

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年8月19日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/092996 A1

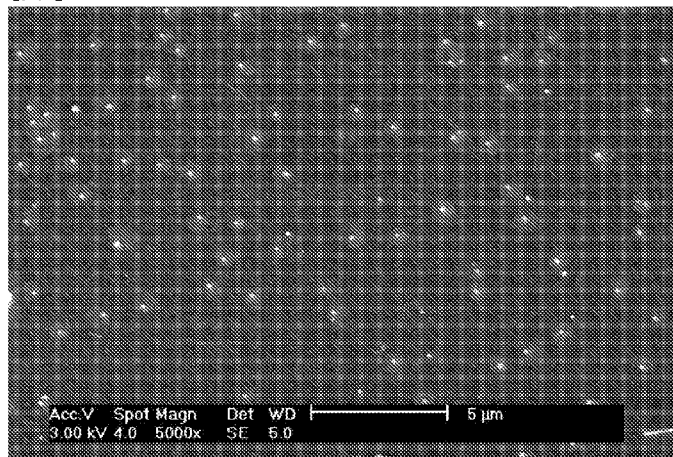
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052000
- (22) 国際出願日: 2010年2月10日(10.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-032066 2009年2月13日(13.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社インキュベーション・アライアンス (INCUBATION ALLIANCE, INC.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目2番2号西山ハイツ402 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村松 一生 (MURAMATSU, Kazuo) [JP/JP]; 〒6550016 兵庫県神戸市垂水区高丸2丁目4番22-102 Hyogo (JP). 豊田 昌宏 (TOYODA, Masahiro)
- [JP/JP]; 〒8701116 大分県大分市高江中央2丁目14-6 Oita (JP).
- (74) 代理人: 早坂 巧, 外 (HAYASAKA, Takumi et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目5番13号 北浜平和ビル2階 早坂国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DIAMOND MATERIALS

(54) 発明の名称: ダイヤモンド材料の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Diamond materials, particularly, diamonds having any shapes can be produced at a low cost by processing a large number of raw materials of various kinds at once using a large-sized reactor. Diamond materials are deposited, formed, and grown by subjecting carbonaceous materials in which hydrogen remains to hot isostatic pressing. The carbonaceous materials may contain, as necessary, diamond-forming additives in various forms and shapes. The carbonaceous materials themselves function as the reactors and as the sources of hydrogen and hydrocarbon; and thus diamonds can be produced using general-purpose hot isostatic pressing equipment even at a pressure as low as about 0.2GPa.

(57) 要約: 大型の反応容器を使用して多品種、多量の一括処理をおこない低コストでダイヤモンド材料を製造するとともに、任意の形状のダイヤモンドを製造する。必要に応じて生成助剤を種々の形状、形態で付加した炭素材料を、水素が残留する状態で熱間静水圧加圧処理することによりダイヤモンド材料を析出、生成、成長させる。炭素材料自体を反応容器、水素および炭化水素の原料ソースとし、汎用的な熱間静水圧加圧装置を使用して0.2 GPa程度の低圧でダイヤモンドを製造する。



WO 2010/092996 A1

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：ダイヤモンド材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電着砥石、研磨用スラリーなどの研磨・加工関連部材、高温半導体、高耐圧半導体、高周波半導体、パワー半導体、パネルディスプレイなどの電子放出デバイス、発光素子、レーザ素子、光検出素子、歪検出素子、圧力検出素子、温度検出素子、磁場検出素子、ヒートシンク、センサ用電極、電池用電極、各種デバイスなどに好適に使用できるダイヤモンド材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素は4000℃、15GPa以上では液体であるが、圧力を保持した状態で3000℃程度に冷却すると液体の状態から固体のダイヤモンドに変化する。従って、熔融状態の炭素からダイヤモンドを製造するためには極めて高温かつ高圧な条件が必要であった。天然のダイヤモンドは炭酸塩熔融体などがマントル中で移動、濃縮され触媒の存在下で還元されたと推測されている。

[0003] (高温高圧法)

19世紀後半にフランスのMoissanは、熔融させた鉄と炭素を急冷しその圧力でダイヤモンドを合成することを試みた。また同じ時期にスコットランドではHanneyが高温高圧法によりダイヤモンドを合成したと発表した。いずれもその真偽については議論がある。

1955年に米国のGE社がベルト型アンビル炉を用いて、炭素と鉄を熔融させることにより人工ダイヤモンドを合成したと発表し、その後ASEA社、デビアス合同鉱山が引き続いてダイヤモンド合成に成功したと発表した。これらの方法ではいずれも1200～2400℃の温度域で、5～10GPaの超高压処理が実施されていた。

[0004] 1962年には東芝が、ゲルマニウム、ニッケルを触媒として使用して800℃の温度、6GPaの圧力で工業用ダイヤモンド粒の合成に成功した。現在

でもこのような触媒を使用して、同様の条件にて工業用ダイヤモンドが製造されている。

[0005] (衝撃法)

爆薬の爆発圧力でダイヤモンドを合成する方法も実施されている。この方法では爆薬を使用して4000~5000m/秒の爆風を発生させて、金属管を2000m/秒前後の速度で炭素と鉄や銅の金属粉を混合した材料を詰めた金属管に衝突させる。これにより材料内に衝撃波が発生し、炭素の一部がダイヤモンドに転換する。この製造方法においても瞬間的には10GPa以上の圧力、3000℃前後の温度がかかると言われおり、研磨用などの微粒のダイヤモンドパウダーの製造に適用されている。水中爆発、氷、窒素、二酸化炭素などの不活性雰囲気中で大規模な爆発をおこして製造する方法も実施されている。

[0006] (気相成長法)

1952年に米国のEversoleはダイヤモンドの種結晶を用いて気相成長によりダイヤモンドを析出させ、1976年にはソビエトのSpitsynとDerjaginらがダイヤモンド以外の基板へのダイヤモンドの析出を確認した。この発見以降、化学輸送反応法、熱フィラメント法、燃焼炎法、マイクロ波プラズマ法、高周波プラズマ法などの方法が考案され、工具などへのダイヤモンドのコーティングに実用され、ダイヤモンド薄膜によるデバイス開発がおこなわれている。

[0007] (熱励起法)

気相成長法の一つで熱フィラメント法と燃焼炎法がある。燃焼炎法ではアセチレン、酸素の燃焼炎の還元炎内で3000℃程度に熱励起させた炭化水素を冷却させた基板上に析出させる。

熱フィラメント法では基板上部の熱フィラメントにより2000℃程度にメタン、水素を熱励起させて、温度の低い基板上にダイヤモンドを析出させる。ダイヤモンド工具のコーティングなどに使用されている。

[0008] (ハロゲン促進法)

