

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503680
(P2004-503680A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷**C23C 26/00**
CO1B 31/02
C23C 16/50

F 1

C 23 C 26/00
C O 1 B 31/02
C 23 C 16/50

D

1 O 1 Z
C 23 C

テーマコード(参考)

4 G 1 4 6
4 K 0 3 0
4 K 0 4 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2002-512441 (P2002-512441)
 (86) (22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月17日 (2003.1.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/AU2001/000869
 (87) 國際公開番号 WO2002/006554
 (87) 國際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)
 (31) 優先権主張番号 PR 2607
 (32) 優先日 平成12年7月17日 (2000.7.17)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

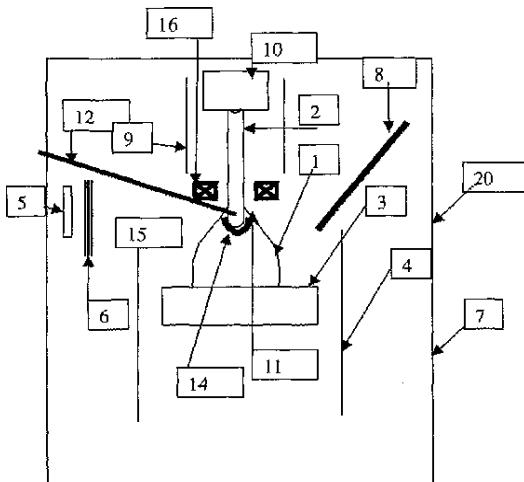
(71) 出願人 591269435
 コモンウェルス サイエンティフィック
 アンド インダストリアル リサーチ オ
 ーガニゼーション
 COMMONWEALTH SCIENT
 IFIC AND INDUSTRIAL
 RESEARCH ORGANIZAT
 ION
 オーストラリア国 2601 オーストラ
 リアン キャピタル テリトリー キャン
 ベル ライムストーン アベニュー 番地
 なし
 (74) 代理人 100057874
 弁理士 曾我 道照

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素及び炭素系材料の製造

(57) 【要約】

本発明は、硬質炭素薄膜又は炭素系薄膜を製造するためには炭素及び炭素系材料を堆積することに関する。炭素薄膜及び炭素系薄膜を製造するための現在の方法には、化学気相成長及び濾過型アーカシステムが挙げられる。両方法とも課題を抱えている。本発明は、黒鉛の陽極と陰極の両電極を含むアーカシステムを利用する方法及び装置を開示している。黒鉛陽極を使って炭素又は炭素系薄膜前駆体材料を製造する。基板上の前駆体材料の品質及び堆積速度を制御するために、陽極へのアーカ付着区域が制御される。アーカ付着区域を最小限に抑えると堆積の速度を高めることが出来る。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素又は炭素系材料の製造方法において、前記方法は、炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料が製造される電極を含むアークシステムを操作する段階、及び前記電極でのアーク付着区域を制御する段階、の各段階を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

炭素被膜又は炭素系被膜を製造する段階を含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

炭素フレーク又は炭素粉末を製造する段階を含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

炭素バルク材料を製造する段階を含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記電極が炭素製であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記電極が黒鉛製であることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

アーク付着区域を制御する段階が、アーク付着区域を最小限に抑える段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

アーク付着区域を制御する段階が、アーク付着区域を調節する段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

アーク付着区域を制御する段階が、アーク付着区域を制御するために前記電極の材料特性を選択する段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

アーク付着区域を制御する段階が、前記電極をシールドで遮蔽する段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

アーク付着区域を制御する段階が、前記電極の上又は周りにガスを通す段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

アーク付着区域を制御する段階が、磁界を使用する段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

アーク付着区域を制御する段階が、前記電極の冷却を制御する段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

アーク付着区域を制御する段階が、アーク電流を制御する段階を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記電極が陽極電極であることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記アークシステムが陰極電極も含み、前記陰極電極が前記陽極電極と同じ材料製であることを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 17】

前記アークシステムが陰極電極も含み、アーク付着区域を制御する段階が、アーク付着区域を制御するために陰極電極の材料特性を選択する段階を含むことを特徴とする請求項 1 5 又は第 1 6 記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

前記アークシステムの中で溶融されることにより、炭素系被膜を製造する固体前駆体材料を前記アークシステムに供給する更なる段階を含むことを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 19】

前記固体前駆体材料が前記電極に供給され、溶融して前記電極上に前駆体材料の層又は液滴を形成し、その後で蒸発することを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項 20】

アークが適用されるように配置された電極を含み、前記アークの適用の結果として前記電極から炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料を製造するように配置されているアークシステム、及び前記電極へのアーク付着区域を制御する制御手段を含むことを特徴とする炭素又は炭素系材料の製造装置。 10

【請求項 21】

炭素被膜又は炭素系被膜を製造するように配置されることを特徴とする請求項20記載の装置。

【請求項 22】

炭素フレーク又は炭素粉末を製造するように配置されることを特徴とする請求項20記載の装置。

【請求項 23】

炭素バルク材料を製造するように配置されることを特徴とする請求項20記載の装置。 20

【請求項 24】

前記電極が炭素製であることを特徴とする請求項20ないし23のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 25】

前記電極が黒鉛製であることを特徴とする請求項24記載の装置。

【請求項 26】

前記制御手段が、前記アーク付着区域を最小限に抑えるように配置されることを特徴とする請求項20ないし25のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 27】

前記制御手段が、前記アーク付着区域の調節を可能にするように配置されることを特徴とする請求項20ないし26のいずれか1項に記載の装置。 30

【請求項 28】

前記制御手段が、前記電極の材料の組成物であることを特徴とする請求項20ないし27のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 29】

前記制御手段が、前記アーク付着区域を遮蔽するシールドを含むことを特徴とする請求項20ないし26のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 30】

前記制御手段が、前記電極の上又は周りにガスを通す手段を含むことを特徴とする請求項20ないし29のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 31】

前記制御手段が、磁界を適用するように配置される手段を含むことを特徴とする請求項20ないし30のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 32】

前記制御手段が、前記アーク電流を制御するように配置される手段を含むことを特徴とする請求項20ないし31のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 33】

前記制御手段が、前記電極の冷却を制御するように配置される手段を含むことを特徴とする請求項20ないし32のいずれか1項に記載の装置。

【請求項 34】

10

20

40

50

前記電極が、陽極電極であることを特徴とする請求項 20 ないし 33 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 35】

前記アークシステムが陰極電極を含み、前記陰極電極が前記陽極電極と同じ材料製であることを特徴とする請求項 34 記載の装置。

【請求項 36】

前記アークシステムが陰極電極を含み、前記制御手段が前記陰極電極の材料組成物であることを特徴とする請求項 34 又は 35 に記載の装置。

【請求項 37】

更に、前記アークシステムの中で溶融することにより炭素系被膜を製造する固形前駆体材料を前記アークシステムに供給する供給手段を含むことを特徴とする請求項 20 ないし 36 のいずれか 1 項に記載の装置。 10

【請求項 38】

前記固形前駆体材料が溶融して前記電極上に溶融液滴又は層を形成するように、前記供給手段が、前記固形前駆体材料を前記電極に供給するように配置されることを特徴とする請求項 37 記載の装置。

【請求項 39】

陽極及び陰極を含むアークシステムを操作して、前記陽極が、炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料を製造する段階を含むことを特徴とする炭素又は炭素系材料の製造方法。

【請求項 40】

炭素被膜又は炭素系被膜を製造する段階を含むことを特徴とする請求項 39 記載の方法。

【請求項 41】

前記陽極が炭素製であることを特徴とする請求項 39 又は 40 記載の方法。

【請求項 42】

前記アークシステムが、水素は存在することなく操作されることを特徴とする請求項 39 、 40 、又は 41 記載の方法。

【請求項 43】

陽極及び陰極を含むアークシステムであって、前記アークシステムが陽極に適用される時、前記陽極が、炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料を製造するように配置されることを特徴とする炭素又は炭素系材料の製造装置。 30

【請求項 44】

炭素被膜又は炭素系被膜を製造するように配置されることを特徴とする請求項 43 記載の装置。

【請求項 45】

前記陽極が炭素製であることを特徴とする請求項 43 項又は 44 記載の装置。

【請求項 46】

そして水素が存在することなく操作されるように配置されることを特徴とする請求項 43 、 44 又は 45 記載の装置。

【請求項 47】

炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料が製造される電極を含むアークシステムを操作する段階、及び炭素系材料の製造のための種を製造するために固形前駆体材料を前記アークシステムに供給する段階の各段階を含む炭素系材料の製造方法。 40

【請求項 48】

炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料が製造されることが可能である電極を含むアークシステム、及び炭素系材料の製造のための種を製造するために固形前駆体材料を前記アークシステムに供給する手段を含むことを特徴とする炭素系材料の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、炭素及び炭素系材料の製造に関し、排他的ではないが、特に、硬質炭素 (h a 50

rd carbon) 薄膜及び炭素系薄膜の堆積のための方法及び装置に関する。

【0002】

(背景技術)

硬質炭素薄膜及び炭素系薄膜は、被覆される物体の性能を高めるために幾つかの工業的用途で使用されている。例えば、硬質炭素薄膜又は金属炭化物薄膜によって、被覆対象の物体を被覆すると改善された耐摩耗性を付与することが出来る。これらの薄膜は、極端な硬度及び極めて低い摩擦係数を有することが可能である。この薄膜は、フラットパネルディスプレイの中で電界放出陰極のような製品と一緒に使用出来るような優れた電界放出特性を有することも可能である。

