實質上保持在離子罩內並增加離子轟擊將可使沉積製程最適化。離子罩深度範圍自約1毫米(或更小)至50毫米間，且視所用氣體種類及濃度、施加之壓力及電極相對大小而異。例如，具不同尺寸之電極時減壓將增加離子罩大小。且使用噴流床或擺動盤而非穩定態流體化床時，將使攪動顆粒之體積最小化並使其實質上保持在離子罩內。又，增加通過離子罩之電壓將增加離子轟擊。

DLN沉積一般在約1至約100毫微米/秒之速率進行，視包含壓力、功率、氣體濃度、氣體種類、電極相對大小等條件而定。通常，沉積速率隨功率、壓力及氣體濃度增加而增加，但速率有一上限。藉由將顆粒保持在離子罩內，在30分鐘內可得連續塗層(以視覺檢視顆粒而測定)；但需要數小時以在顆粒上獲得類似於塗覆製程期間未保持在離子罩內時之厚度。

圖式進一步詳細說明製備本發明DLN-塗覆顆粒之較佳方法。圖1說明在顆粒上DLN塗層之方法及裝置。塗覆系統1包括由RF施加電力之平面電極及接地反應室(其表面積大於加電力電極)。顆粒置於鋁擺動盤上以在DLN電漿沉積期



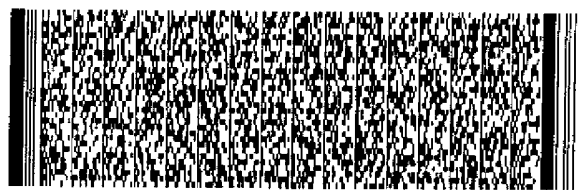
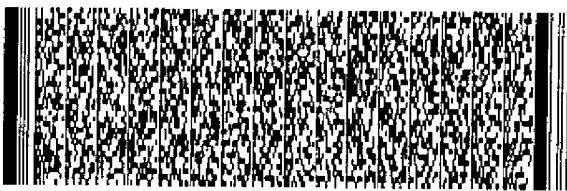
五、發明說明 (16)

間攪動顆粒。該盤作為加電力電極。RF產生之電漿之電容耦合在加電力電極(該盤)周圍形成離子罩。通過離子罩施加大電場。電場之存在產生明顯量之離子轟擊，導致DLN塗層明顯密實化。

複數個顆粒6置於作為電極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)。加電力電極4置於作為接地電極之可排空鋁室2中。

室2藉兩個串聯連接之抽真空泵泵出：根塊鼓風機15，其為得自Leybold Hareus, Export, PA，型號WSU501之一種泵，背襯有機械真空泵16，如得自Leybold 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DLN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及對額外氣體為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維持恆定。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



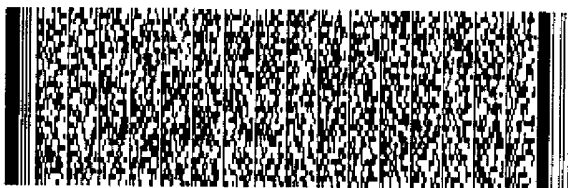
五、發明說明 (17)

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DLN塗層污染之氣之任何其他物種。所需氣體(如含煙氣體)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。

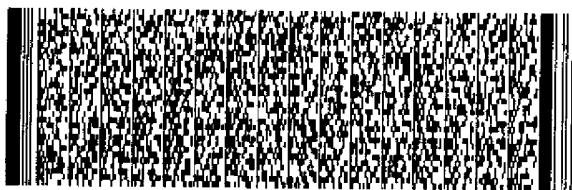
電漿持續至足以在顆粒上沉積所需厚度似鑽石網絡之時間。典型上此沉積時間範圍自約10分鐘至約10小時。若需要其他額外成分，則可將其他氣體入口系統，類似於貯存



五、發明說明 (18)