炭化水素とフッ素，アルコールとフッ素などを900℃程度に加熱された反応管に通して，200℃程度低い温度に保持した基板上にダイヤモンドを析出させる。熱励起法に比較して低温での製造が可能であるがダイヤモンドの生成速度は極めて遅い。

[0009] (プラズマ励起法)

マイクロ波，高周波，直流電圧などによりプラズマを発生させて励起させる方法である。反応ガスとしてはメタン，水素を使用するのが一般的であり，300～1000℃の基板温度でダイヤモンドが薄膜状に堆積する。圧力は0.1～200Torr程度の範囲であり，基板としてはシリコン，タンタル，タングステン，モリブデン，金，銅，アルミニウム，黒鉛，シリカガラス，サファイヤ，炭化タングステン，炭化チタン，炭化ケイ素，酸化マグネシウムなどが使用されている。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1：J. C. Angus：Proc. 1st. Inter. Symp. Diamond and Diamond like films, vol1. 89-12, p1, Los Angeles, CA, 1989

非特許文献2：B. V. Derjaguin, B. V. Spitsyn et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 231, 333(1976)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 電着砥石，研磨用スラリーなどの研磨・加工関連部材，高温半導体，高耐圧半導体，高周波半導体，パワー半導体，パネルディスプレイなどの電子放出デバイス，発光素子，レーザ素子，光検出素子，歪検出素子，圧力検出素子，温度検出素子，磁場検出素子，ヒートシンク，センサ用電極，電池用電極などの各種デバイス，装飾品などに使用される人工ダイヤモンドの従来の製造方法は生産性が低く，高コストである課題があった。

[0012] 粒状，塊状，粉状のダイヤモンドを合成するには高温高压法，衝撃法があ

るが、いずれも数GPaの高圧状態を作る必要があり、製造設備は高圧に耐えうる強固な材質で構成する必要があるため実際の反応スペースは小さく、結果として極めて低い生産性での製造を強いられていた。その成長速度は主として熔融金属中の温度勾配の大きさに決まるため、成長速度が限度を越えるとインクルージョンが入りやすくなり、成長速度の上限は時間あたり0.01カラット、およそ2mg程度であった。

[0013] ダイヤモンド薄膜は熱伝導率、絶縁耐圧、耐熱性、耐腐食性、強い放射線耐性、人体に似たX線吸収特性、生体物質に対する親和性、化学物質に対する不活性、優れた電気特性、高い移動度、絶縁破壊電界、小さい誘電率など優れた特性を有し、理想的ヒートシンク、放射線、X線モニター、バイオセンサ、化学電極、パワーデバイス、高周波デバイスなどへの応用が期待されているが、時間あたり数ミクロンから数十ミクロン程度と成長速度が遅く、大形状のものを安定に製造することが困難であった。生成速度もさることながら薄膜の製造に使用するプラズマCVD装置、熱フィラメント系装置は真空、雰囲気調整などの反応チャンバーが必要であるが、薄膜が生成するのは基板表面のみであり、複数の基板を積層させて製造することは困難であった。このために優れた特性を有するものの、工業的にダイヤモンド薄膜を実用することには制限があった。

[0014] また製造させるダイヤモンドの形態、すなわち薄膜状、塊状などの形状、100面、111面などの結晶方位、多結晶、単結晶、ホモエピタキシャル、ヘテロエピタキシャルなどの結晶形態により個別に製造装置や条件を設計、製作する必要があり、一つの反応容器を使用して一度に多数、多種類の結晶形態のものの製造をおこなうことは困難であった。

[0015] 加えて、ダイヤモンドは極めて高い硬度を有し機械加工が難しいこと、粒子を高温に保持して単体で焼結させることができなかつたことなどから球状、棒状、針状、シート状、柱状、異形状などの形状のものを得ることも、また困難であるという、更なる問題もあった。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、水素が残留する炭素材料を熱間静水圧加圧することにより、炭素材料より発生する水素、炭化水素を熱励起し、炭素材料自体を炭素原料としながら、炭素材料の内部や表面にダイヤモンド材料を析出、生成、成長させることを特徴とするものである。本発明では、従来の気相成長法のように原料ガスを供給する必要は無く、基材である炭素材料より生成した水素、炭化水素により気相成長がおこなわれる。すなわち水素発生、基材である炭素材料の水素によるエッチング、炭化水素発生、ダイヤモンド析出、水素発生が繰り返し連続的に生じていくために、本発明は、基材の炭素材料そのものを原料としてダイヤモンドの析出、生成、成長が効率的に高速な成長速度でおこなわれるという、特徴的利点を有する。

[0017] 本発明はまた、成長の核となる生成助剤としてダイヤモンドなどを含有させ、引き続き熱間静水圧加圧処理によりダイヤモンドを加速的に成長させることを更に特徴とするものも提供する。具体的には、水素を残留する炭素材料が熱間静水圧加圧処理中に核となる生成助剤の周囲で前記のダイヤモンド析出、生成、成長を加速的におこなうものである。生成助剤としてはダイヤモンド、タングステン、モリブデン、タンタル、銅、金、白金、シリコン、ニッケル、コバルト、イリジウム、ガラス状カーボン、黒鉛、酸化珪素、サファイヤなどの酸化物、炭化珪素、炭化タングステン、炭化チタンなどの炭化物、窒化硼素、窒化アルミなどの窒化物、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩無機材料、硫酸カルシウムなどの硫酸塩無機材料などが好適に使用できる。

[0018] 本発明では、炭素材料の熱間静水圧加圧処理前の残留水素量を適切に設定するために、炭素材料を予備的に焼成する温度が適切な条件に設定される。予備焼成温度が高温であった場合には残留する水素量が不足するために、引き続き熱間静水圧加圧処理においてダイヤモンドを析出、生成するための水素、および炭化水素発生が安定的に生じない。

[0019] 本発明は、ダイヤモンドなどの上記生成助剤を含有する炭素材料を反応容器としても機能させることをも特徴とする。安定的にダイヤモンドを成長させるためには、ダイヤモンドが生成する反応点に適切な水素、炭化水素濃度

、励起状態を作り出す必要があり、また成長するダイヤモンドを包囲しつつ安定的に維持、支持する必要がある。このようなダイヤモンド析出、生成プロセスを安定的におこなうために、炭素材料及び又は前駆体となる有機高分子材料と生成助剤との混合物を所定の形状に成形することを特徴とする。更には、所望の大きさ、形状のダイヤモンドを製造する場合には、内部や表面に適切な生成助剤を保持させた状態で板状、球状、円柱、立柱などの所定の形状に炭素材料及び又は前駆体となる有機高分子材料を成型する。

[0020] 反応容器として機能させる炭素材料は、焼成後に水素が残留した炭素になる高分子有機材料の他に、高周波プラズマCVDなどで水素を含有させたDLC膜、アモルファスカーボン膜なども使用することができる。