【0003】

硬質炭素薄膜を堆積する既存の技術には、化学気相成長(CVD)プロセス及び濾過型(filtered)アークシステムが挙げられる。

【0004】

CVDプロセスは、低圧、低電流放電を使用する。CVDシステムでは、堆積対象の炭素を含む化学化合物が気相でこの系に導入される。このような気相導入要件によって、そして限定された堆積区域によってもCVDシステムは極めて制約されている。

【0005】

濾過型アークシステムでは、炭素が、巨視的黒鉛粒子と一緒に黒鉛陰極から発生する。炭素イオンは、湾曲型ダクト(磁気フィルター)から出た後、基板上に堆積して硬質炭素薄膜を形成する。濾過型アークシステムが抱える課題は、アークは濾過されるのでアークシステムからのイオンの生成速度が小さく、従って堆積が遅く、限られていることである。

【0006】

炭化物薄膜のような他の炭素系薄膜の堆積の場合には、既存の技術はCVD及びアークシステムを含む。

【0007】

CVDシステムでは、炭素を含めて、薄膜に対する全ての前駆体成分は、必要とされる成分を含む化学化合物を使って気相に導入される。このことは、CVDによる硬質炭素薄膜の調製の場合と同一の課題を有する。

【0008】

陰極アークシステムでは、炭素は電極から発生することが可能であるが、その他の化合物は化学化合物を使って気相で導入される必要がある。更に、前述の課題があるので堆積は遅い(イオンの生成速度が遅い)。

【0009】

(発明の開示)

本発明は、炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料が製造される電極を含むアークシステムを操作する段階、及び前記電極上のアーク付着区域を制御する段階を含む、炭素及び炭素系材料を製造する方法を提供する。

【0010】

材料の粉末又はフレーク(炭素又は炭素系材料)を本方法によって製造することが可能である。この粉末又はフレークは、先ず最初に基板上に炭素材料又は炭素系材料を層として堆積したのち、次にその基板から掻き取って粉末又はフレークを形成する。この掻き取りは、層を堆積する堆積プロセスの終わりでも或いは粉末又はフレークの連続製造の操作過程でも行なうことが可能である。更に、薄膜が厚くなり過ぎるときは、通常、フレークを碎解することが可能である。

【0011】

別の実施態様では、本発明方法は、或る任意の物体(基板)上に炭素又は炭素系被膜を提供するために基板を炭素及び炭素系材料で被覆するのに使用される。

【0012】

炭素又は炭素系バルク材料を製造するために、厚い及び極めて厚い層を堆積するのに本発明の方法を使用することも可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

前駆体材料は、炭素イオン及び／又は炭素原子が好ましい。好ましくは、電極は炭素製であり、黒鉛が好ましい。

【 0 0 1 4 】

電極へのアーク付着は、電極の特定の領域に限定されることにより制御されるのが好ましく、電極へのアーク付着区域は最小限に抑えられるのが好ましい。

【 0 0 1 5 】

本出願人は、アーク - 電極付着領域の寸法を最小限に抑えると、電極の表面で前駆体材料を更に多く製造させることになるエネルギー密度が増加することを発見した（イオン及び／又は原子）。このことは、基板上での堆積用材料の製造速度が大きくなるので好ましい。更に多くの前駆体材料が存在して、材料成分（イオン及び／又は原子）が更に高い速度を有するので（この成分は更に電圧を印加されるので）、堆積速度が高くなり薄膜特性も向上する。10

【 0 0 1 6 】

アーク付着区域を調節して、プラズマの諸特性及び前駆体材料の製造速度を制御することにより被膜の所望の諸特性を得ること及び／又は被膜特性を変更することが可能である（粉末又はフレークが製造される場合には粉末又はフレーク）。

【 0 0 1 7 】

アーク付着の制御は、電極が構成される材料の選択によって行なうことが可能である。電極へのアーク付着を最小限に抑えるためには、電極は、高い電気伝導率、高い熱伝導率及び低い蒸気圧の材料特性を有するのが好ましい。アーク付着区域を高めるには、これらの材料の特性は、それに応じて選ばれる必要がある（即ち、低い電気伝導率及び熱伝導率及び高い蒸気圧）。例えば、電極が黒鉛の場合、異なるタイプの黒鉛は異なる材料特性を有し、アーク付着区域の制御にはそれに相応して選ばれることが出来る。20

【 0 0 1 8 】

アーク付着の制御は、電極を遮蔽することによりアークを閉じ込めることにより実施することも可能である。例えば、電極が、細長くロッド状電極である場合、ノズルをこの細長い電極の周りに取り付けて電極の先端へアーク付着区域を限定することが出来る。電極に沿って、ノズルを前後に調節するとアーク付着区域を変更させることが出来る。

【 0 0 1 9 】

アーク付着区域は、また、電極の上方又は周りにガスを通すことにより制御することも可能である。このガスは、前駆体材料とほぼ同程度のイオン化エネルギーを有するのが選ばれる。ガスのイオン化エネルギーにより、アーク付着区域は大きくてよく（電極の表面全体に広く広がる）、小さくてもよい。30

【 0 0 2 0 】

アーク付着区域の制御は、磁気的閉じ込め、例えば電極近くに配置された磁気コイル又は磁石を使って行なうことも可能である。電極への磁気コイル又は磁石の接近を調節することは（又はそれが出来なければ磁界の変更）、アーク付着区域を変更するのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

アーク付着区域の制御は、また、アーク電流を変更することによっても行なうことが可能である。例えば、アーク - 電極付着領域の寸法は、アーク電流を増して短くすることが可能である。40

【 0 0 2 2 】

アーク付着の制御は、電極の冷却を増すことにより行なうことも可能である。例えば、電極が棒状電極の場合、棒状電極の長さが短くなるとアーク付着の寸法は短くなる（電極が電極ホルダーに保持される場所と電極の先端との間の距離）。

【 0 0 2 3 】

電極は陽極であるのが好ましく、アークシステムは陽極と陰極を含むのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

電極が陽極であり、アークシステムが陽極と陰極を含む場合、陽極に対するアーク付着の50

制御は、異なる陰極材料を使用することにより実施することが可能である。例えば、陰極用の材料として銅を、そして陽極用材料として黒鉛を使用すると（棒状陽極を使って）、アーク・陽極付着領域を減らすことが可能である。黒鉛陰極を使うと、アーク・陽極付着領域は陽極表面の更に広い領域全体に拡がる。

【0025】

前記制御プロセスのいずれか又は全てを組み合わせて使用すると、アーク付着区域を制御することが可能である。

【0026】

アークシステムは、炭素又は炭素系薄膜で被覆する対象の基板、物体でも可能である、も取り付けている真空チャンバーの中に取り付けられるのが好ましい。

10

【0027】

本発明は、更に、炭素又は炭素系材料を製造する装置を提供することであり、この装置は、アークが適用されるように配置された電極を含み、前記アークの適用の結果として前記電極から炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料を製造するように配置されているアークシステム、及び前記電極へのアーク付着区域を制御する制御手段を含む。

【0028】

この装置は、本発明の方法の態様に関連して前述したように、炭素粉末又は炭素フレークを製造することが可能である。それとは別に、本装置は、被覆対象の物体のような基板上に、炭素被膜又は炭素系被膜を製造するように配置されることが可能である。更に、本装置は、バルク状の炭素材料又は炭素系材料の厚い層を製造するように配置されることが可能である。

20

【0029】

炭素前駆体材料又は炭素系被膜前駆体材料は、炭素原子でも炭素イオンでも可能である。電極は炭素製が好ましく、黒鉛製が好ましい。

【0030】

本制御手段は、電極へのアーク付着区域を最小限に抑えるようにアーク付着区域を制御することが可能である。この制御手段は、電極へのアーク付着区域を調節するように配置されることも可能である。

【0031】

本制御手段は、電極が構成される材料を含むことが可能である。前述のように、材料特性はアーク付着区域の範囲を決めることが出来る。

30

【0032】

本制御手段は、ノズルのようなアーク付着区域を限定するシールドを含むことが可能である。

【0033】

本制御手段は、電極の周りにガスを通す手段を含むことが可能である。

【0034】

本制御手段は、アーク付着を限定する磁気コイル又は磁石のような磁力を適用するように配置される手段を含むことが可能である。

40

【0035】

本制御手段は、アーク付着の寸法に影響を与えるためにアークシステムにガスを導入する手段を含むことが可能である。

【0036】

本制御手段は、電極へのアーク付着の寸法に影響を与えるようにアーク電流を調節する手段を含むことが可能である。

【0037】

電極は陽極であるのが好ましく、アークシステムは陰極電極を含むのが好ましい。

【0038】

本制御手段は、陰極が構成される材料を含むことが可能である。前述のように、異なる陰極材料を使用すると、陽極へのアーク付着の寸法に影響を与えることが出来る。

50

【 0 0 3 9 】

前記の制御手段のいずれか又は全ての組み合わせ物が適用されることが可能である。

【 0 0 4 0 】

このシステムは、更に電極を取り付けて、被覆対象の物体のような基板を取り付けるように配置されるチャンバーを含むのが好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明は、更に、炭素又は炭素系材料を製造する装置を提供し、本装置は、陽極及び陰極を含むアーカシステムであって、アークが陽極と陰極の間に適用される時、前記陽極が、炭素系前駆体材料又は炭素前駆体材料を製造するように配置されている。本装置は、水素が存在することなく操作されるように配置されるのが好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