槽20、質量流動控制器21、絕氣閥23之組合連接至入口管25。

圖2說明製造本發明DLN-塗覆之顆粒之另一種適宜方法及裝置。塗覆系統30包括藉RF加電力之平面電極及接地反應室，其作為第二個電極。電漿之電容耦合形成具大電場之離子罩(在加電力電極周圍)。顆粒藉由使氣體流經位於加電力電極上之顆粒床所維持之噴流床方式攪動。亦即，大部份顆粒在塗覆製程期間係在靠近加電力電極附近之離子罩內，及有些顆粒係懸浮在主要電漿區中。接地電極(亦即室)表面積對加電力電極表面積之比例約4:1。顆粒35置於玻璃熔料38上並藉噴流床方式攪動，其結果使氣體進入玻璃熔料38下方。噴流床為使用低氣體流速之流體化方法。形成氣體包並提升至表面時，顆粒向上噴流。顆粒主體佔據了大於顆粒床靜止時之體積但小於穩定態時規則流體化床之體積。可排空鋁室32在其上端設置鋁盤33，連接著兩個串聯之真空泵：背襯機械泵49之根塊鼓風機48。鋁為較佳之製造材料但亦可使用任何適宜導電材料，且較好為非可磁化材料。絕氣閥45用以分離室32及泵，同時使室32排空至大氣中或適宜洗滌塔(未示出)中。所需製程氣體自其個別貯存槽(對烴氣為40及對惰性或額外氣體為42)經由玻璃熔料38下方之不銹鋼入口管44供應並進入室32。絕氣閥47控制氣體流動。氣體流速藉質量流速控制器46維持恆定。室32底端設置絕緣板36，其固定板電極34。絕緣板36包括絕緣物質如塑料例如聚醚醯亞胺(ULTEMTM)。產生



五、發明說明 (19)

電漿(在電漿區37中)並以可加電力至電極34之電力供應源41(在13.56 MHz 頻率操作之RF產生器)持續並於室32上接地。於加電壓電極34附近形成之離子罩(未示出)內使顆粒上之DLN密實化。電漿負荷之阻礙藉匹配網絡43匹配至電力供應源41。沉積製程期間顆粒繼續攪動。電漿維持足以在顆粒上沉積所需厚度之似鑽石網絡之時間。一般沉積時間自約10分鐘至約10小時。

密實填充之似鑽石網絡具有龐大的技術潛能，因其具優異之化學及機械性質，包含極硬、化學惰性、優異障壁性質、腐蝕抗性、低摩擦、生物相容性(如對凝血原分解抗性)、低表面能、光學透明性及電阻性。當該等似鑽石網絡沉積在顆粒表面時可賦與顆粒該等性質。然後，DLN塗覆之顆粒可使用作為磨料、包囊顏料及染料、層析擔體、磷光體、導熱元件、惰性填料等。

實例

本發明可藉下列實例加以說明。

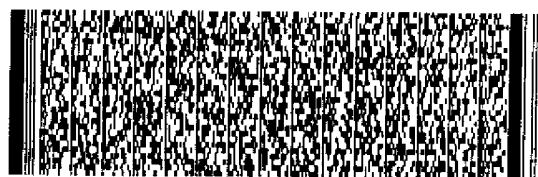
測試方法

使用下列測試方法評估並特徵化實例中製得之DLN塗層。

疏水性

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

表面溼潤張力與表面疏水性有關。此可使用水表面張力



五、發明說明 (20)

測量；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DLN以測量接觸角。主要含碳及氮之DLN沉積在矽晶圓上(由本發明人在類似於對顆粒所述之製程條件下塗覆)並測得水在塗覆晶圓上之接觸角為 70° 至 80° 間。此表示溼潤張力高因此DLN疏水性高。

化學品侵襲之抗性

藉分散小量(數克)DLN塗覆之顆粒於1.0N硝酸銀水溶液中而測定經塗覆之無機磷光體顆粒之化學抗性。藉由使無機磷光體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。DLN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。

