

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C23C 16/26
C30B 29/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97118531. X

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1109775C

[22] 申请日 1997.9.8 [21] 申请号 97118531. X

[30] 优先权

[32] 1996. 9. 6 [33] JP [31] 236802/1996

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 平野均 堂本洋一 藏本庆一

樽井久树 木山精一

[56] 参考文献

JP7-041386A 1995.02.10 C30B29/04

审查员 张京德

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

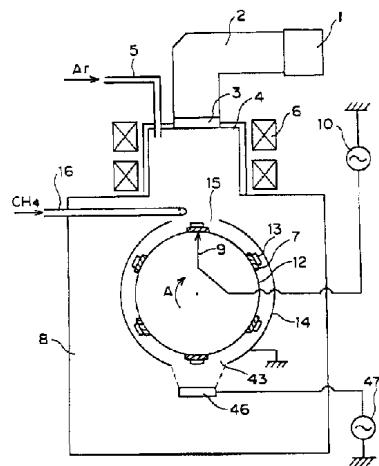
代理人 张政权

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 5 页

[54] 发明名称 一种硬碳膜

[57] 摘要

本发明公开一种做在基底上的硬碳膜，其可见光吸收系数不大 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，其色调是由硬碳膜的厚度控制的。



ISSN 1008-4274

1. 一种做在基底上的硬碳膜构件，包括基底和形成在其上的硬碳膜，其特征在于：所述硬碳膜的可见光吸收系数不大于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，维氏硬度至少为 2000 Hv，在形成硬碳膜期间，通过调节所述基底中产生的自偏压，可控制所述硬碳膜的可见光吸收系数。

2. 如权利要求 1 所述的硬碳膜构件，其特征在于：通过改变硬碳膜的厚度，可控制所述硬碳膜的色调。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的硬碳膜构件，其特征在于：在形成硬碳膜期间，通过调节所述基底中产生的自偏压，控制所述硬碳膜的硬度。

4. 一种控制基底上形成的具有预定色调的硬碳膜的方法，其特征在于：所述的方法包括以下步骤：调节所述基底中产生的自偏压，使形成的硬碳膜的可见光吸收系数不大于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ；在所述的基底上形成符合预定色调厚度的所述硬碳膜。

一种硬碳膜

5 本发明涉及一种硬碳膜，用作电动剃须刀内外刀片、磁光盘、薄膜磁头和压缩机滑动表面上的保护膜；在光刻方法中的曝光期间使用的减反射膜；太阳能电池结构层、装饰品、光学部件上的镀膜层；或者表面镀膜。

由于硬碳膜具有良好的硬度、电阻率、化学稳定性以及其它与金刚石相当的特性，因此，作为一种改进基底表面特性的镀膜材料，对于其能力的期望值愈来愈高。

10 为了改善硬碳膜与基底的粘附性，通常一直是采用等离子体化学汽相淀积(CVD)方法在基底上形成一层主要含硅酮的中间层，在该中间层上形成硬碳膜，例如在日本专利公开 No.1-317197(1989)所公开的。

日本专利公开 No.2-133573(1990)建议，在用等离子体化学汽相淀积法在基底上形成硬碳膜时，在基底上施加一个负的自偏置电压，能够提高薄膜的硬度。

然而，在硬碳膜用作电动剃须刀外层刀片保护镀膜的一种示例情形中，所产生的硬碳膜存在其色调随所用的制备条件和其它因素而变化的缺点。因此，一直难以制备出具有所需色调的电动剃须刀外层刀片。

因此，本发明的目的是提供一种能够控制为预定色调的硬碳膜以及形成这种硬碳膜的方法。

本发明提供一种用在基底上的硬碳膜，其可见光的吸收系数不大于 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ ，其色调由硬碳膜的厚度控制。

本发明进一步提供一种用于基底上的硬碳膜，其可见光的吸收系数不大于 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ ，其维氏硬度至少为 2000Hv。

25 在本发明的硬碳膜中，在形成硬碳膜期间，调节所述基底中产生的自偏置电压，能够控制硬碳膜的可见光吸收系数。

此外，在形成硬碳膜期间，调节所述基底中产生的自偏压，可控制硬碳膜的硬度。

30 通过调节从高频电源施加到基底上的射频电压，可控制所述基底中产生的自偏压。

在本发明中，改变硬碳膜的厚度可控制硬碳膜的色调。

在本发明的较佳实施例中，在基底与硬碳膜之间形成一层中间层。提供这样

一个中间层是为了改善基底与硬碳膜之间的粘附性。中间层的厚度较佳地在 50 Å -8000 Å 的范围内。较佳的中间层材料包括 Si、Zr、Ti、Ru 和 Ge 及它们的氧化物、氮化物和碳化物。