好ましくは、陽極は炭素製であり、黒鉛製であるのが好ましい。

【 0 0 4 3 】

本装置は、本発明の第1の装置の態様に関連して前述した装置の中の特徴のいずれか又は全てを含むことが可能である。

【 0 0 4 4 】

本発明は、尚、更に炭素又は炭素系材料の製造方法を提供するのであり、本方法は、基板を被覆するために炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料を製造するように、陽極及び陰極を含むアーカシステムを操作する段階を含む。

20

【 0 0 4 5 】

好ましくは、陽極は炭素製であり、黒鉛製であるのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

好ましくは、本方法は、水素が存在することなくアーカシステムを操作する更なる段階を含む。

【 0 0 4 7 】

本発明の本態様の方法は、前述の本発明の第1の方法の態様の方法の特徴のいずれか又は全てを含むことが可能である。

【 0 0 4 8 】

本発明は、炭素系材料の製造方法を提供することであって、本方法は、炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料が製造される電極を含むアーカシステムを操作する段階、及び炭素系材料の製造のための種を製造するために固形前駆体材料を前記アーカシステムに供給する段階の各段階を含む。

30

【 0 0 4 9 】

本固形前駆体材料は金属でもその他の物質でもよく、棒状で前記アーカシステムに供給されることが可能である。好ましくは本固形前駆体材料は炭化物の形で炭素系材料を製造することが可能である。

【 0 0 5 0 】

本発明の本態様の方法は、前述の本発明の方法の態様の特徴のいずれか又は全てを含むことが可能である。

【 0 0 5 1 】

更なる態様から、本発明は炭素系材料の製造装置を提供するのであり、本装置は、炭素前駆体材料又は炭素系前駆体材料が製造される電極を含むアーカシステム、及び炭素系材料の製造のための種を製造するために固形前駆体材料を前記アーカシステムに供給する手段を含む。

40

【 0 0 5 2 】

好ましくは、固形前駆体材料は棒状であり、前記材料が溶融して、炭素系材料用の種を提供するように電極の先端のアークに供給されるのが好ましい。好ましくは、本固形前駆体材料は炭化物を製造するためにアーク及び電極と相互作用するように配置される。

【 0 0 5 3 】

本発明の特徴及び長所は一つの例示の方法として付図を参考にする、本発明の実施態様の

50

次の説明から明らかになろう。

【0054】

(好適な態様の記載)

図面を見ると、参照番号20で全体的に表されていて、基板上に堆積するため炭素又は炭素系材料を製造するためのアークシステムが示されている。この実施態様では、基板は物体5である。物体5は、特定の諸特性、例えば伝導率、硬度、低摩擦表面、粗さ、をこの物体5に付与するために炭素薄膜又は炭素系薄膜を堆積することが望まれるいずれの物体でも可能である。

【0055】

アークシステム20は電極2を含み、アーク1が電極2に適用されると、この電極2から炭素系被覆前駆体材料又は炭素被覆前駆体材料が作られる。この実施態様では、電極2は黒鉛陽極である。

【0056】

電極2に対するアーク付着区域を制御する制御手段(曲線14で示されている)も取り付けられている。本実施態様の制御手段は、可動式シールド9(硝酸ホウ素製)、電極2の材料の組成物及び磁気コイル16も含む。

【0057】

更に詳細には、陰極3も取り付けられていて、アーク放電1は陽極2と陰極3との間で操作される。前述のように、陽電荷のアーク陽極は黒鉛ロッドである。陰電荷のバイアス陰極3(陽極2及び陰極3を荷電する電気回路は示されていないが、当業者によって理解されるように運転の際には存在する)も黒鉛製のディスクである。陽極ロッド2は、その長軸が陰極ディスク3の対称軸と一致するように配置されている。

【0058】

シールド4は、陰極3の表面から放出することがある粒子が被覆対象の物体5に到達しないように陰極3の周りに配置されている。シールド4は円筒形である(その他の形状が可能であると考えられる)。陽極ロッド2の先端15と被覆対象の物体5との間の視線はシールド4と交差してはならない。

【0059】

電気回路手段(示されていない)は、バイアス電圧を被覆対象の物体5に印加するよう取り付けられていて、アーク1によって発生されるプラズマからイオンを引き出す。シャッター6は被覆対象の物体5の前面に配置されているので、物体5の被膜を制御することが出来る。このシャッター6が開かれている時だけ薄膜は物体5の上に堆積することが可能である。

【0060】

バイアス電圧は印加されることもあり、されないこともあります、そしてバイアス電圧が印加されると物体5材料によって更には被膜の抵抗率によっても決まる(そして被膜の所要の品質によって決まる)が、バイアス電圧は直流バイアスでも、交流バイアスでも可能であることを指摘しておく。

【0061】

アークシステム20は容器7の中に取り付けられていて、その内部にはアークシステム20及び被覆対象の物体5が収められている。真空ポンプ設備(示されていない)は、この容器の中の圧力を低く保つように取り付けられている。圧力は0.01トル(torr)未満でなければならない。

【0062】

アーク1電流は、黒鉛ロッド陽極2の物理的寸法によって決まる。直径6mmの陽極の場合、アーク電流の好ましい範囲は100Aないし500Aである。

【0063】

アーク1は、補助ロッド陽極8を使ってトリガーされることが可能である。補助陽極8は、アーク1が点弧した後は取り外されるか又は絶縁される。それとは別に、陽極2及び/又は陰極3は両極間で最初に接触を形成するように一緒に動いた後、アーク1がトリガー

10

20

30

40

50

されると徐々に分離されるように配置されることが可能である。このような配置はアークシステムでは周知である。

【0064】

操作に当たっては、アーク陽極付着領域14にあるロッド陽極2の先端は、プラズマからのアーク電流を運ぶ電子の表面で凝縮することにより加熱される。陽極ロッド2のこの領域の表面温度は3000K超の温度に達し、炭素蒸気（この実施態様では炭素薄膜又は炭素系薄膜の前駆体材料である）は昇華又は気化によって消失する。陽極ロッド供給機構10は、昇華又は気化によりロッド陽極ロッド2の先端15からの消失を補償するように、そして一様な操作のために一定のアーク長さを維持するようにロッド陽極ロッド2を陰極ロッド3の方へ絶えず移動させる。この供給機構10はいずれの好適な機構でもよい。本実施態様では、この機構には、ステップモータ（コンピュータ又はマイクロプロセッサーによって適切に制御することが出来る）及びロッド2を保持する水冷式ステンレススチールホルダーが挙げられる。本発明の本実施態様の方法及び装置では、陽極ロッド2とのアーク付着14は制御されていて、本実施態様では、この付着14は最小限に抑えられることが可能であるのが好ましい。このことは、陽極ロッドの軸が陰極3表面に対して対称であるように陽極ロッドを配設することにより実施される（アーク陽極付着領域15の寸法を最小限に抑えるのに役立つ）。更に、本実施態様では、ノズル9の形状の窒化ホウ素のシールドは、アーク付着区域14を限定するために陽極ロッド2の領域全体に配設される。陽極ロッド2の周りに配設されるノズル9は、アークを陽極表面全体に拡がらせないような役割をする。ノズル出口11の寸法及び陽極ロッド2に対するその位置は、陽極ロッド2からのプラズマの特性も蒸発速度も最適薄膜品質を得るのに都合がよいように調節されることが可能である。コイル16はノズル9の周りに配設されている。このコイルを通る数アンペアの電流によって、陽極ロッドの最先端とのアーク-陽極付着を限定するのを促進する磁場が発生する。アーク-陽極付着区域15を最小限に抑えると陽極ロッド2の前面の電子数密度が高くなる。このようにして、電子と、蒸発によって陽極から放出する中性炭素種との衝突頻度が増加することによりプラズマのイオン化度が増すことになる。被覆対象の物体5に印加されるバイアス電圧は、プラズマから基板5の方へ炭素イオンを誘導し、それによって薄膜の品質を高めることが可能となる。また、陽極先端の前面における高いプラズマ温度の複合効果と並んで陽極先端からの蒸発の増加によって、この先端の前面の圧力が高まり、そして結果として気相からの原子種は、水素を含まないアモルファス炭素の堆積に必要な高い運動エネルギーを持つことになる。図1のアークと電極の配置形状に対するプロセスの数値シミュレーションによると陽極先端の前面における高圧ゾーンから放出する炭素種は、25eV超に相当する50km/秒を超える速度を有することが出来ることが判る。20eV超のエネルギーは、水素を含まないアモルファス炭素の堆積には必要であることが一般的に考えられている（McKenzie, D.R. Rep. Prog. Phys., 59 (1996), 1611）。

【0065】

アーク付着区域領域15を調節するために、及び堆積される薄膜の堆積速度及び薄膜品質を変更するために、ノズル9は、陽極ロッド2の周りを前後に（図では上下に）動かすことが出来る。

【0066】

また、ノズルを取り囲むコイルを通る電流は、生成する磁界の変化について変動し、アーク-陽極付着領域15の寸法を変え、そして堆積される薄膜の堆積速度又はこの薄膜の品質を変えることが出来る。