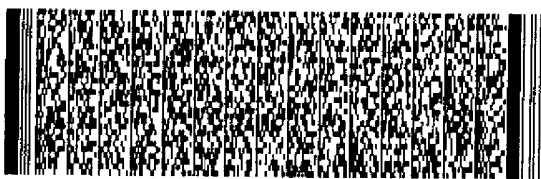
塗層性質

在掃描電子顯微鏡下檢視顆粒，其顯示DLN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，矽晶圓硬度為7-8。

實例1

此實例說明在氧化物塗覆之磷光體顆粒上製備DLN，其中顆粒置於電容耦合之不對稱平行板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)予以修正並用於沉積DLN。此反應器包括含有加電力電極之接地室電極，如圖1所示，



五、發明說明 (21)

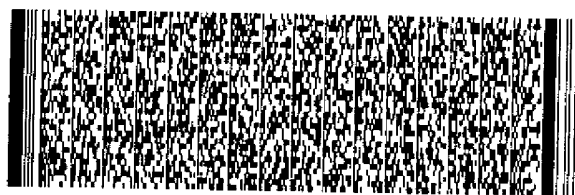
但加電力電極包括留置顆粒之鋁盤4及在盤下方且連接至電源之鋁板。由於鋁之導電性，使盤可作為電極之一部份。於置於電漿反應器之加電力電極上之10公分×10公分搖擺鋁盤上放置約50克氧化物塗覆之磷光體顆粒(得自肯德拉AZ之Durel公司，729型，具 $3000\text{\AA}$ 厚之 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ 塗層及粒徑自25至30微米)。反應器排空至壓力低於0.65 Pa及溫度為 20°C 。以100 sccm(每分鐘標準立方公分)之流速及3.51 Pa之壓力將丁二烯氣體導入室中。於反應器中施加1.3 kW之RF電力及600伏特之DC自給偏壓電壓而形成電漿。電漿填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°C 至約 70°C 間。施加電力17分鐘。依據平面基材之沉積速率計算DLN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。

由本方法製得之DLN塗覆之顆粒比氧化物塗覆之顆粒更具疏水性並顯現對化學侵襲較高之抗性。

實例2

此實例說明製備含碳及氟之密實填充網絡。所用之反應器為電容耦合之不對稱平行板電漿反應器，如圖2所示。顆粒置於石英熔料上，其直接置於加電力之平面電極上。反應器作為接地電極。使用噴流床排列攪動顆粒。

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



五、發明說明 (22)

塑膠絕緣片。電極經由匹配網絡連接至RF電力供應源。

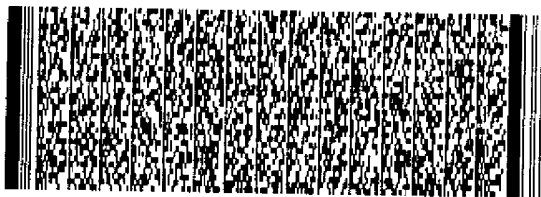
磷光體顆粒(400克，得自Durel公司729型，具300毫微米厚 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ 塗層及粒徑自25至30微米)置於熔體上。系統泵降至低於0.0013 kPa基本壓力。藉針閥方式經由玻璃熔料下方之入口導入全氟丁烷(C_4F_{10})，達到0.01664 kPa向下流之室壓，其以機械泵(Leybold型號D60)泵出。燃燒電漿並持續在200瓦特之電率。此實例中未使用烴氣。沉積進行30分鐘，產生顯現極疏水性及水斥性之DLN塗覆之磷光體顆粒。

實例3

此實例說明在磨料顆粒上製備含碳、氫及矽(a-C:Si:H)之密實填充似鑽石網絡，其中顆粒先以氫電漿清洗。所用之反應器系統為平行板電漿反應器，如圖2所示。顆粒置於石英熔體上，其直接置於平行板電漿反應器中之加電力平面電極上。此反應器作為接地電極。使用噴流床排列攪動顆粒。