[0021] 薄膜状のダイヤモンドを製造する場合には、基板状の生成助剤や、生成助剤を設置した基板と炭素材料を積層させた状態で、必要があれば全表面を炭素材料で被覆した状態で熱間静水圧加圧することを特徴とする。この場合もアルゴン、窒素などのガス圧による熱間静水圧加圧をおこなうために、等方的なガス雰囲気により基板材料、炭素材料周囲に水素、炭化水素の濃度勾配が保たれ、ダイヤモンド薄膜の生成、成長が促進される。

[0022] 本発明は、炭素材料の内部や表面に、円柱状、円錐状、立柱状、立錐状、板状、球状薄膜状などの所望する所定の形状の空間をあらかじめ設置して、熱間静水圧加圧処理により、設置した空間にダイヤモンドを析出、生成、成長させてダイヤモンド材料を成形することを特徴とするものも提供する。

発明の効果

[0023] 本発明によれば汎用的な熱間静水圧加圧処理装置を使用して、0.2GPa程度の低圧でも粒状、粉状、塊状のダイヤモンドを、高い生産性で製造することができる。使用する炭素材料が原料であり、かつ反応容器となるために、多数個処理や、多種類の形状、大きさ、結晶形態のダイヤモンド生成を、混載して一度の熱間静水圧加圧処理にて実施することができる。

本発明では例えば内径800mm、高さ3500mmなどの大型の反応容器で製造できるために、必要最小限の設備投資により、多数多種類の製品の短期

間、低コストでの製造が可能になる。

[0024] 更に本発明によれば、基板を多数枚積層した状態でダイヤモンド薄膜を形成することが可能になるために、極めて高い生産性での製造が可能になる。このため、すぐれた特性を持ちながら工業的に実用化が困難であったダイヤモンド薄膜、および理想的ヒートシンク、放射線、X線モニター、バイオセンサ、化学電極、パワーデバイス、高周波デバイスなどへの実用化が促進される。

[0025] 加えて本発明によれば、あらかじめ炭素材料に円柱状、円錐状、立柱状、立錐状、板状、球状、薄膜状などの空間を設置した場合、そのことにより、円柱状、円錐状、立柱状、立錐状、板状、球状、薄膜状などのダイヤモンド材料の成形が可能になる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] 図1は実施例12（実施例1の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図2] 図2は実施例12（実施例2の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図3] 図3は実施例12（実施例4の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図4] 図4は実施例12（実施例4の試料）のX線分光スペクトルを示し、ダイヤモンドの表面にあるSP3結合に終端した官能基中の酸素の存在を示すものである。

[図5] 図5は実施例12（実施例5の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図6] 図6は実施例12（実施例6の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図7] 図7は実施例12（実施例7の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図8] 図8は実施例12（実施例8の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

真である。

[図9] 図9は実施例12（実施例9の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図10] 図10は実施例12（実施例10の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図11] 図11は実施例12（実施例11の試料）の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図12] 図12は実施例13の電子顕微鏡像を示す。

[図13] 図13は図12で示したデンドライト状のダイヤモンドの電子顕微鏡像を、拡大したものである。

発明を実施するための形態

- [0027] 焼成後に炭化する熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などの有機高分子材料と、必要に応じて生成助剤を混合し、薄板、厚板、円板、球、立柱、円柱、円錐、角錐などの所定の形状に成形する。有機高分子材料は焼成後に炭素が残渣となるものであればいずれも使用することが可能であるが、フェノール系樹脂、フラン系樹脂、メラミン系樹脂、キシレン系樹脂、アニリン系樹脂、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、PAN系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンなどが好適に使用できる。成形方法は金型を使用した圧縮加圧成型、射出成型をはじめ、注型、印刷、スプレー、圧延など製造するダイヤモンド材料により適切な方法を選択する。
- [0028] 所定の形状に加工したダイヤモンドを含む有機系高分子材料の成形体を窒素などの不活性ガス中で所定の昇温速度にて、所定の最高到達温度にて炭化焼成する。炭化焼成時の最高到達温度は、炭化焼成後の材料中に残留する水素含有量により決定する。フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の場合は、800℃から1500℃の温度領域にて炭素骨格中の C_nH_m 官能基から水素、炭化水素を発生し、材料収縮を生じながら炭化、黒鉛化が生じていく。引き続き熱間静水圧加圧処理にてダイヤモンドの析出、成長を生じるためには、適度な水素、炭化水素が発生する必要があるために、使用する原料により残留

水素量を尺度として炭化焼成温度を決定する。

- [0029] 炭化焼成後の材料を黒鉛坩堝などの保持容器に挿入し、アルゴン、窒素などの不活性ガス中でガス圧による等方的な熱間静水圧加圧処理をおこなう。
0. 2 GPa程度の比較的低压な圧力でも、例えば800°C以上、好ましくは1000°C以上の温度域から水素が発生し、1800°C~2000°C程度まで加熱していくと炭素材料から発生した水素の熱励起が活発になり、ダイヤモンド材料の表面でダイヤモンドの析出、成長反応が促進される。炭素材料からの水素発生、炭化水素発生、ダイヤモンド析出は繰り返し生じるために、周囲の炭素材料を消耗しながらダイヤモンドが成長していく。

- [0030] 熱間静水圧加圧の処理温度は、炭素材料から水素を発生する温度域であれば良いが、発生した水素が十分に熱励起される必要があるために、例えば800°C以上、望ましくは1000°C以上、生産性の面からは1800°C以上、更には2000°C以上が特に好適であり、2100°C以上が更に好適である。また、処理温度の上限値としては特に制限はないが、熱間静水圧加圧装置を用いる場合には、通常、装置の性能から自ずと上限値が定まる。かかる上限値は当業者には自明のものであり、通常は約2500°C、特に高性能の装置の場合には約3000°Cである。好ましい処理温度の範囲は、上記から適切に選択することができ、例えば、約1800°C~約2500°Cが挙げられる。

熱間静水圧加圧処理を行う際の処理圧力としては、約0.05 GPa以上、より好ましくは約0.1 GPa以上、さら好ましくは約0.19 GPa以上を挙げることができる。該処理圧力の上限値に関しては特に制限はないが、熱間静水圧加圧装置を用いる場合には、通常、装置の性能から自ずと上限値が定まる。かかる上限値は当業者には自明のものであり、通常は約0.2 GPa、特に高性能の装置の場合には約0.3 GPaである。好ましい処理圧力の範囲は、上記から適切に選択することができる。

熱間静水圧加圧処理時の処理圧力、昇圧速度、同時昇温昇圧パターン、昇圧先行処理パターン、昇温先行パターンなどの処理パターンは製造するダイ

ヤモンドの形状、結晶状態などにより適切に選択する。通常、反応効率の観点からは、昇圧先行パターンが好ましい。該パターンの例としては、処理温度が炭化焼成（予備焼成）時の最高到達温度に至る前に、処理圧力を十分に高めることが挙げられる。該十分に高める処理圧力の値としては、例えば、実施例に掲げた処理条件の場合には、約0.15 GPaが挙げられる。