【0067】

更に、本実施態様では、陽極ロッド2の材料はアーク付着区域14を最小限に抑える特性に対して選ばれる。これらの特性には、高い電気伝導率、高い熱伝導率及び低い蒸気圧が挙げられる。これらの諸特性に対していろいろな値を有する黒鉛は、アーク付着区域14を変えるために陽極材料2として選択することが出来る。或る実施態様では、ノズル9を省くことが出来、そしてアーク付着区域14の寸法の制御は、陽極ロッド2の材料の選択

10

20

30

40

50

によって全部決めることが可能である。別の実施態様では、陽極とのアーク付着の寸法を左右するために陰極材料の選択を利用することができる。この材料は、或るタイプの黒鉛でもよく、或いは全く黒鉛でなくてもよい。例えば、銅を陰極材料として使用することが可能である。

【0068】

更に、ガスは、陽極ロッド2を取り囲むノズル9から容器7に供給し、そして出口11から出すことが可能である。ガス材料は、炭素とほぼ同程度のイオン化工エネルギーを有するように選ばれることができる。炭素より高いイオン化工エネルギーを有するガスの場合、アーク付着区域14は、陽極2の表面の大部分を占める。炭素より低いイオン化工エネルギーのガスの場合、陽極に対するアーク付着区域は制約される。ガスの品質及びガス流量の選択は、実験によって経験的に決めることが可能である。アーク付着区域14のこのような制御の方法は、ノズル9及び陽極ロッド2の材料の選択と一緒に、或いはアーク付着区域14を制御する唯一の制御手段として使用することができる。このガス材料は、物体5に被覆される被膜の1種以上の前駆体成分のような反応性成分も含むことが可能であることを指摘しておく（被膜が硬質炭素被膜ばかりでなく、例えば金属炭化物薄膜被膜のような炭素系被膜もある場合）。

【0069】

アーク付着区域14を制御する別 の方法は、前述のように磁気閉じ込めを使用することによる。例えば、陽極ロッド2へのアーク付着区域14が、陰極ロッド3と向き合う陽極ロッド2の端部の方の領域に限定されるように、磁気コイル又は磁石16は陽極ロッド2の近くの容器の中に配置されることが可能である。陽極ロッド2への磁石又は磁気コイル16の接近を変更することにより又は磁気コイル中の電流を変更することにより、行なうことなどが可能である磁界の強さを変えることによりアーク閉じ込めを変更することが可能である。再述するが、アーク付着区域14を制御するこのような方法は、前述のように、単独でも、或いは1種以上のその他の方法と一緒に使用することが可能である。

【0070】

陽極へのアーク付着区域を制御する別 の方法には、アーク電流を制御すること、電極の長さを制御することが挙げられる（電極の冷却を制御するために）。これらは前述の制御手段と一緒に使用することが可能であり、或いは独立して使用することも可能である。

【0071】

炭素以外の前駆体材料（例えば、金属炭化物薄膜を製造する場合）は、アーク1の中で蒸発する場合、固体前駆体材料の形でこの系に導入することが可能である。前駆体材料のチューブでも、ワイヤーでもロッドでもよい材料供給機構12は、ロッド2の先端で（図に示されているように）、又は左右表面の別の場所のどちらかで黒鉛ロッド陽極2に供給される。固体前駆体材料12が加熱黒鉛2と接触すると、溶融して黒鉛ロッド2の全体に又はその一部にわたって、溶融前駆体材料の層（金属炭化物薄膜が形成されつつある場合には金属）を形成する。溶融材料によって覆われる陽極ロッド2の表面の面積は、被膜2の要求される組成によって決まる。溶融材料から、そして黒鉛2からもある蒸発によって薄膜用の前駆体成分が供給される。その他の前駆体成分も、前述のようにノズル9の周りの出口11から気相の中に導入されることが可能である。

【0072】

他の固体前駆体材料も陰極材料の形で導入されることが可能である。陰極表面から蒸気が作られて薄膜に到達すると、薄膜組成の変更の一因となる。

【0073】

例えば、本システムのような炭素を製造するアーキシステムで固体前駆体材料を使用することは斬新である。

【0074】

図面では、1個の陽極ロッド2と1個の陰極ロッド3を含む单一のアーキユニットだけが示されている。この容器は複数のアーキユニットを含むことが可能である。物体5は、容器の中ではこの物体が被覆される何処に置かれてもよい。

【0075】

硬質炭素薄膜の堆積の場合、炭素だけが物体5に堆積されるように材料供給機構12は取り外される、又は使用されない。

【0076】

アークトリガー相の過程では、シャッター6は閉じられることが可能である。アークが開始するとシャッター6が開き、次いでプラズマの中で励起されている、陽極からの炭素種が物体5に到達することが可能である。前述のように、バイアス電圧が物体5に適用されることが可能である。

【0077】

物体5に多層被膜を堆積するために本実施態様のシステムを使用することが可能である。
例えば、物体5を遮蔽するシャッター6と一緒にトリガー材8を使ってアークを開始すると、材料供給機構12はロッド陽極2の先端に材料を堆積することが出来る。また、必要に応じて、反応性ガスは、出口11に通じている陽極ロッド2の周りのノズル9から供給されることが可能である。供給される固形材料が陽極ロッド2の先端に接触すると、この材料は溶融してロッド陽極2の先端で液滴又は薄膜を形成することになる。アークからの熱伝達によって、前駆体材料（例えば、金属炭化物の形成の場合には金属が可能である）が蒸発し、被覆対象の物体5の表面上に第1層が形成する。この層は、陽極ロッド2から蒸発した炭素を含むことが可能である。炭素含量は、供給機構12を使い、ロッド陽極2上に堆積する材料の量によって予め決めることが可能である。層が充分に厚い場合、材料供給機構12は無駄となるか、又は取り外される、シャッター6が閉じられ、溶融材料が陽極ロッド2表面から取り外されるまでアークは操作されている状態になる。次に、前述と同じ方法論によって、材料供給機構12を使って別の固形材料が供給されることが可能である。材料供給機構12と類似の複数の材料供給機構も使用することが可能である。硬質炭素の層が必要とされる場合、陽極ロッド2には固形前駆体材料は供給されず、シャッター6は開かれて硬質炭素層が堆積される。

10

20

30

【0078】

図2、3及び4は、図1の設備を利用して、アーク-陽極付着を制御するためにコイル16を使い、本発明の1つの実施態様の実施の結果を示している。コイルはその軸上で40ガウスの磁場を発生する。アーク電流は175Ampであり、陽極は直径6.4mmの黒鉛製のRWIIRingsdorffロッドである。アーク長さは約10cmに保たれている。

30

【0079】

図2は、 $80\mu m \times 100\mu m$ の表面に対応するシリコン基板（物体5として）上に堆積した炭素薄膜の拡大図を示している。

【0080】

図3は、薄膜用の原子間力顕微鏡を使って撮影した原子間力顕微鏡写真を示している。それによると、薄膜表面の不規則性は、数十ナノメートルより小さいことが判る。この例の場合、ナノレベルの凹部の測定で薄膜硬度は30GPa超であることを示している。

40

【0081】

図4は、図3のa-C薄膜の場合と陽極ロッドからの黒鉛材料の場合の各々のRamanスペクトルを比較している。a-C薄膜の場合、一般的には、アモルファスダイヤモンドの場合の 1488 cm^{-1} 付近を中心とするブロードなピークが存在することが判る。図4で判るように、黒鉛は、G及びDの各バンドに対応する明確な2個のピークを有する。更に、この薄膜のsp³含量は、Kil1結晶に堆積した薄膜について電子エネルギー損失分光法(EELS)を使って測定した。この測定によると、sp³含量は約50%である。

【0082】

本明細書で説明しているプロセスの物理的特性は、図1で示しているアークと電極の機器構成に関する数値シミュレーションによって検討した。

【0083】

50

前記の実験条件に対して、陽極先端の直ぐ前方の領域の圧力は、陽極先端からの多量の蒸発の複合効果、アーク電流によるプラズマのオーム加熱、及びアーク電流によって発生する磁界によるピンチ効果力によって0.5気圧超まで上昇することを、発明者等は見出している。陽極先端近くの領域とアークの外側領域との間で生成する極めて険しい圧力勾配のために、陽極先端の近くの領域で計算されるプラズマ速度は、垂直方向で50km/秒を超える、そして半径方向で30km/秒超である。アークの外側領域及びチャンバーは極めて低い圧力状態にあるので、プラズマ種がチャンバーの内壁の方へ移動する時は、このプラズマ種の速度は維持されると思われる。前記で計算された速度は、25eV超の並進運動エネルギーに対応し、このことによって前述のsp³の高含量が説明される。

【0084】

10

プラズマ効果がない場合、発明者等は、約2km/秒、即ち約0.25eVに相当すると計算している。プラズマ効果を含むこのケースでは、物理的条件は、アーク-陽極付着領域が広いアークの場合の従来の蒸発の物理的条件と等価である。こうして計算される0.25eVのエネルギーは、従来の炭素蒸発がアモルファス炭素薄膜の堆積には不適当であることを示している実験上の観察と一致している。

【0085】

20

本発明は、好ましい実施態様の中で前述した電極の形状配置によるアークシステムを使用することに限定されないと理解される。他の形状配置を使用することが可能である。概略説明したように、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、具体的実施態様の中で示した多くの変形及び/又は修正を本発明で実施することは可能であることは当業者によって理解される。従って、本実施態様は、全ての点で例示と見なし、限定的ではないと考えるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施態様による装置の略図である。