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。電極經由匹配網絡連接至RF電力供應源。

400克氮化矽磨料(尺寸80US Tyler Mesh)置於熔料上。系統泵至0.0013 kPa之基本壓力。沉積DLN塗層前，磨料顆粒以產生氫電漿而預清洗以製備顆粒表面確使DLN塗層良好黏著。氫氣流維持在475 sccm時，室壓約為6.75 Pa。溫度最初為20℃。施加電力並起動電漿。增加電力至



五、發明說明 (23)

100 瓦特實質程度。氫預清洗持續10分鐘。

氫清洗步驟後立即以50 sccm流速導入四甲基矽烷蒸汽且以施加100瓦特電力維持電漿。沉積程序進行3小時。

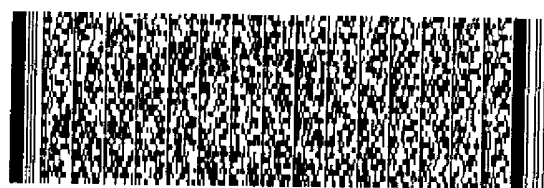
DLN塗覆之碳化矽顆粒由於均勻塗層之干擾效應呈現均勻藍色。若塗層不均勻，則可看到數種顏色。所得磨料由其浮於水上之能力而顯現極疏水性。未塗覆顆粒置於水中時立即下沉。

實例4

此實例說明在氧化物塗覆之磷光體顆粒上製備DLN，其中顆粒置於石英熔料上，其直接置於平行板電漿反應器中之平面電極上。使用噴流床排列以攪動顆粒。

使用圖2所示之平行板反應器沉積DLN。反應器包括15.2公分內徑15.2公分高之鋁管，其上端以具有泵孔之鋁板封閉。此鋁管底部配置電極、玻璃熔料及塑膠絕緣片。電極經由匹配網絡連接至RF電力供應源。磷光體顆粒(400克，"型729")置於熔料上。系統泵降至0.91 Pa之基本壓力。經由玻璃熔料下方之入口導入乙炔氣體同時維持在215 sccm恆定流速。室壓約32.5 Pa及溫度最初為20℃。燃燒電漿並增加至150瓦特持續程度。DLN沉積進行10分鐘。此程序產生DLN塗層，其以顆粒黃色強度評估厚度為20至100毫微米，其強度隨塗層厚度增加。所得磷光體顆粒顯現類似於實例1所述方法製得顆粒之性質。

本發明其他具體例係在下列申請專利範圍內。



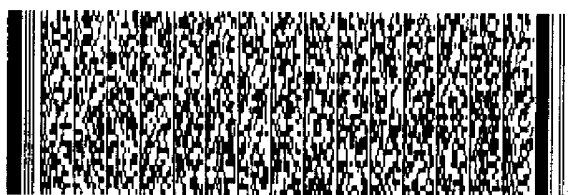
四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗覆似鑽石網絡至顆粒上之方法及裝置)

一種製造塗覆似鑽石網絡之顆粒之方法，其可包含添加劑成分。此方法包括使複數個顆粒在排空之射頻動力電容耦合反應器系統中進行以碳為主之電漿，其中在電極周圍形成離子罩且其中顆粒以可使其表面曝露至電漿中反應性物種之方式攪動同時保持顆粒實質在離子罩中。

本發明之優點包含(i)以高沉積率於顆粒上有效沉積DLN，(ii)沉積密實填充之DLN塗層，(iii)在DLN沉積前，以含氧及含氫之電漿離子轟擊而就地清潔顆粒表面之能力，及(iv)在塗覆製程期間，藉處理塗層組成及離子轟擊強度而修整塗層尺寸及表面性質之能力。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD AND APPARATUS FOR COATING DIAMOND-LIKE NETWORKS ONTO PARTICLES)

A method for making particles coated with a diamond-like network, which can include additive components. The method comprises subjecting a multiplicity of particles to a carbon-based plasma in an evacuated radio frequency powered capacitively coupled reactor system in which ion sheaths are formed around the electrodes and wherein the particles are agitated in such a manner as to expose their surfaces to the reactive species in the plasma while keeping the particles

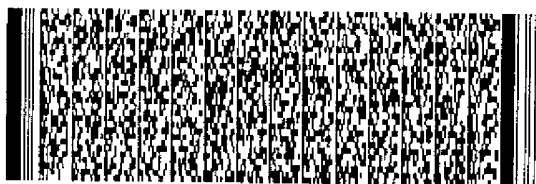


四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗覆似鑽石網絡至顆粒上之方法及裝置)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD AND APPARATUS FOR COATING DIAMOND-LIKE NETWORKS ONTO PARTICLES)

substantially within an ion sheath.