[0031] 本発明において、炭素材料に含まれる水素の量は、炭素材料の約0.01 wt%～約6 wt%の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは約0.05 wt%～約6 wt%の範囲、更により好ましくは0.2 wt%～6 wt%の範囲である。

生成助剤には、ダイヤモンド、タングステン、モリブデン、タンタル、ニオブ、ガリウム、銅、金、白金、シリコン、ニッケル、コバルト、イリジウム、ガラス状カーボン、黒鉛、酸化珪素、サファイヤなどの酸化物、炭化珪素、炭化タングステン、炭化チタンなどの炭化物、窒化硼素、窒化アルミなどの窒化物、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩無機材料、硫酸カルシウムなどの硫酸塩無機材料などが好適に使用できる。

[0032] 熱間静水圧加圧処理前の炭素材料及び又は生成助剤の構成方法には種々のものを選択することができる。

有機高分子材料を使用せずに水素を含有させた炭素材料を使用することも可能である。

炭化水素ガスを使用した熱CVD、プラズマCVD、炭素系ターゲット材料を使用したスパッタリング、反応性スパッタリング、イオンアシストスパッタリング、イオンアシストCVD、イオンプレーティングなどの各種の方法を使用して、水素が含まれる炭素材料を生成助剤近傍で構成させることにより同様の製造を好適に実施することができる。

実施例 1

[0033] ユニチカ社製フェノールフォルムアルデヒド樹脂（UA）粉末を170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成形後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり2℃の焼成速度で450℃の最高到達温度で炭化焼成した。炭化焼成後の材料の残留水素量

を不活性ガス融解熱伝導度法（堀場社製EMGA621）で測定したところ、6 wt%の水素が残留していた。

実施例 2

[0034] ユニチカ社製フェノールホルムアルデヒド樹脂（UA）粉末を170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成形後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり2℃の焼成速度で1000℃の最高到達温度で炭化焼成した。炭化焼成後の材料の残留水素量を不活性ガス融解熱伝導度法（堀場社製EMGA621）で測定したところ、0.2 wt%の水素が残留していた。

実施例 3

[0035] ユニチカ社製フェノールホルムアルデヒド樹脂（UA）粉末を170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成形後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり2℃の焼成速度で1000℃まで、時間あたり5℃の焼成速度で1800℃の最高到達温度で炭化焼成した。炭化焼成後の材料の残留水素量を不活性ガス融解熱伝導度法（堀場社製EMGA621）で測定したところ、0.005 wt%の水素が残留していた。

実施例 4

[0036] ユニチカ社製フェノールホルムアルデヒド樹脂（UA）粉末99wt%、粒径3ミクロンのダイヤモンドパウダー1wt%を混合し170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成形後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり2℃の焼成速度で1000℃の最高到達温度で炭化焼成した。

実施例 5

[0037] ユニチカ社製フェノールホルムアルデヒド樹脂（UA）粉末99wt%、粒径3ミクロンのダイヤモンドパウダー1wt%を混合し170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成形後の樹脂基板を人造

黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり5℃の焼成速度で1000℃の最高到達温度で炭化焼成した。炭化焼成時の昇温速度を速めたために炭化焼成後の試料には多数の空孔が導入された。

実施例 6

[0038] ユニチカ社製フェノールフォルムアルデヒド樹脂 (UA) 粉末99wt%と、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、シリコン、炭酸マグネシウムの混合物1wt%とが混合されたものを170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成型後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり3℃の焼成速度で1000℃の最高到達温度で炭化焼成した。

実施例 7

[0039] ユニチカ社製フェノールフォルムアルデヒド樹脂 (UA) 粉末99wt%と、ニオブ、ガリウムの混合物1wt%とが混合されたものを170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。

成型後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり3℃の焼成速度で1000℃の最高到達温度で炭化焼成した。

実施例 8

[0040] ユニチカ社製フェノールフォルムアルデヒド樹脂 (UA) 粉末99wt%と、モリブデン、炭酸マグネシウム、アルミニウムの混合物1wt%とが混合されたものを170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。

成型後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり3℃の焼成速度で1000℃の最高到達温度で炭化焼成した。

実施例 9

[0041] ユニチカ社製フェノールフォルムアルデヒド樹脂 (UA) 粉末99wt%と、銅、硫酸カルシウムの混合物1wt%とが混合されたものを170℃の温度でホットプレスし外径50mm、厚さ5mmの形状に成型した。成型後の樹脂基板を

人造黒鉛の棚板に挟み、窒素気流中で時間あたり 3°C の焼成速度で 1000°C の最高到達温度で炭化焼成した。

実施例 10

[0042] 外径 50mm 、板厚 0.3mm の単結晶炭化珪素のウエハ表面に、プラズマイオン注入成膜装置を使用して膜厚 5ミクロン のカーボン薄膜を形成し、炭化珪素とカーボン膜の積層体を構成した。カーボン薄膜中の残留水素量は $3\text{wt}\%$ になるように成膜条件を調整した。

実施例 11

[0043] 実施例 2 で作成した試料の両面をラッピング、ポリッシングすることにより表面粗さ $Ra5\text{オングストローム}$ の鏡面に仕上げた。この試料と単結晶炭化珪素ウエハの外径を 40mm に揃えて、それぞれの平坦度を調整した後に、それぞれの表面を密着させて保持した。

実施例 12

[0044] 実施例 1 から 11 の試料を黒鉛製の坩堝に装填して、熱間静水圧加圧装置の反応容器にセットし、アルゴンガスを使用して 2300°C の処理温度、 0.19GPa の圧力で 1時間 保持し、熱間静水圧加圧処理をおこなった。処理後のダイヤモンドの発生状況を表 1 にまとめて示した。

[0045]

[表1]

表 1.