【図2】

本発明の実施態様によって製造される薄膜の表面の拡大図である。

【図3】

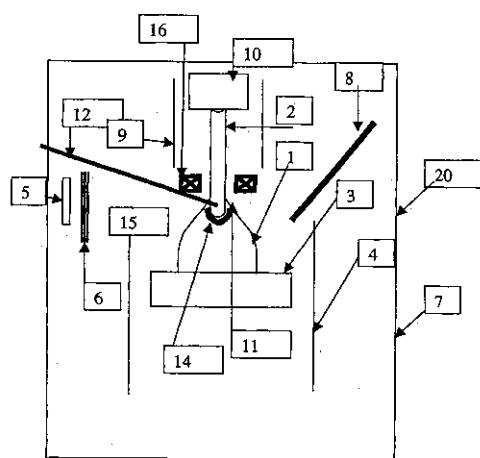
薄膜の表面の原子間力顕微鏡写真である。

【図4】

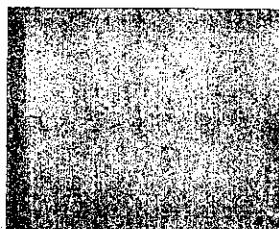
30

炭素及び黒鉛陽極材料のラマンスペクトルの比較を示すグラフである。

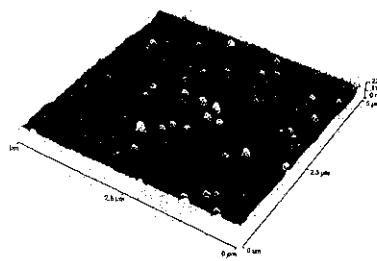
【図1】



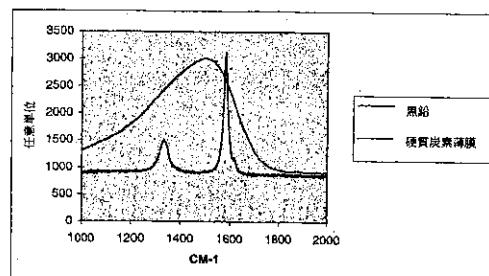
【図2】



【図3】



【図4】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/06554 A1

(51) International Patent Classification 7: C23C 4/04, 4/00 (74) Agent: GRIFFITH HACK: GPO Box 4164, Sydney, NSW 2001 (AU)

(21) International Application Number: PCT/AU01/00869

(83) Designated States (initially): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UK, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TD, TM), European patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, LS, LT, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BR, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Filing Language: English

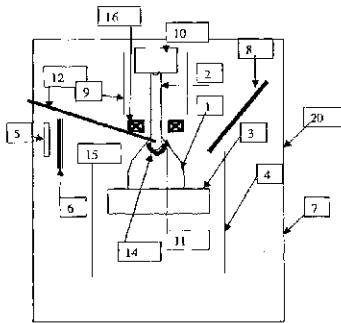
(71) Applicant (for all designated States except US): COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION (AU/AU); Limestone Avenue, Campbell, ACT 2602 (AU).

(26) Publication Language: English

(72) Inventor: and
(75) Inventor/Applicant (for US only): HAIDAR, Jawad [AU/AU]; CSIRO, Limestone Avenue, Campbell, ACT 2602 (AU).(85) Published:
— with international search report

{Continued on next page}

(54) Title: PRODUCTION OF CARBON AND CARBON-BASED MATERIALS

**WO 02/06554 A1**

(57) Abstract: The present invention relates to the depositing of carbon and carbon-based materials to produce hard carbon films or carbon-based films. The present methods for producing carbon films and carbon-based films include chemical vapour deposition and filtered arc systems. Both have problems. The present invention discloses a method and apparatus which utilises an arc system comprising an anode and a cathode both of graphite. The graphite anode is used to produce the carbon or carbon-based film precursor material. In order to control the quality and rate of deposition of the precursor material onto a substrate, the arc attachment area to the anode is controlled. Minimising the arc attachment area can increase the rate of deposition.

WO 02/06554 A1

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 1 -

PRODUCTION OF CARBON AND CARBON-BASED MATERIALSFIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to the production of
5 carbon and carbon-based materials, and, particularly, but
not exclusively, to a method and apparatus for deposition
of hard carbon films and carbon-based films.

BACKGROUND OF INVENTION

10 Hard carbon films and carbon-based films are used in
several industrial applications to enhance performance of
coated objects. For example, coating objects with a hard
carbon film or a metal-carbide film can give improved
resistance to wear. These films may have extreme hardness
15 and a very low coefficient of friction. The films may
also have enhanced field emission characteristics so they
can be used with such products as field emission cathodes
in flat panel displays.

Existing technologies for depositing hard carbon
20 films include chemical vapour deposition (CVD) processes
and filtered arc systems.

The CVD process uses a low pressure, low current
electrical discharge. In CVD systems, chemical compounds
containing the carbon to be deposited are introduced into
25 the system in the gas phase. CVD systems are quite
limited because of this gas phase introduction
requirement, and also because of a limited deposition
area.

In filtered arc systems, the carbon originates from a
30 graphite cathode, together with macroscopic graphite
particles. Carbon ions are driven through a curved duct
(magnetic filter) and then deposited onto a substrate to
form a hard carbon film. A problem with filtered arc

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 2 -

systems is that the rate of production of the ions from the arc, because it is a filtered arc, is small and therefore deposition is slow and limited.

For the deposition of other carbon-based films, such 5 as carbide films, existing technologies include also CVD and arc systems.

In CVD systems, all precursor elements to the film, including carbon, are introduced in a gaseous phase using 10 chemical compounds containing the required elements. This has the same problems as for the preparation of hard carbon films by CVD.

In cathodic arc systems, carbon may originate from the electrode, but other compounds need to be introduced 15 in the gas phase using chemical compounds. Further, deposition is slow because of the problems discussed above (slow rate of production of ions).

SUMMARY OF INVENTION

The present invention provides a method of producing 20 carbon or a carbon-based material, comprising the steps of operating an arc system including an electrode from which carbon precursor material or carbon-based precursor material is produced, and controlling the arc attachment area on the electrode.

25 Material powder or flakes (carbon or carbon-based material) may be produced by this method. The powder or flakes may be produced by first of all depositing the carbon material or carbon-based material as a layer on a substrate and then scraping the substrate off to form the 30 powder or the flakes. The scraping may occur at the end of the deposition process of depositing the layer or during operation for continuous production of powder or flakes. Further, usually when a film becomes too thick it

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 3 -

may disintegrate into flakes.

In an alternative embodiment, the method of the present invention is used for coating a substrate with carbon or a carbon-based material, to provide carbon or 5 carbon-based coatings on any object (substrate).

The method may also be used to deposit thick and very thick layers, to produce carbon or carbon-based bulk materials.

The precursor material is preferably carbon ions 10 and/or carbon atoms. Preferably, the electrode is of carbon and is preferably graphite.

The arc attachment to the electrode is preferably controlled by being restricted to a particular region of the electrode, and the arc attachment area to the 15 electrode is preferably minimised.

The applicants have found that minimising the size of 20 the arc-electrode attachment region increases the energy density at the surface of the electrode which results in the production of more precursor material (ions and/or atoms). This advantageously results in a higher rate of production of materials for deposit on a substrate. There is more precursor material and the material components (ions and/or atoms) have higher velocities (because they 25 are more energised), resulting in higher rates of deposition and also enhanced film properties.

The area of the arc attachment may be adjusted, to control the plasma properties and the rate of production of the precursor material to obtain desired properties for coating, and/or to vary the coating properties (or powder 30 or flake properties where powder or flakes are being produced).

Control of the arc attachment may be achieved by selection of the materials of which the electrode is

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 4 -

composed. Preferably, in order to minimise arc attachment to the electrode, the electrode will have material properties of high electrical conductivity, high thermal conductivity and low vapour pressure. To increase the arc attachment area, these material properties need to be selected accordingly (i.e. lower electrical conductivity and thermal conductivity and increased vapour pressure). Where the electrode is graphite, for example, different types of graphite have different material properties and can be selected accordingly for control of the arc attachment area.

Control of the arc attachment may also be implemented by confining the arc by shielding the electrode. For example, if the electrode is an elongate, rod-like electrode, a nozzle can be placed about the elongate electrode to confine the arc attachment area to the tip of the electrode. Adjustment of the nozzle backwardly or forwardly along the electrode can result in variation of the arc attachment area.

The arc attachment area may also be controlled by passing gas over or about the electrode. The gas is chosen to have an ionisation energy higher or lower than the precursor material. Depending upon the ionisation energy of the gas, the arc attachment area may be large (spread broadly over the electrodes surface) or smaller.

Control of the arc attachment area may also be achieved using magnetic confinement, e.g. a magnetic coil or magnet placed proximate the electrode. Adjusting the proximity of the magnetic coil or magnet to the electrode (or otherwise varying the magnetic field) preferably results in varying the arc attachment area.

Control of the arc attachment area may also be achieved through varying the arc current. For example,

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 5 -

the size of the arc-electrode attachment region may decrease when the arc current increases.

Control of the arc attachment may also be achieved by increasing the cooling of the electrode. For example, the 5 size of the arc attachment decreases, where the electrode is a rod electrode, if the length of the rod electrode (between where it is held in an electrode holder and the electrode tip) is decreased.

The electrode is preferably an anode and the arc 10 system preferably comprises an anode and cathode.