在本发明的较佳实施例中，中间层包括 Si、Zr、Ti、Ru 和 Ge 的氧化物、氮化物或碳化物，在其厚度方向上具有氧、氮或碳的含量梯度。氧、氮或碳在中间层中的含量梯度在远离基底的厚度部分最好更大些。

在本发明中，硬碳膜的厚度较佳地是在 50 Å -5000 Å 的范围。

本发明的硬碳膜较佳地是由等离子体化学汽相淀积法形成的。

在本发明中，硬碳膜指一种无定形的类金刚石碳膜、包含结晶部分的类金刚石碳膜或结晶膜。

本发明的构件包括基底和直接或间接在该基底上形成的本发明的硬碳膜。

例如，本发明的构件为电动剃须刀的外层刀片或内层刀片。本发明也可用作磁光盘、薄膜磁头和压缩机滑动表面上的保护膜；刻蚀方法中在曝光期间使用的减反射膜；太阳能电池结构层、装饰品、光学元件上的镀膜；以及表面镀膜。

本发明形成硬碳膜的方法包括以下步骤：调节基底中产生的自偏压，使所形成的硬碳膜的可见光吸收系数不大于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ；在基底上形成一定厚度的硬碳膜，使硬碳膜得到预定的色调。

在基底中产生自偏压的一般方法是将高频电源的射频电压提供到基底上。调节该射频电压可以控制基底中产生的自偏压。

图 1 是形成本发明硬碳膜用的示例装置的示意方块图。

图 2 是图 1 所示装置反应气体进气管及其附近的透视图。

图 3 是在改变自偏压时，所形成的类金刚石碳膜的硬度与基底中产生的自偏压的关系。

图 4 是所形成的类金刚石碳膜的硬度与可见光吸收系数的关系。

图 5 是在基底中产生的不同的自偏压下，所形成的类金刚石碳膜的可见光吸收系数与波长的关系。

图 6 是在本发明一个实施例中，在形成厚度方向上含量梯度的中间层时，薄膜形成时间与 CH_4 供气率之间的关系。

图 7 是在本发明的一个实施例中，在形成厚度方向上含量梯度的中间层时，薄膜形成时间与电源功率的关系。

图 1 是形成硬碳膜用的示范装置的示意方块图。

参考图 1，在真空腔体 8 内部安排一个等离子体发生腔体 4，波导管 2 的一

端与等离子体发生腔体 4 连接，波导管 2 的另一端装有一个微波产生装置 1。

微波产生装置 1 中产生的微波通过波导管 2 和微波输入窗口 3 引导到等离子体发生腔体 4 中。等离子体发生腔体 4 接有一个放电气体进气管 5，将氩(Ar)气这类放电气体引入到等离子体发生腔体 4 中。

5 在等离子体发生腔体 4 的周围装有多多个等离子体磁场发生器 6。通过微波所产生的高频磁场对等离子体磁场发生器 6 所产生磁场的影响，在等离子体发生腔体 4 中可以产生高密度的等离子体。

在真空腔体 8 中安排一个鼓形的基底夹 12，使其绕垂直于真空腔体 8 壁表面的轴(图中未示出)旋转。多个基底 13 被等间隔地排列在基底夹 12 的周围。

10 在这一特定实施例中，采用电动剃须刀的 Ni 外层刀片作为基底 13，在基底夹 12 的周围装有 24 个 Ni 外层刀片。

用一个合适的装置将电刷 9 固定于真空腔体 8，该电刷安排在基底夹 12 上，当旋转基底夹 12 使电极 7 被移动到面向等离子体发生腔体 4 的位置时，该电极 7 与电刷 9 产生滑动接触。电刷与第一高频电源 10 相连接。

15 于是，当基底夹 12 旋转，电极 7 移动到与电刷 9 产生滑动接触的位置时，通过接触将第一高频电源 10 的射频电压施加到电极 7 上。

由金属材料制成的空心圆柱形屏蔽罩 14 在径向上环绕基底夹 12，在其间限定一预定的间距。屏蔽罩 14 与接地电极相连接。屏蔽罩 14 的作用是，除了在其上形成靶膜的位置以外，防止真空腔体 8 与基底夹 12 之间产生放电。当将射频电压施加到基底夹 12 上形成薄膜时，形成靶膜的位置将会产生放电。