項目	ダイヤモンド生成の有無	形態等
実施例 1	あり	微粒状
実施例 2	あり	粒状
実施例 3	なし	—
実施例 4	あり	粒状
実施例 5	あり	針状
実施例 6	あり	球状
実施例 7	あり	粒状
実施例 8	あり	棒状
実施例 9	あり	粒状
実施例 10	あり	膜状
実施例 11	あり	膜状

実施例 13

[0046] ユニチカ社製フェノールフォルムアルデヒド樹脂 (UA) 粉末 99wt%, 粒径 30ミクロンのダイヤモンドパウダー 1wt%を混合し 170°Cの温度でホットプレスし外径 50mm, 厚さ 5mmの形状に成型した。成形後の樹脂基板を人造黒鉛の棚板に挟み, 窒素気流中で時間あたり 2°Cの焼成速度で 800°Cの最高到達温度で炭化焼成した。

上記で得られた試料を黒鉛製の坩堝に装填して, 熱間静水圧加圧装置の反応容器にセットし, アルゴンガスを使用して 2300°Cの処理温度, 0.19GPaの圧力で1時間保持し, 熱間静水圧加圧処理をおこなった。該処理後デンドライト状のダイヤモンドが生成した (図 12 及び図 13)。

産業上の利用可能性

[0047] 汎用的な熱間静水圧加圧装置を使用して 0.2GPa程度の低圧でもダイヤモンド材料を製造できるため, すぐれた特性をもつダイヤモンド材料の実用的な用途が広がる。

請求の範囲

- [請求項1] 所定の形に成形された、水素を含む炭素材料を準備し、これを加圧されたガス雰囲気下、該ガスの圧力により熱間静水圧加圧処理し、該炭素材料の内部及び／又は表面にダイヤモンドを生成させることを特徴とする、ダイヤモンドの製造方法。
- [請求項2] 該水素を含む炭素材料が、残留水素を含むように有機高分子材料を焼成したものであるか、又はダイヤモンドライクカーボン（DLC）、若しくはアモルファスカーボンである、請求項1の製造方法。
- [請求項3] 該炭素材料に含まれる水素の量が、該炭素材料の0.01wt%～6wt%である、請求項1又は2の製造方法。
- [請求項4] 該炭素材料に含まれる水素の量が、該炭素材料の0.05wt%～6wt%である、請求項1又は2の製造方法。
- [請求項5] 該炭素材料に含まれる水素の量が、該炭素材料の0.2wt%～6wt%である、請求項1又は2の製造方法。
- [請求項6] 熱間静水圧加圧処理を、温度800℃～3000℃の条件下に実施するものである、請求項1ないし5の何れかの製造方法。
- [請求項7] 熱間静水圧加圧処理を、温度1800℃～2500℃の条件下に実施するものである、請求項1ないし5の何れかの製造方法。
- [請求項8] 熱間静水圧加圧処理を、該ガスの圧力0.01GPa～0.3GPaの条件下に実施するものである、請求項1ないし7の何れかの製造方法。
- [請求項9] 該炭素材料が成長助剤を含んでなるものである、請求項1ないし8の何れかの製造方法。
- [請求項10] 該炭素材料が、成長助剤よりなる層の表面に形成されているもの又はこれに密着させてあるものである、請求項1ないし8の何れかの製造方法。
- [請求項11] 該成長助剤がダイヤモンド、タングステン、モリブデン、タンタル、ニオブ、ガリウム、銅、金、白金、シリコン、ニッケル、コバルト、イリジウム、ガラス状カーボン、黒鉛、酸化珪素、サファイヤなど

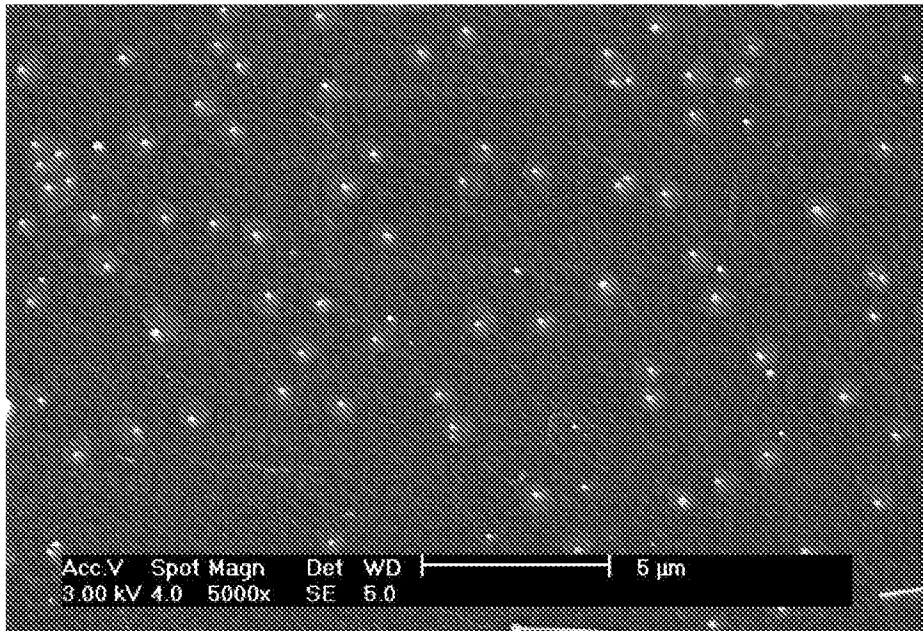
の酸化物、炭化珪素、炭化タングステン、炭化チタン、窒化硼素、窒化アルミ、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウムからなる群から選ばれる1又は2種以上のものである、請求項9又は10の製造方法。

[請求項12] 該成長助剤がダイヤモンドである、請求項9又は10製造方法

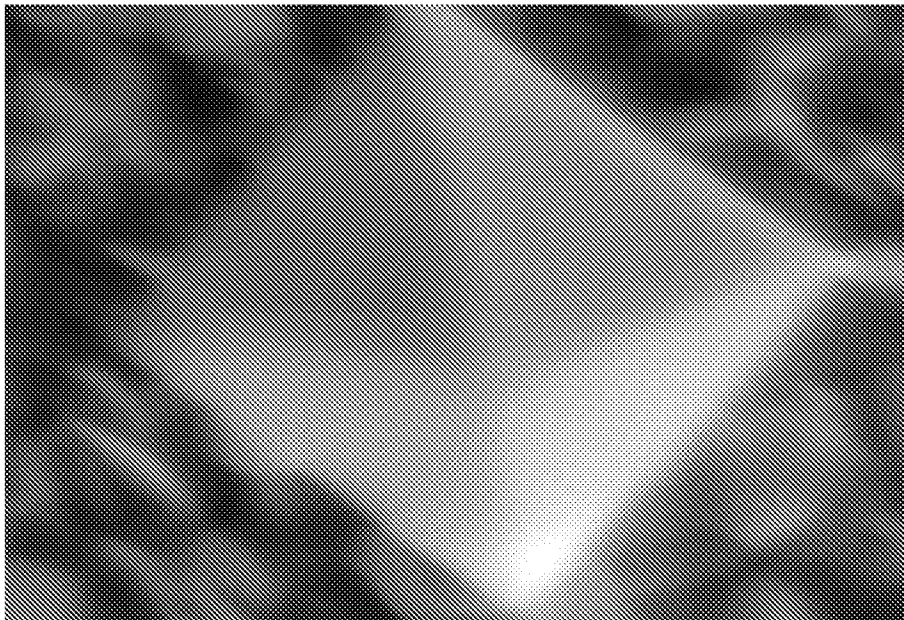
[請求項13] 該成長助剤よりなる層が、膜状の単結晶炭化珪素である、請求項10の製造方法。