Where the electrode is an anode and the arc system comprises an anode and a cathode, control of the arc attachment to the anode may also be achieved from use of different cathode materials. For example, using copper as 15 a material for the cathode and graphite as a material for the anode (with a rod-like anode) the arc-anode attachment region may be reduced. Using a graphite cathode will cause the arc-anode attachment region to spread over a larger area of the anode surface.

20 A combination of any or all the above control processes may be used to control arc attachment area.

The arc system is preferably mounted in an evacuated chamber which also mounts substrates, which may be objects, to be coated with the carbon or carbon based 25 film.

The present invention further provides an apparatus for producing carbon or a carbon based material, comprising an arc system including an electrode arranged to have an arc applied thereto, and being arranged to 30 produce therefrom a carbon precursor material or carbon-based precursor material as a result of application of the arc, and control means for controlling the arc attachment area to the electrode.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

~ 6 ~

The apparatus may produce carbon powder or carbon flakes, as discussed above in relation to the method aspect of this invention. Alternatively, the apparatus may be arranged to produce a carbon coating or carbon-based coating on a substrate, such as an object to be coated. Further, the apparatus may be arranged to produce a thick layer of bulk carbon material or carbon-based material.

10 The carbon precursor material or carbon-based coating precursor material may be carbon atoms or carbon ions.

The electrode is preferably of carbon and is preferably of graphite.

15 The control means may control the arc attachment area to minimise the arc attachment area to the electrode. It may also be arranged to adjust the arc attachment area to the electrode.

20 The control means may comprise the material of which the electrode is composed. As discussed above, material properties can determine the extent of the arc attachment area.

The control means may comprise a shield for confining the arc attachment area, such as a nozzle.

The control means may comprise means for passing a gas about the electrode.

25 The control means may comprise means arranged to apply a magnetic force, such as a magnetic coil or a magnet, in order to confine the arc attachment.

30 The control means may comprise means for introducing gasses to the arc system to influence the size of the arc attachment.

The control means may comprise means for adjusting the arc current so as to influence the size of the arc attachment to the electrode.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 7 -

The electrode is preferably an anode and the arc system preferably includes a cathode electrode.

The control means may comprise a material of which the cathode is composed. As discussed above, the use of 5 different cathode materials can influence the size of the arc attachment to the anode.

A combination of any or all the above control means may be applied.

The system preferably further comprises a chamber 10 mounting the electrode and arranged to mount a substrate, such as an object to be coated.

The present invention further provides an apparatus for producing carbon or a carbon-based material, comprising an arc system, including an anode and a 15 cathode, the anode being arranged to produce carbon-based precursor material or carbon precursor material when an arc is applied between the anode and the cathode. Preferably, the apparatus is arranged to be operated in the absence of hydrogen.

20 Preferably, the anode is of carbon, and is preferably of graphite.

The apparatus may include any or all of the features in the apparatus discussed above in relation to the first apparatus aspect of this invention.

25 The present invention yet further provides a method of producing carbon or a carbon-based material, comprising the steps of operating an arc system including an anode and a cathode, so that the anode produces a carbon precursor material or carbon-based precursor material, for 30 coating the substrate.

Preferably, the anode is of carbon, and is preferably of graphite.

Preferably, the method includes the further step of

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 8 -

operating the arc system in the absence of hydrogen.

The method of this aspect of the invention may include any or all of the features of the method of the first method aspect of the invention, discussed above.

5 The present invention provides a method of producing a carbon-based material comprising the steps of operating an arc system including an electrode from which carbon precursor material or carbon-based precursor material is produced, and feeding solid precursor materials into the
10 arc to produce species for production of the carbon-based material.

The solid precursor materials may be metals or any other substances and may be fed into the arc in rod form. Preferably, the solid precursor material enables the
15 production of carbon-based materials in the form of carbides.

The method of this aspect of the invention may include any or all of the features of the method aspects of the invention discussed above.

20 From a further aspect, the present invention provides an apparatus for producing a carbon based material, comprising an arc system including an electrode from which carbon precursor material or carbon-based precursor material is produced, and a means for feeding solid
25 precursor materials into the arc to produce species for the production of carbon-based materials.

Preferably, the solid precursor material is in rod-form and is preferably fed into the arc at the tip of the electrode so that it melts and provides species for the
30 carbon-based material. Preferably, the solid precursor material is arranged to interact with the arc and the electrode to produce carbides.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 9 -

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWING

Features and advantages of the present invention will become apparent from the following description of an embodiment thereof, by way of example only, with reference 5 to the accompanying drawings, in which:

Figure 1 is a schematic diagram of an apparatus in accordance with an embodiment of the present invention;

Figure 2 is a magnified view of a surface of a film produced in accordance with an embodiment of the present 10 invention;

Figure 3 is an atomic force micrograph of the film surface; and

Figure 4 is a graph showing a comparison of Raman spectra of the carbon and graphite anode material.

15

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENT

Referring to the drawing, an arc system, generally designated by reference numeral 20, is shown, for producing carbon or carbon-based material for depositing 20 on a substrate. In this embodiment, the substrate is an object 5. The object 5 may be any object on which it is desired to deposit a carbon film or carbon-based film, in order to provide it with specific properties, e.g. conductivity, hardness, a low friction surface, roughness.

25 The arc system 20 includes an electrode 2, from which a carbon based coating precursor material or carbon coating precursor material is produced when an arc 1 is applied to the electrode 2. In this embodiment, the electrode 2 is a graphite anode.

30 A control means for controlling an arc attachment area, (indicated by curved line 14), to the electrode 2 is also provided. The control means in this embodiment includes a movable shield 9 (of boron nitrate), the

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 10 -

composition of the material of the electrode 2 and also a magnetic coil 16.

In more detail, a cathode 3 is also provided and the arc discharge 1 is operated between the anode 2 and cathode 3. As discussed above, the positively charged arc anode is a rod of graphite. The negatively biased cathode 3 (electrical circuitry for charging the anode 2 and cathode 3 is not shown but will be present in operation, as will be understood by the skilled person) is a disc 10 also of graphite. The anode rod 2 is positioned so that its longitudinal axis coincides with the axis of symmetry of the cathode disc 3.

A shield 4 is positioned about the cathode 3 to prevent particles which may be ejected from the cathode 3 surface from reaching the objects 5 to be coated. Shield 4 is cylindrical (it will be appreciated that it could be other shapes). The line of sight between the tip 15 of the anode rod 2 and the objects 5 to be coated must not intersect with the shield 4.

Electrical circuit means (not shown) are provided to apply a biasing voltage to the objects 5 to be coated, so as to draw ions from the plasma produced by the arc 1. A shutter 6 is placed in front of the objects to be coated, so that coating of the objects 5 can be controlled. A 25 film may be deposited on the objects 5 only when the shutter 6 is open.

Note that a bias voltage may or may not be applied, and when bias voltage is applied it may be a DC bias or an AC bias, depending on the objects 5 material, and also on 30 the resistivity of the coating (and on the required quality of the coating).

The arc system 20 is mounted in a vessel 7 within which the arc system 20 and objects 5 to be coated are

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 11 -

placed. A vacuum pumping arrangement (not shown) is provided to keep the pressure in the vessel low. The pressure should be below 0.01 torr.

The arc 1 current depends upon the physical dimensions of the graphite rod anode 2. For an anode of 6mm diameter, the preferred range of arc current is between 100A and 500A.

The arc 1 may be triggered using an auxiliary rod anode 8. The auxiliary anode 8 is removed or insulated after the arc 1 is fired. Alternatively, an arrangement may be provided so that the anode 2 and/or the cathode 3 are moved together to establish an initial contact between them, and then slowly separated as the arc 1 is triggered. Such arrangements are known for arc systems.

In operation, the tip of the rod anode 2 in the arc-anode attachment region 14 is heated due to condensation on its surface of electrons carrying the arc current from the plasma. The temperature of the surface in this region of the anode 2 reaches a temperature above 3000K and carbon vapour (being in this embodiment the precursor material for the carbon film or carbon-based film) is then emitted due to sublimation or evaporation. An anode rod feeding mechanism 10 continually moves the rod anode 2 towards the cathode 3 so as to compensate for losses from the tip 15 of the rod anode 2 due to sublimation or evaporation, and to maintain a constant arc length for uniform operation. The feeding mechanism 10 may be any suitable mechanism. In this embodiment it includes a stepper motor (which can be controlled appropriately by computer or micro-processor) and a water cooled stainless steel holder for holding the rod 2. In the method and apparatus of this embodiment of the present invention, the arc attachment 14 to the anode 2 is controlled, and in

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 12 -

this embodiment it may preferably be minimised. This is done by placing the anode rod so that its axis is symmetrical relative to the cathode 3 surface (which helps minimise the size of the arc anode attachment region 15).
5 Furthermore a shield, in this embodiment in the form of nozzle 9 of boron nitride is placed over an area of the anode rod 2 in order to confine the arc attachment area 14. The nozzle 9, being placed around the anode rod 2, helps prevent the arc from spreading over the anode 10 surface. The size of the nozzle exit 11 and its position relative to the anode rod 2 may be adjusted so that both the plasma properties and the evaporation rate from the anode rod 2 are convenient to obtain optimum film qualities. A coil 16 is placed around the nozzle 9. A 15 current of a few Amperes passing through the coil produces a magnetic field that helps confine the arc-anode attachment to the extreme tip of the anode rod. Minimising the arc-anode attachment area 15 increases the 20 electron number density in front of the anode 2. The resulting increase in the collision frequency between the electrons and the neutral carbon species emanating from the anode due to evaporation help increase the ionisation degree of the plasma. The bias voltage applied to the objects 5 to be coated drives carbon ions from the plasma 25 towards substrate 5, which may enhance film qualities. Also, the increased evaporation from the anode tip together with the compounding effects of the high plasma temperature in front of the anode tip result in an increased pressure in front of the tip, and as a result 30 atomic species from gas phase would have a high kinetic energy which is necessary for deposition of hydrogen free amorphous carbon. Numerical simulations of the process for the arc and electrode configuration in Figure 1 show

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 13 -

that the carbon species emanating from the high pressure zone in front of the anode tip can have velocities in excess of 50 km/s, corresponding to more than 25 eV. It is usually considered that energies of more than 20 eV are 5 needed for deposition of hydrogen free amorphous carbon (McKenzie, D.R., Rep. Prog. Phys., 59 (1996), 1611).