The advantages of the present invention include (i) the efficient deposition of DLN onto particles at high deposition rates, (ii) the deposition of densely-packed DLN coatings, (iii) the ability to perform in situ surface cleaning of particles by ion bombardment with oxygen- and argon-containing plasmas prior to deposition of DLN, and (iv) the ability to tailor the bulk and surface properties of the coatings by manipulating the composition of



四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗覆似鑽石網絡至顆粒上之方法及裝置)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD AND APPARATUS FOR COATING DIAMOND-LIKE NETWORKS ONTO PARTICLES)

the coating and the intensity of ion bombardment during the coating process.



六、申請專利範圍

1. 一種在顆粒上沉積似鑽石網絡之方法，包括：

提供電容耦合反應器系統，其於可排空反應室中含有兩個電極；

於電極之一上或靠近其上放置複數個顆粒；

排空該反應室；

於一電極施加射頻(RF)電力並使另一電極接地；

於反應室中導入含碳源，因而在複數個顆粒附近形成含反應性物種之電漿並在電極附近再形成離子罩；

以可使顆粒表面曝露至電漿中之反應性物種之方式攪動該複數個顆粒同時使顆粒實質上保持於離子罩內。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中顆粒接受沉積方法長至足以使似鑽石網絡實質上覆蓋顆粒之整個表面上之時間。

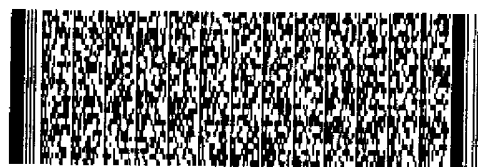
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中含碳源係選自四氯化碳及烴氣體係選自乙炔、甲烷、丁二烯及其混合物之組群。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中攪動步驟包括形成顆粒之噴流床。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中攪動步驟包括擺動含有複數個顆粒之盤。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，又包括在含碳源導入期間或之後，導入額外成分源至反應室中。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該額外成分包括氮、氧、氟、矽、硫、鈦及銅之至少一種。



六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中欲塗覆之顆粒包括一或多種有機物質、無機物質、半導體物質及金屬。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，又包括在顆粒接受碳電漿前使顆粒接受氫/氧電漿。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中一電極小於另一電極。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中大電極為室本身。

12. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中小電極為加電力電極。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中顆粒係置於加電力電極上。