20 基底夹 12 与屏蔽罩 14 间的间距要小于气体分子的平均自由程。气体分子的平均自由程要等于或小于被电场加速的离子或电子不发生碰撞所能运行的平均距离。

25 因此，能够降低气体分子与离子或电子之间的碰撞几率，通过使基底夹 12 与屏蔽罩 14 之间的间距不超过气体分子的平均自由程，可阻止分子进行链式电离。

基底夹 12 与屏蔽罩 14 间的间距尺寸较佳地不大于气体分子平均自由程的十分之一。在本装置的实施例中，基底夹 12 与屏蔽罩 14 间的间距约为 5 mm，不超过气体分子平均自由程的十分之一。

30 屏蔽罩 14 在顶部有一个第一开口 15。来自等离子体发生腔体 4 的等离子体通过第一开口 15 直接作用于基底夹 12 上的基底 13。

真空腔体 8 配备了一个反应气体进气管 16。反应气体进气管 16 的前端位于

第一开口 15 上方。

图 2 是反应气体进气管 16 的前端及其附近的透视图。

参考图 2，反应气体进气管 16 包括将 CH_4 气体引入真空腔体 8 中的气体进气部分 16a 和与气体进气部分 16a 垂直连接的气体释放部分 16b。

5 气体释放部分 16b 的排列垂直于基底夹 12 的旋转方向 A，位于第一开口 15 的上方。在平面图中，气体释放部分 16b 位于第一开口 15 中旋转方向 A 的上游。气体释放部分 16b 有多个孔 21，每个孔以约 45 度角指向下方。

在本实施例中，气体释放部分 16b 有 8 个孔，如图 2 所示。在接近气体释放部分 16b 每一端时，这些孔 21 相互之间的间距变小。以这种间距设置孔 21 是为了使从气体进气部分 16a 引出的 CH_4 气体在释放时在气体释放部分 16b 的长度上具有大体均匀的分布。

再反过来参照图 1，屏蔽罩 14 的底部有一个第二开口 43，它垂直正对第一开口 15。将靶 46 安排在第二开口 43 之下，使其向上面对着第二开口 43。

靶 46 连接有一个第二高频电源 47，高频电源 47 将射频电压加至靶 46 上。

15 现在给出利用一种元素形成一层中间层，在其上再进一步形成类金刚石碳膜的例子。

真空腔体 8 首先抽真空至 10^{-5} - 10^{-7} 托的压力，接着使基底夹 12 以大约 10 转/分的速率旋转。通过放电气体进气管 5 提供 1.5×10^{-3} 托的 Ar 气体，同时将第二高频电源 47 的 13.56MHz 射频电压施加到 Si 靶 46 上。这里，施加到靶 46 上的功率设定为 200W，基底中产生的自偏压设定为 -50V。

上述过程持续约 30 分钟，结果，在基底 13 的表面上形成厚度为 0.05 μm 的 Si 中间层。

然后断开第二高频电源 47 施加的射频电压。接着，从 ECR 等离子体发生装置的放电气体进气管 5 提供 5.7×10^{-4} 托的 Ar 气，同时从微波发生装置 1 提供 2.45GHz、100W 的微波，以致在等离子体产生腔体 4 中产生 Ar 等离子体，撞击每个基底 13 的表面。与此同时，从反应气体进气管 16 提供 1.3×10^{-3} 托 CH_4 气，同时把第一高频电源 10 的 13.56MHz 射频电源提供给基底夹 12，在基底中产生 -50V 的自偏压。

以上步骤持续约 15 分钟，结果，在基底 13 上的中间层上形成了厚度 1000 \AA 的类金刚石碳膜。

这里所用的术语“硬碳膜”试图包括无定形的类金刚石碳膜、包含结晶部分的类金刚石碳膜以及结晶膜。

改变基底 13 中产生的自偏压，在-20 V、-100 V 和-150 V 下形成了中间层以及中间层上的类金刚石碳膜。

图 3 示出了所产生的类金刚石碳膜的硬度与基底中产生的自偏压的关系。

正如图 3 所示，在自偏压达到-20 V 以前，所产生类金刚石碳膜的硬度是迅速增大的，从-20 V 至-150V，其硬度随自偏压的变化是逐步增大的。

对以上所获的类金刚石碳膜的粘附性水平进行评价，采用凹陷测试进行粘附性评价，在凹陷测试中，在恒定负载(负载 = 1kg)下，迫使一个维氏压头陷入薄膜表面。对每一个镀类金刚石碳膜的 Ni 基底取 50 次样，计算类金刚石碳膜剥离的取样数，作为硬碳膜粘附性水平的指示，结果如表 1 所示。