The nozzle 9 can be moved forwardly or backwardly (down or up in the diagram) about the anode 2 in order to 10 adjust the arc attachment region 15 and vary the rate of deposition of the film or the quality of the film being deposited.

Also current through a coil surrounding the nozzle can be varied as the change the resulting magnetic field and hence change the size of the arc-anode attachment 15 region 15 and vary the rate of deposition of the film or the quality of the film being deposited.

Furthermore, in this embodiment, the material of the anode 2 is chosen for properties which result in minimisation of the arc attachment area 14. These 20 properties include high electrical conductivity, high thermal conductivity and low vapour pressure. Graphites with different values for these properties can be chosen as the anode material 2 in order to vary the arc attachment area 14. In one embodiment, the nozzle 9 can 25 be dispensed with and the control of the size of the arc attachment area 14 may be dependent totally on the selection of material of the anode 2. In an alternative embodiment, the choice of the cathode material can be used to influence the size of the arc attachment to the anode. 30 The material may be a certain type of graphite, or may not be graphite at all. For example, copper may be used as the cathode material.

Furthermore, gas may be fed into the vessel 7 through

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 14 -

the nozzle 9 surrounding the anode 2, and out through exit 11. The gas material can be chosen so as to have ionisation energy higher or lower than carbon. For a gas that has higher ionisation energy, the arc attachment area 5 14 spreads over a larger part of the anode 2 surface. For a gas with an ionisation energy lower than carbon, the arc attachment area to the anode is constricted. The choice of gas quality and gas flow may be determined empirically by experimentation. This method of controlling the arc 10 attachment area 14 can be used in conjunction with the nozzle 9 and choice of material of the anode 2, or as the sole control means for controlling the arc attachment area 14. Note that the gas may also include reactive components, such as one or more of the precursor elements 15 of the coating to be coated on the objects 5, (where the coating is not simply a hard carbon coating, but a carbon-based coating such a metal carbide coating, for example).

Another way of controlling the arc attachment area 14 is by using magnetic confinement as discussed above. For 20 example, a magnetic coil or a magnet 16 may be placed in the vessel proximate the anode 2 so that the arc attachment 14 to the anode 2 is confined to a region towards the end of the anode rod 2, facing the cathode 3. Arc confinement may be varied by varying the strength of 25 the magnetic field which may be done by varying the proximity of the magnet or magnetic coil 16 to the anode 2 or by changing the current in the coil. Again, this way of controlling the arc attachment area 14 may be used separately or in conjunction with one or more of the other 30 methods, discussed above.

Other methods of controlling the arc attachment to the anode include controlling the arc current, controlling the length of the electrode (in order to control the

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 15 -

cooling of the electrode). These may be used in conjunction with the control means discussed above, or independently.

Precursor materials other than carbon (e.g. for producing metal carbide films) may be introduced into the system in the form of solid precursor material for evaporation in the arc 1. A materials feeding mechanism 12, which may be a tube, or may be a wire or a rod of the precursor material, is fed onto the graphite rod anode 2, either at the tip of the rod 2 (as shown in the diagram) or elsewhere on the lateral surface. As the solid precursor material 12 contacts the hot graphite 2, it melts, resulting in the formation of a layer of molten precursor material (metal, in the case where a metal carbide film is being constructed) over the whole or over part of the graphite rod 2. The area of the anode 2 surface to be covered by the molten materials depends on the required composition of the coating 2. Evaporation from the molten materials and also from the graphite 2 provides the precursor elements for the film. Other precursor elements may also be introduced in a gas phase through exit 11 around the nozzle 9, as discussed above.

Other solid precursor materials may also be introduced in the form of cathode materials. Vapour from the cathode surface can be made to reach the film, hence contributing to the film composition.

The use of solid precursor materials in arc systems for producing carbon, such as this system, for example, is novel.

In the drawing, only a single arc unit including an anode 2 and a cathode 3 is shown. The vessel may contain a plurality of arc units. Objects 5 may be placed anywhere in the vessel where they will be coated.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 16 -

For deposition of a hard carbon film, the materials feeding mechanism 12 is removed or disabled, so that only carbon will be deposited on the objects 5.

The shutter 6 may be closed during the arc triggering phase. After the arc is started, the shutter 6 may be open and then carbon species from the anode, which may have been excited in the plasma may reach the objects 5. As discussed above, a bias voltage may be applied to the objects 5.

10 The system of this embodiment may be used to deposit a multi-layer coating on the objects 5. For example, after starting the arc using the triggering agent 8 with the shutter 6 shielding the objects 5, the materials feeding mechanism 12 can deposit materials onto the tip of 15 the rod anode 2. Also, if required, reactive gases may be fed through the nozzle 9 surrounding the anode 2 through exit 11. As the fed solid materials contact the tip of the anode 2, they melt, resulting in the formation of a droplet or a film at the tip of the rod anode 2. Heat 20 transfer from the arc causes the precursor material (which may be a metal, for example, for formation of a metal carbide) to evaporate, to subsequently form a first layer on the surface of the objects 5 to be coated. The layer 25 may contain carbon evaporated from the anode 2. The carbon content may be predetermined by the amount of material deposited on the rod anode 2 using feeding mechanism 12. When the layer is sufficiently thick, the materials feeding mechanism 12 is disabled or is withdrawn, the shutter 6 is closed and the arc is left to 30 operate until the molten materials are removed from the anode rod 2 surface. Then other solid materials may be fed using the mechanism 12 employing the same methodology described above. A plurality of feeding mechanisms

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 17 -

similar to mechanism 12 may also be used. When a layer of hard carbon is required, then no solid precursor material is fed onto the anode rod 2, the shutter 6 is opened and a hard carbon layer is deposited.

5 Figures 2, 3 and 4 show results of an implementation of an embodiment of the present invention utilising the arrangement of Figure 1 and using the coil 16 to control the arc-anode attachment. The coil produces a magnetic field of 40 Gauss on its axis. The arc current is 175
10 Amps and the anode is RWII Ringsdorff rod of graphite with a 6.4 mm diameter. The arc length is kept at around 10 cm.

Figure 2 shows a magnified view of a carbon film deposited on a silicon substrate (as object 5)
15 corresponding to a surface of 80 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

Figure 3 shows an atomic force micrograph taken using an atomic force microscope for the film. It is seen that irregularities in the film surface are small at less than a few tens of nanometres. For this example, nano-
20 indentation measurements indicate a film hardness in excess of 30 GPa.

Figure 4 compares Raman spectra for the a-C film in Figure 3 and for the graphite materials of the anode rod. It is seen that for the film, there is a broad peak
25 centering around 1488 cm^{-1} , typical for amorphous diamond. As seen in Figure 4 graphite has two distinct peaks corresponding to the G and D bands. Furthermore, the sp³ content of the film has been determined using Electron Energy Loss measurements (EELS) for a film deposited on a
30 Koll crystal. The measurements indicate an sp³ content around 50%.

The physical characteristics of the process described here have been investigated through numerical simulation

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 18 -

of the arc and electrode configuration shown in Figure 1.

For the experimental conditions mentioned above, we find that the pressure in the region immediately in front of the anode tip increases to more than 0.5 atm, due to 5 the compounded effects of large evaporation from the anode tip, ohmic heating the plasma by the arc current and the effects of the magnetic pinch force due to the magnetic field generated by the arc current. Because of the resulting very steep pressure gradients between the region 10 near the anode tip and the outer regions of the arc, the plasma velocities calculated in the region near the anode tip exceeds 50 km/s in the vertical direction and more than 30 km/s in the radial direction. As the outer region of the arc and the chamber are at a very low pressure, it 15 would be expected that the velocities of the plasma species would be conserved as they travel towards the internal walls of the chamber. The velocities calculated above corresponds to translational kinetic energies of more than 25 eV, which may explain the high sp₃ content 20 mentioned above.

If the plasma effects were eliminated we calculate velocities of around 2 km/s, corresponding to an energy of around 0.25 eV. For this case without the effects of the plasma, the physical conditions would be equivalent to 25 those for conventional evaporation of for an arc with a wide arc-anode attachment region. The energy of 0.25 eV calculated here is consistent with experimental observations showing that conventional carbon evaporation is inadequate for deposition of amorphous carbon films.