[請求項14] 該炭素材料が、その内部又は表面に所定の形状の空間を有するものであり、熱間静水圧加圧処理により、該空間にダイヤモンドを生成させることを特徴とする、請求項1ないし13の何れかの製造方法。

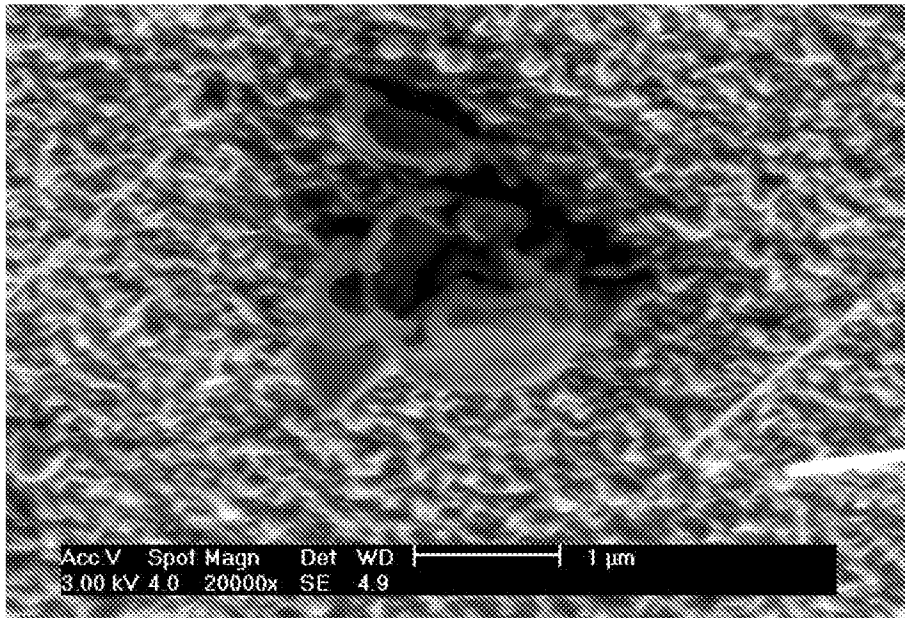
[図1]



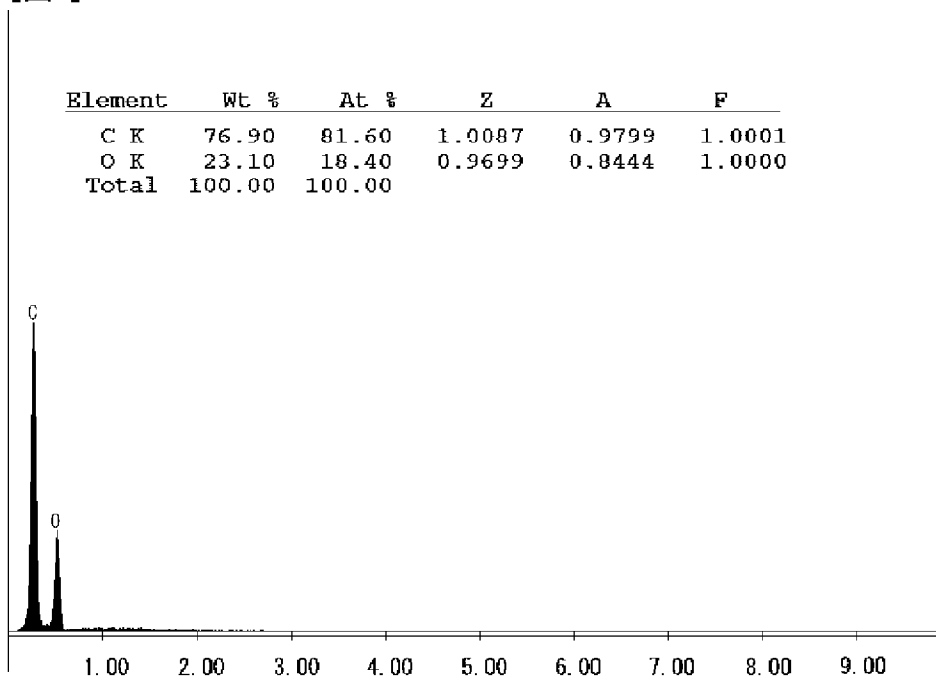
[図2]



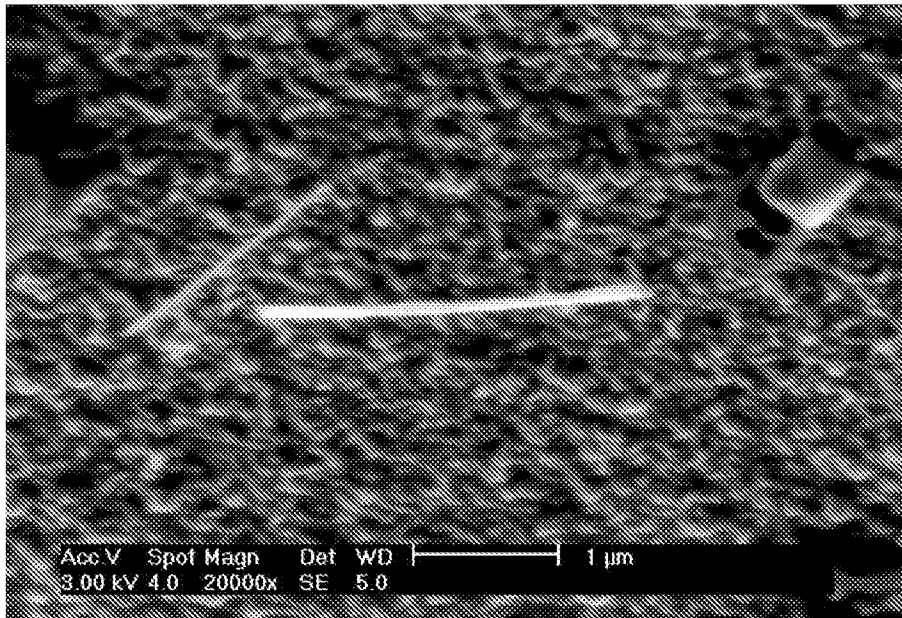
[图3]