10 从表 1 可知，在基底自偏压至少为-20V 时所形成的镀有类金刚石碳膜的 Ni 基底，没有出现类金刚石碳膜的剥离。

表 1

自偏压	0 V	-20 V	-50 V	-100 V	-150 V	-500 V
取样数*	5	0	0	0	0	0

15 *取样数指类金刚石膜发生剥离的取样数

图 4 是所形成的类金刚石碳膜的硬度与其可见光吸收系数的关系。

正如图 4 可以清楚地看到的，当吸收系数为 $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 时，类金刚石碳膜的维氏硬度为 2000Hv，在其吸收系数达到 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 以前，其维氏硬度逐步增大，当其吸收系数达到 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 时，维氏硬度达到 2300Hv，当吸收系数超过 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 时，维氏硬度迅速减小。

图 5 示出在不同的基底自偏压下，类金刚石碳膜的可见光吸收系数与波长的关系。

正如图 5 所看到的，吸收系数与波长呈线性关系。正如现在知道的，通过改变其上形成类金刚石碳膜的基底中所产生的自偏压，能够以一种可控制的方式改变基底上所形成类金刚石碳膜的吸收系数。

当类金刚石碳膜极薄时，很难控制其色调。另一方面，当类金刚石碳膜变厚时，又存在降低透射比的缺点，因此，中间层的厚度较佳地在 50 Å -8000 Å 范围，而类金刚石碳膜的厚度较佳地在 50 Å -3000 Å 范围。中间层和类金刚石碳膜的厚度的更佳范围分别为 50 Å -2000 Å 和 50 Å -2000 Å。

由于类金刚石薄膜的色调是由光的干涉产生的，它随薄膜厚度的变化而变化。于是，在本实施例中，当类金刚石碳膜的厚度逐步增大时，其色调按“黄”、“红”、“紫红”、“蓝”、“墨绿”、“绿”和“黄”的次序循环变化。在利用由 Ni 构成的电动剃须刀外层刀片作为基底，在其上形成厚度 $0.05\mu\text{m}$ Si 中间层的实例中，色调可循环变化一周，即在 300 \AA - 2000 \AA 的范围内改变在中间层上形成的类金刚石碳膜的厚度，其色调从某一特定颜色开始再变回到该特定颜色。

现在给出这样一个例子，利用基底的材料原子与碳形成一种混合层，即在其上形成一层类金刚石碳膜的中间层。在这个例子中，也采用类似于图 1 所示的装置。

10 首先，将 24 个基底 13 装在基底夹 12 上，等间隔地排列在周围。将真空腔体 8 抽真空至 10^{-5} - 10^{-7} 托的压力，接着使基底夹 12 以大约 10 转/分的速率旋转。

然后，从放电气体进气管 5 输入 1.5×10^{-3} 托的 Ar 气，同时从微波发生装置 1 提供 2.45GHz、100W 的微波，从而在等离子体发生腔体 4 中产生 Ar 等离子体，撞击每个基底 13 的表面。

15 与这一步同时进行的还有，将第一高频电源 10 的 13.56MHz 射频电压加至电刷 9，当基底 13 上的电极带到电刷 9 的滑动接触点时，在基底中产生 -50V 自偏压。

在这同时，从反应气体进气管 16 输入 CH_4 气体，以一种可控制的方式线性地增大 CH_4 气体供气量，如图 6 所示，从开始后的 10 分钟里达到 100 sccm(标准立方厘米/分)，即 1.3×10^{-3} 托。

20 在这个例子中，中间层是用高频溅射装置形成的，用 ECR 等离子体 CVD 装置形成薄膜。

更具体地说，将第二高频电源 47 的 13.56MHz 射频电压加至 Si 靶 46。在开始后的 10 分钟内射频功率直线下降到 0W，如图 7 所示。此外，基底 13 中产生的自偏压控制在 -50V，如上所述。

以上步骤持续约 30 分钟。结果，在基底的表面上形成了厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 的中间层，即 Si-C 混合层。

如图 6 和 7 所示，在产生的中间层中，Si 的含量随时间减少，而 C 的含量增大。结果，在中间层的厚度方向产生含量的梯度，在远离基底 13 表面的中间层的厚度部分，Si 的含量低，C 的含量高。

30 然后，在如此形成的中间层上形成类金刚石碳膜。从反应气体进气管 16 出来的 CH_4 气体的分压维持在 1.3×10^{-3} 托不变，利用上述的 ECR 等离子体发生装置

进行薄膜的形成。在基底 13 上的中间层上形成厚度 1200 Å 的类金刚石碳膜，这一步约持续 15 分钟。

结果, 在基底 13 上叠加了具有上述含量梯度的 Si-C 中间层和类金刚石碳膜, 形成一个多层膜。相对于上述的只包含一种元素的中间层而言, 具有这种含量梯度的中间层改善了基底 13 与类金刚石碳膜间的粘附性。