14. 一種用於在顆粒上塗覆似鑽石網絡之裝置，包括：

含兩個電極之可排空室；

使含碳源導入室中之裝置；

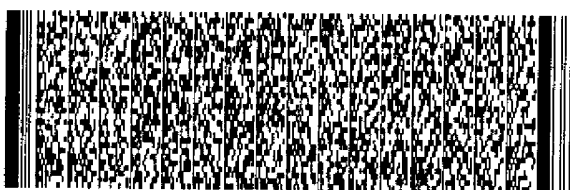
連接至一電極之RF電源；及

供攪動複數個顆粒在一電極附近之裝置。

15. 根據申請專利範圍第14項之裝置，又包括於反應室中導入額外成分源之裝置。

16. 根據申請專利範圍第14項之裝置，其中攪動顆粒之裝置包括位於供留置顆粒之穿孔或多孔片下方之氣體入口。

17. 根據申請專利範圍第14項之裝置，其中攪動顆粒之裝置包括擺動盤。



六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第14項之裝置，其中一電極小於另一電極。

19. 根據申請專利範圍第18項之裝置，其中大電極為室本身。

20. 根據申請專利範圍第18項之裝置，其中小電極為加電力電極。



圖式

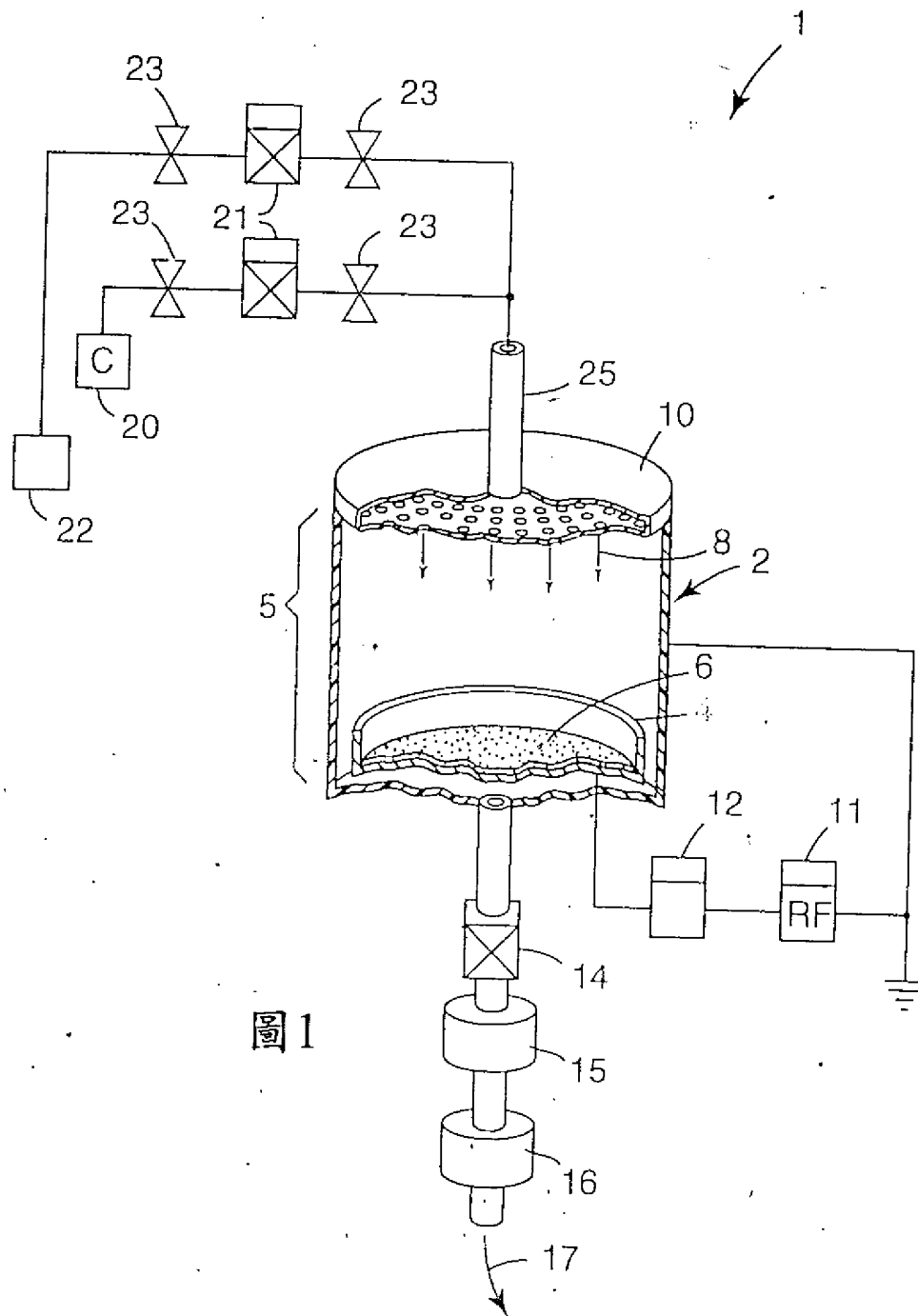


圖1

圖式