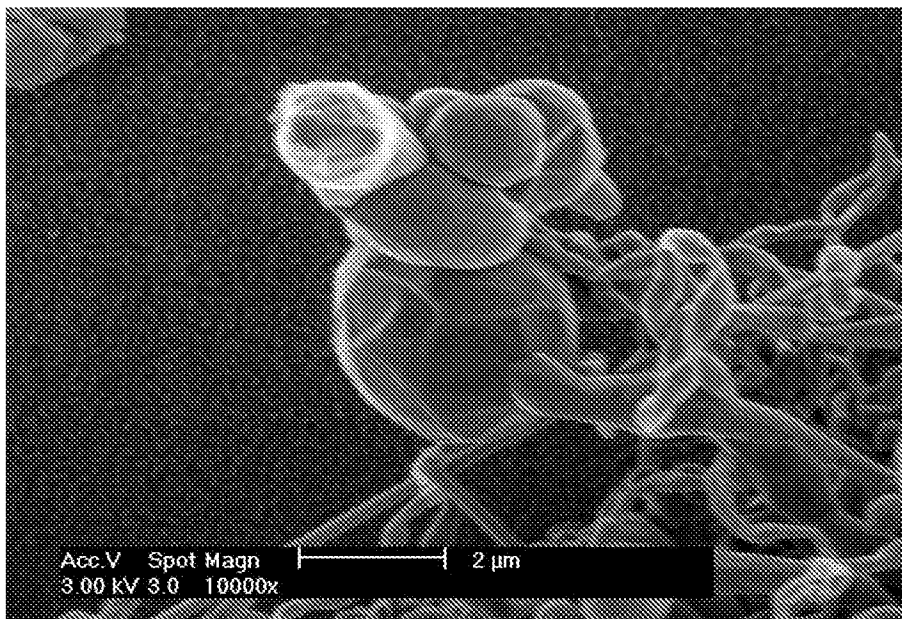
[图4]



[图5]



[图6]



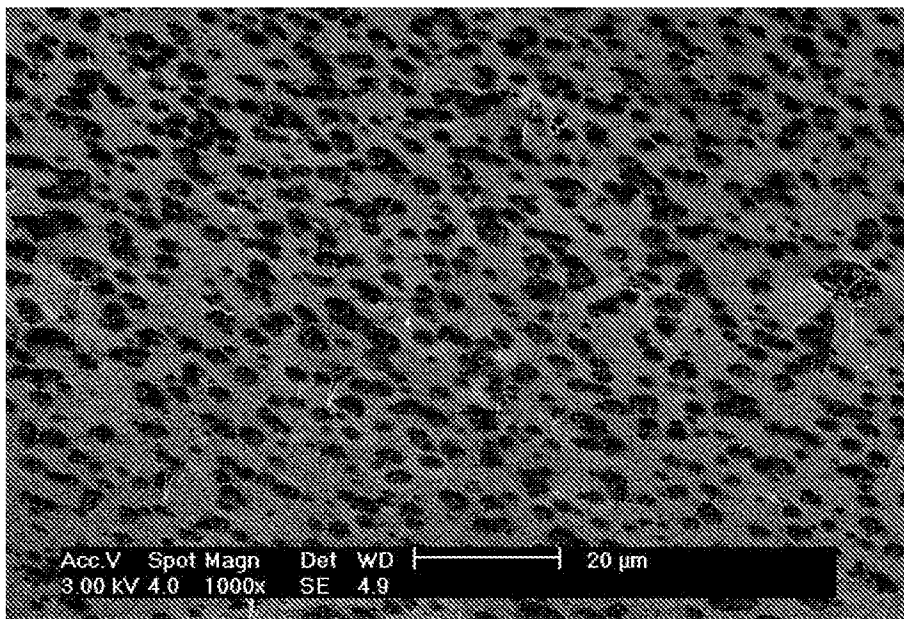
[图7]



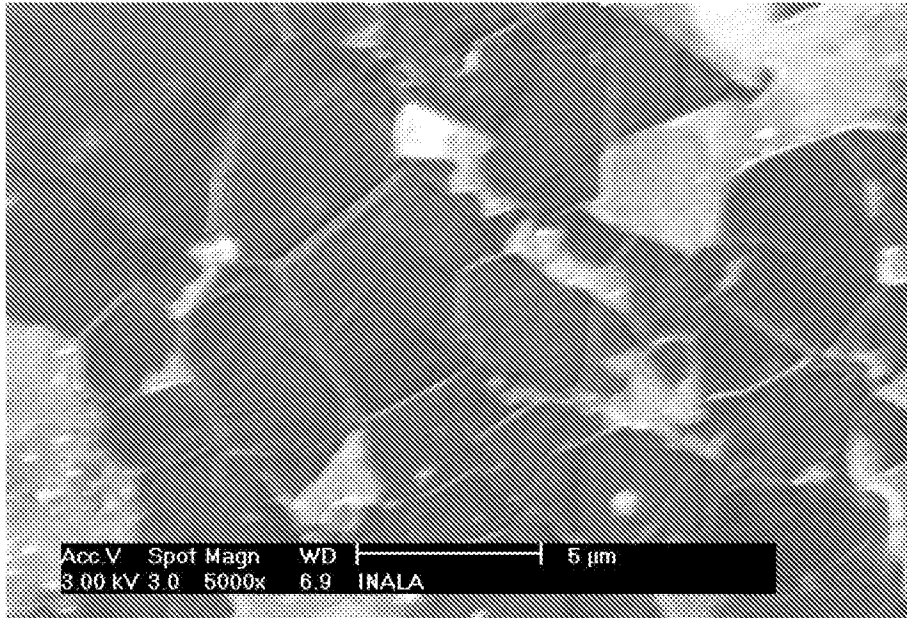
[図8]



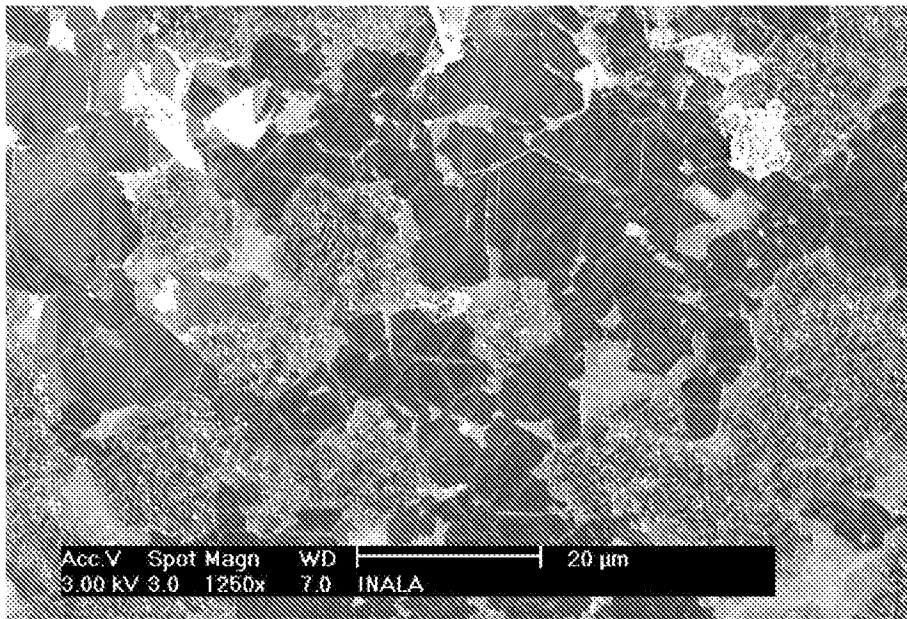
[図9]