以下将给出在不同厚度的 Ni 基底上形成主要成分是 Si 的中间层, 接着在每个中间层上形成类金刚石碳膜的例子。

首先, 将真空腔体 8 抽真空至 10^{-5} - 10^{-7} 托的压力, 接着使基底夹 12 以大约 10 转/分的速率旋转。将 Ar 气提供给离子枪 47, 从离子枪 47 将 Ar 离子射到 Si 靶 46 的表面。

将 Ar 离子的加速电压和电流密度分别控制在 900eV 和 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$, Si 溅射在基底上的淀积率为 $30 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

改变 Si 溅射的时间, 形成厚度为 30 Å、50 Å、100 Å、500 Å、1000 Å、2000 Å、4000 Å、6000 Å 和 8000 Å 的 Si 中间层(例 1)。

在以上所形成的具有不同厚度的每一个中间层上, 以类似于上例的方式, 形成厚度为 1200 Å 的类金刚石碳膜。

对所形成的每一个类金刚石碳膜, 采用与上述方法相同的方法评价其与 Ni 基底的粘附性。为比较起见, 在 Ni 基底上直接形成一个类金刚石碳膜, 其间不插入中间层(比较例 1)。对于这个比较用的类金刚石碳膜, 也评价其与 Ni 基底的粘附性。

表 2 给出了结果。

表 2

	比较例	例 1								
		30 Å	50 Å	100 Å	500 Å	1000 Å	2000 Å	4000 Å	6000 Å	8000 Å
取样数*	43	16	0	0	0	0	0	0	0	0

*取样数指类金刚石膜发生剥离的取样数

正如表 2 所看到的, 只要下方的中间层的厚度至少为 50 Å, 类金刚石碳膜就不会从 Ni 基底上剥离。然而, 类金刚石碳膜下方的中间层的厚度小于 50 Å, 则发现有剥离。

以下例子描述不同厚度的 Si-C 混合层的形成。形成 Si-C 混合层的方法与以上所述的作为中间层形成 Si-C 混合层的方法是相同的。因此，这些混合层在其厚度方向都具有含量梯度。中间层，即 Si-C 混合层的厚度在 30 Å、50 Å、100 Å、500 Å、1000 Å、2000 Å、4000 Å、6000 Å 和 8000 Å (例 2) 的范围内变化。

5 在每一个中间层上形成厚度为 1200 Å 的类金刚石碳膜。

以类似于例 1 的方式，对所形成的每一个类金刚石碳膜与 Ni 基底的粘附性进行评价。

表 3 给出了结果。

表 3

10

	比较例	例 2								
		30 Å	50 Å	100 Å	500 Å	1000 Å	2000 Å	4000 Å	6000 Å	8000 Å
取样数*	43	14	0	0	0	0	0	0	0	0

*取样数指类金刚石膜发生剥离的取样数

从表 3 可见，如果下方的中间层，即 Si-C 混合层的厚度至少为 50 Å 的话，没有类金刚石碳膜从 Ni 基底上剥离。然而，类金刚石碳膜下方的中间层的厚度
15 小于 50 Å，则发现有剥离。

这表明，即使在所形成的 Si-C 混合层起中间层作用的情况下，中间层的厚度最好也要在 50 Å 以上。

其次，从图 1 气体进气管 16 把作为反应气体的含氮的氮气送入真空腔体 8，形成起中间层作用的 Si-N 混合层。

20 所供氮气的分压控制在 1.8×10^{-4} 托，其它条件的调节与例 2 的情况一样，在 Si-N 中间层上形成类金刚石碳膜。所获结果与表 3 中的值所示的情况相似。

然后，形成 Si-O 混合层，作为中间层，其上形成类金刚石碳膜。在形成 Si-O 混合层时，利用氧气作为含氧的反应气体。供给氧气的分压控制在 1.8×10^{-4} 托。其它条件的调节与例 2 的情况一样，在 Si-O 中间层上形成类金刚石碳膜。所获得
25 的结果与表 3 中的值所示的情况相似。

对于中间层而言，则可以采用其它材料原子，即 Zr、Ti、Ru 和 Ge，来替代 Si，形成不同的混合层，在其上再形成类金刚石碳膜。

以与例 1 和例 2 相同的方式，评价所产生的每一个类金刚石碳膜与 Ni 基底间的粘附性。所获得的结果表明，与表 2 和表 3 所示结果是相似的。

在本发明的以上实施例中，中间层是用溅射的方法形成的。另一方面，也可以用等离子体 CVD 方法来形成中间层。在这种情况下，通过从反应气体进气管 16 将含有中间层材料原子的气体送入真空腔体 8 形成等离子体，将所形成的等离子体落在基底 13 上，在基底 13 上能够形成中间层。

5 应当看到，也能够采用离子束溅射的方法来形成中间层。

尽管在本发明的以上实施例中，以 ECR 等离子体发生装置作为产生等离子体的装置，但是，这并不是想限制本发明的范围。也可以采用其它的等离子体 CVD 装置，包括射频等离子体 CVD 装置和直流电弧等离子体 CVD 装置。

10 正如以上描述中所述的，在本发明中，基底上所形成的硬碳膜的色调可以控制为所需的色调。此外，所形成的硬碳膜与基底的粘附性有所提高，硬度增大。

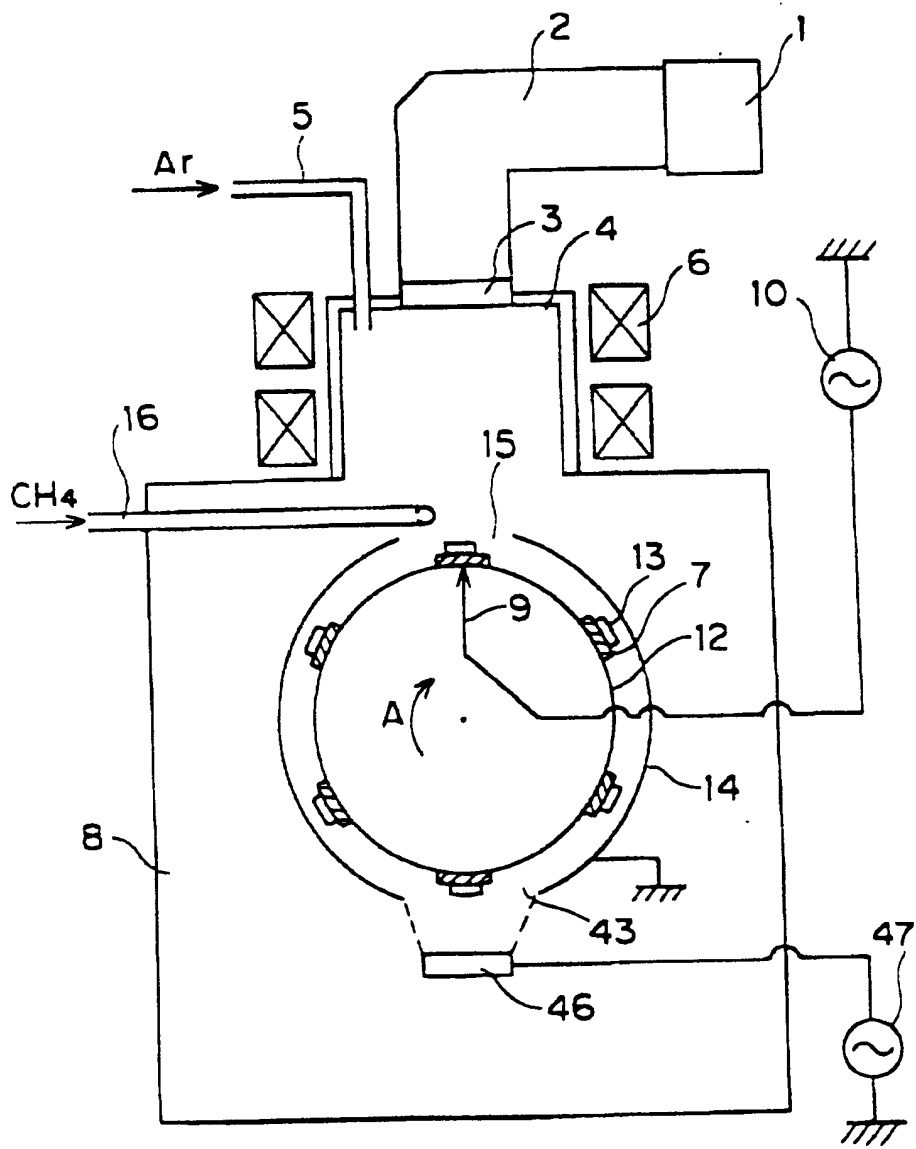


图 1

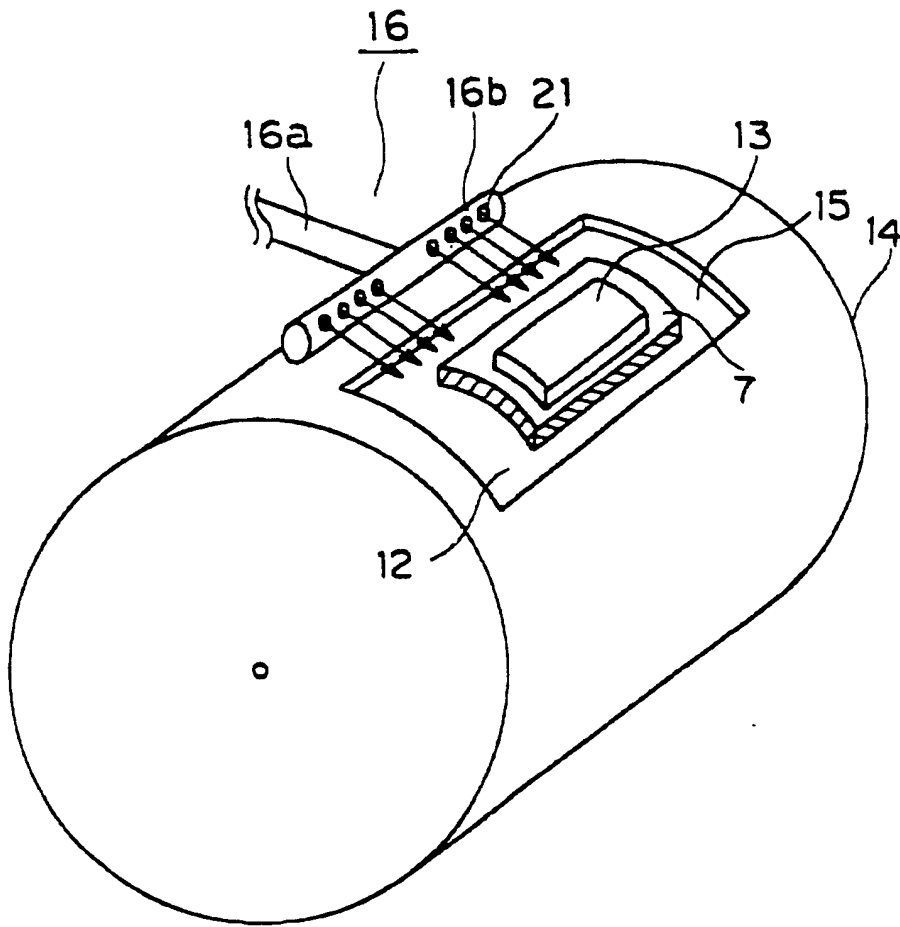


图 2

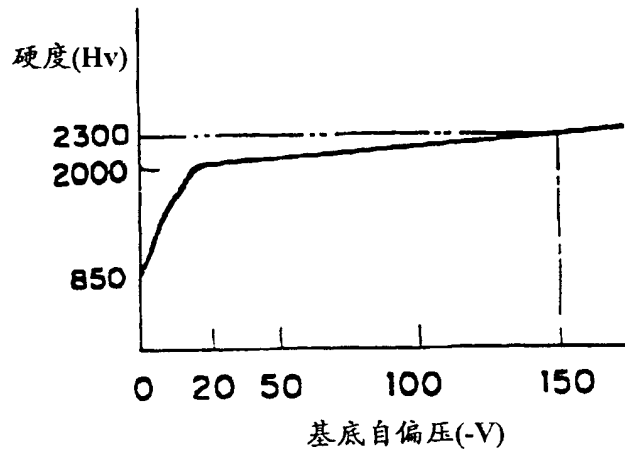


图 3