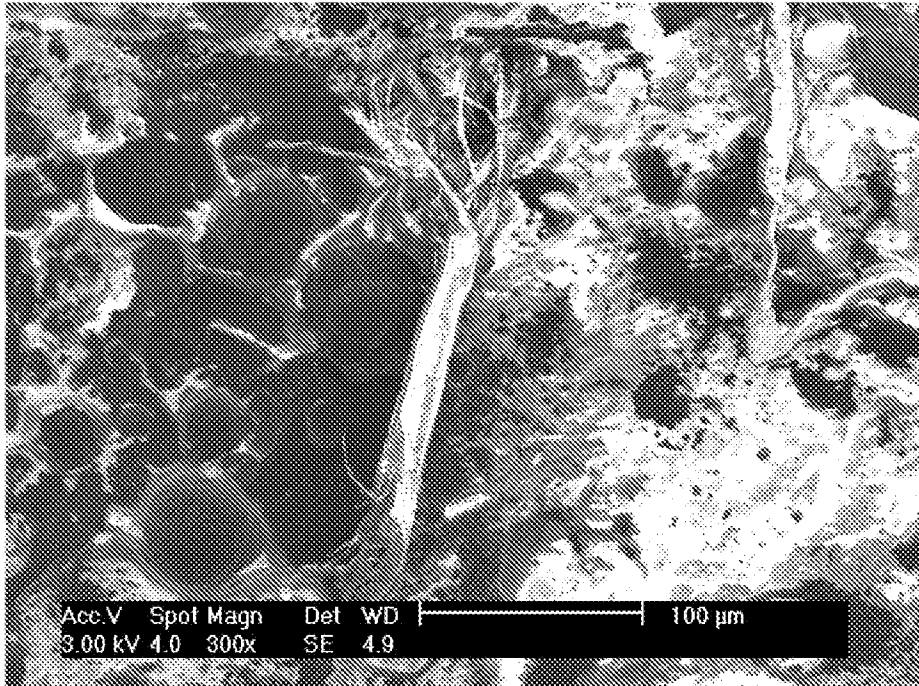
[図10]



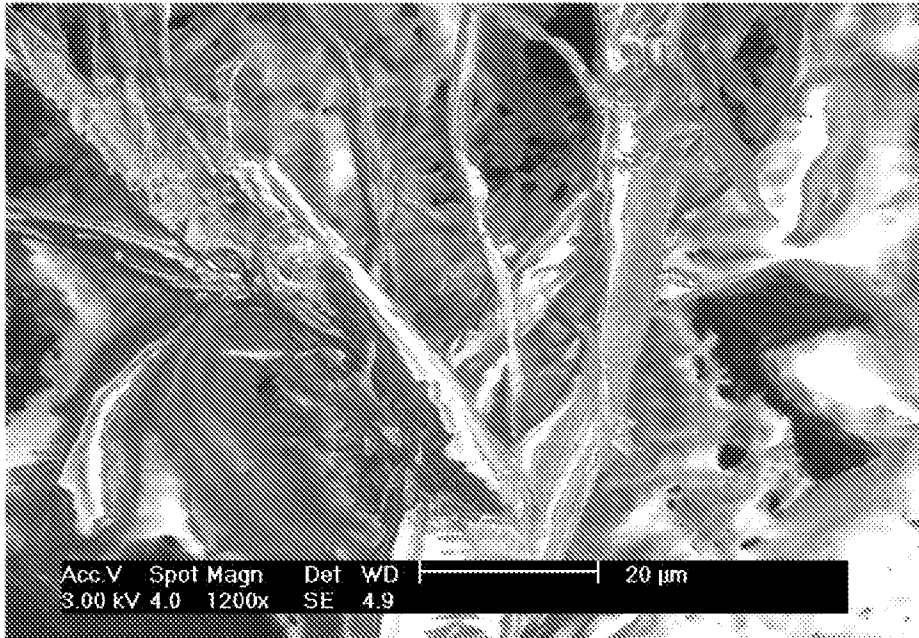
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/00-31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 5-208805 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 August 1993 (20.08.1993), claims 2 to 6; paragraphs [0014] to [0016], [0021], [0022] (Family: none)	1-8 1,3-12 13,14
Y A	JP 2008-36631 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), paragraphs [0031] to [0035] (Family: none)	1,3-12 2,13,14
Y	JP 7-53205 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 February 1995 (28.02.1995), claim 8 & US 5536485 A	1,3-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2010 (08.04.10)Date of mailing of the international search report
27 April, 2010 (27.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-531681 A (SUNG, Chien-Min), 08 November 2007 (08.11.2007), claims 2 to 4, 15, 16 & US 2004/0194689 A1 & WO 2005/084334 A2	9-12
Y	JP 2005-290403 A (Kurita Water Industries Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims 10, 14 (Family: none)	9, 11, 12
Y	JP 2009-502705 A (Apollo Diamond, Inc.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0011], [0012] & US 2007/0017437 A1 & WO 2007/014032 A1	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052000

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 is not considered to be novel, and does not have a special technical feature. Therefore, the inventions in claims 1 - 14 do not satisfy the requirement of unity of invention. In the meantime, the inventions in claims 1 - 9, 11, 14 are relevant to main invention.

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/00-31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 5-208805 A (株式会社神戸製鋼所) 1993.08.20, 【請求項2】 - 【請求項6】、段落【0014】 - 【0016】、【0021】、【0022】 (ファミリーなし)	1-8 1, 3-12 13, 14
Y A	JP 2008-36631 A (東洋炭素株式会社) 2008.02.21, 段落【0031】 - 【0035】 (ファミリーなし)	1, 3-12 2, 13, 14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.04.2010

国際調査報告の発送日

27.04.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 久子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

4035

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 7-53205 A (工業技術院長) 1995. 02. 28, 【請求項 8】 & US 5536485 A	1, 3-12
Y	JP 2007-531681 A (ソン, チエン-ミン) 2007. 11. 08, 【請求項 2】 - 【請求項 4】、【請求項 15】、【請求項 16】 & US 2004/0194689 A1 & WO 2005/084334 A2	9-12
Y	JP 2005-290403 A (栗田工業株式会社) 2005. 10. 20, 【請求項 10】、 【請求項 14】 (ファミリーなし)	9, 11, 12
Y	JP 2009-502705 A (アポロ ダイヤモンド, インク) 2009. 01. 29, 段 落【0011】、【0012】 & US 2007/0017437 A1 & WO 2007/014032 A1	10-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1-14に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1-9, 11, 14に係る発明が主発明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。