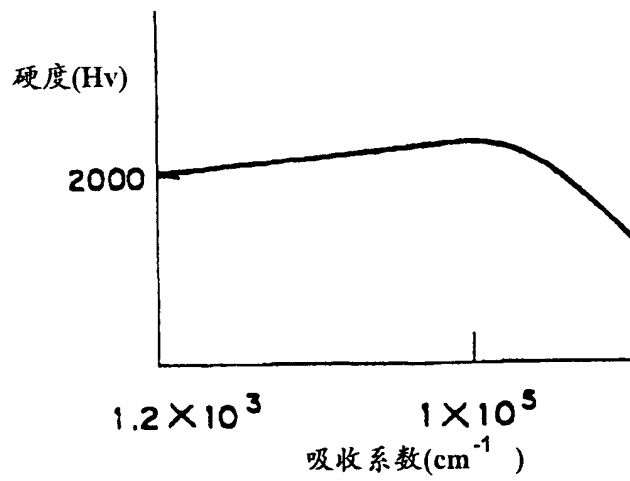


图 4

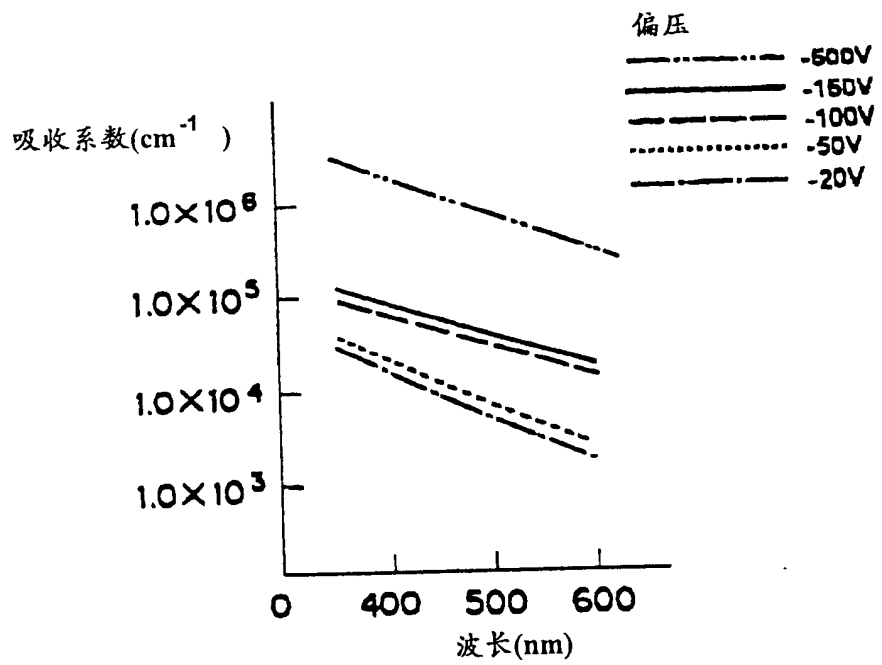


图 5

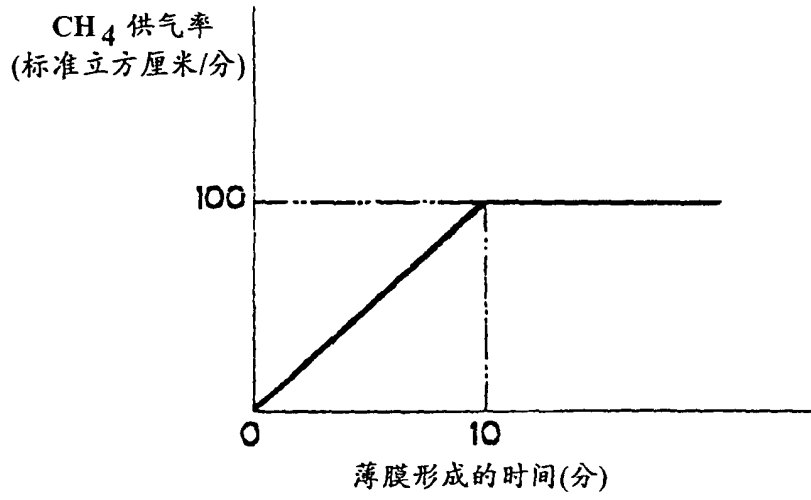


图 6

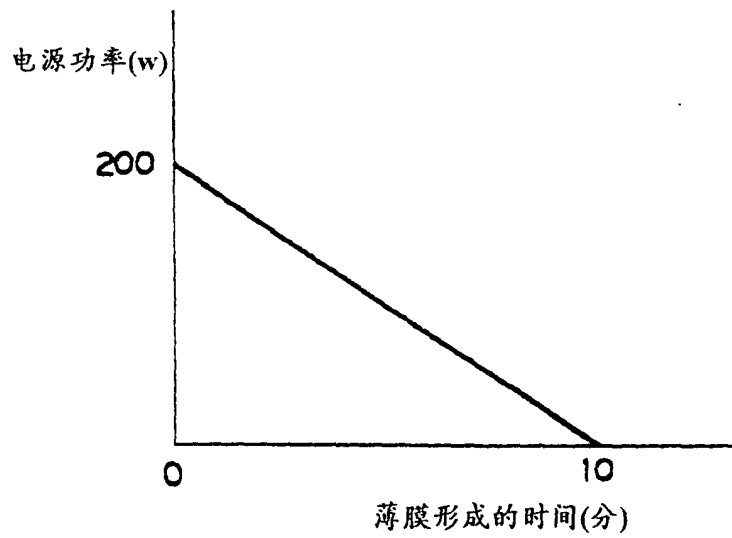


图 7