30 It will be appreciated that the invention is not limited to using an arc system with an electrode configuration discussed above in the preferred embodiment. Other configurations may be used.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 19 -

It will be appreciated by persons skilled in the art that numerous variations and/or modifications may be made to the invention as shown in the specific embodiments without departing from the spirit or scope of the invention as broadly described. The present embodiments are, therefore, to be considered in all respects as illustrative and not restrictive.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 20 -

THE CLAIMS DEFINING THE INVENTION ARE AS FOLLOWS:

1. A method of producing carbon or a carbon-based material, comprising the steps of operating an arc system including an electrode from which carbon precursor material or carbon-based precursor material is produced, and controlling the arc attachment area on the electrode.
- 5 2. A method in accordance with claim 1, comprising the step of producing a carbon coating or carbon-based coating.
- 10 3. A method in accordance with claim 1, comprising the step of producing carbon flakes or carbon powder.
4. A method in accordance with claim 1, comprising the step of producing carbon bulk materials.
- 15 5. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the electrode is of carbon.
6. A method in accordance with claim 5, wherein the electrode is of graphite.
- 20 7. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the step of controlling the arc attachment area includes the step of minimising the arc attachment area.
8. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the step of controlling the arc attachment 25 area includes the step of adjusting the arc attachment area.
9. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the step of controlling the arc attachment area includes the step of selecting the material properties of the electrode in order to control the arc attachment area.
- 30 10. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the method of controlling the arc

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 21 -

- attachment area includes the step of shielding the electrode with a shield.
11. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the step of controlling the arc attachment area includes the step of passing a gas over or about the electrode.
12. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the step of controlling the arc attachment area includes the step of utilising a magnetic field.
- 10 13. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the step of controlling the arc attachment area includes the step of controlling the cooling of the electrode.
14. A method in accordance with any one of the preceding 15 claims, wherein the step of controlling the arc attachment area includes the step of controlling the arc current.
15. A method in accordance with any one of the preceding claims, wherein the electrode is an anode electrode.
16. A method in accordance with claim 15, wherein the arc 20 system also includes a cathode electrode, and the cathode electrode is of the same material as the anode electrode.
17. A method in accordance with claim 15 or claim 16, wherein the arc system also includes a cathode electrode, and the step of controlling the arc attachment area 25 includes the step of selecting the material properties of the cathode electrode in order to control the arc attachment area.
18. A method in accordance with any one of the preceding claims, comprising the further step of feeding solid 30 precursor materials to the arc system, which are melted in the arc, whereby to produce carbon-based coatings.
19. A method in accordance with claim 18, wherein the solid precursor material is fed to the electrode, and

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 22 -

- melts to form a layer or a droplet of precursor material on the electrode, which subsequently vaporises.
20. An apparatus for producing carbon or a carbon-based material, comprising an arc system including an electrode
5 arranged to have an arc applied thereto, and being arranged to produce therefrom a carbon precursor material or carbon-based precursor material as a result of application of the arc, and control means for controlling the arc attachment area to the electrode.
- 10 21. An apparatus in accordance with claim 20, being arranged to produce a carbon coating or carbon-based coating.
22. An apparatus in accordance with claim 20, being arranged to produce carbon flakes or carbon powder.
- 15 23. An apparatus in accordance with claim 20, being arranged to produce carbon bulk materials.
24. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 23, wherein the electrode is of carbon.
25. An apparatus in accordance with claim 24, wherein the
20 electrode is of graphite.
26. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 25, wherein the control means is arranged to minimise the arc attachment area.
27. An apparatus in accordance with any one of claims 20
25 to 26, wherein the control means is arranged to enable adjustment of the arc attachment area.
28. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 27, wherein the control means is the material composition of the electrode.
- 30 29. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 26, wherein the control means comprises a shield for shielding the arc attachment area.
30. An apparatus in accordance with any one of claims 20

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 23 -

- to 29 wherein the control means includes means for passing a gas over or about the electrode.
31. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 30, wherein the control means includes means arranged 5 to apply a magnetic field.
32. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 31, wherein the control means includes means arranged to control the arc current.
33. An apparatus in accordance with any one of claims 20 10 to 32, wherein the control means includes means arranged to control the cooling of the electrode.
34. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 33, wherein the electrode is an anode electrode.
35. An apparatus in accordance with claim 34, wherein the 15 arc system includes a cathode electrode and the cathode electrode is of the same material as the anode electrode.
36. An apparatus in accordance with claim 34 or claim 35, wherein the arc system includes an cathode electrode, and the control means is the material composition of the 20 cathode electrode.
37. An apparatus in accordance with any one of claims 20 to 36, further including feeding means for feeding solid precursor materials to the arc system, for melting in the arc, whereby to produce carbon-based coatings.
- 25 38. An apparatus in accordance with claim 37, wherein the feeding means is arranged to feed the solid precursor material onto the electrode, so that it melts to form a molten droplet or layer on the electrode.
39. A method of producing carbon or a carbon-based 30 material, comprising the steps of operating an arc system including an anode and a cathode, so that the anode produces a carbon precursor material or carbon-based precursor material.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

- 34 -

40. A method in accordance with claim 39, including the step of producing a carbon coating or carbon-based coating.
41. A method in accordance with claim 39 or claim 40, wherein the anode is of carbon.
42. A method in accordance with claim 39, 40 or 41, wherein the arc system is operated in the absence of hydrogen.
43. An apparatus for producing carbon or a carbon-based material, comprising an arc system including an anode and a cathode, the anode being arranged to produce a carbon precursor material or carbon-based precursor material when the arc is applied to it.
44. An apparatus in accordance with claim 43, being arranged to produce a carbon coating or carbon-based coating.
45. An apparatus in accordance with claim 43 or claim 44, wherein the anode is of carbon.
46. An apparatus in accordance with claim 43, 44 or 45, and being arranged to be operated in the absence of hydrogen.
47. A method of producing a carbon-based material comprising the steps of operating an arc system including an electrode from which carbon precursor or carbon-based precursor material is produced, and feeding solid precursor materials into the arc to produce species for the production of carbon-based materials.
48. An apparatus for producing carbon-based material, comprising an arc system, including an electrode from which carbon precursor material or carbon-based precursor material may be produced, and means for feeding solid precursor materials into the arc to produce species for the production of carbon-based materials.

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

1/1

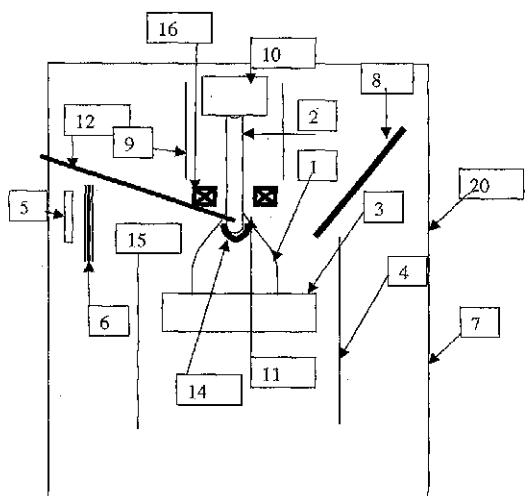


FIGURE 1

WO 02/06554

2/1

PCT/AU01/00869

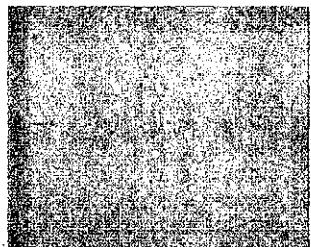


FIGURE 2

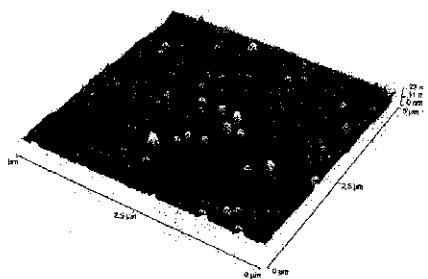


FIGURE 3

WO 02/06554

PCT/AU01/00869

3/1

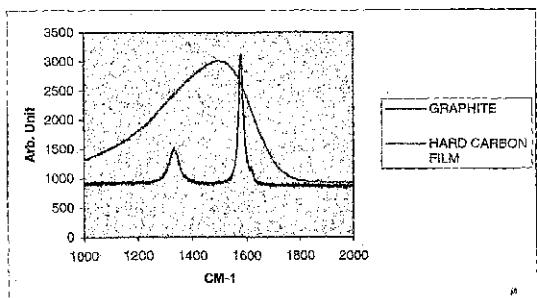


FIGURE 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU01/00869
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. 7: C23C 4/04, 4/00		
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) IPC ⁷ C23C 4/00, 4/04, 14/-, 26/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Derwent WPAT: IPC ⁷ as above and arc and carbon or graphite		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category [*]	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5643343 A (Selivanov et al) 1 July 1997 Whole Document	1 to 48
X	US 5711773 A (Selivanov et al) 27 January 1998 Whole Document	1 to 48
X	US 4565618 A (Banks) 21 January 1988 Whole Document	1 to 48
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"P" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"R" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"V" 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</p> <p>"W" 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</p> <p>document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 August 2001	Date of mailing of the international search report 29 August 2001	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pdc@ipaustralia.gov.au Facsimile No.: (02) 6285 3929	Authorized officer  DAVID K. BELL Telephone No.: (02) 6283 2309	

Form PCTISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU01/00869
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5458754 A (Sathrum et al) 17 October 1995 Whole Document	1 to 48
X	US 4915977 A (Okamoto et al) 10 April 1990 Whole Document	1 to 48
X	US 5401543 A (O'Neill et al) 28 March 1995 Whole Document	1 to 48
X	US 5880429 A (Chan et al) 3 December 1996 Whole Document	1 to 48

Form PCTISA/210 (continuation of Box C) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. PCT/AU01/00869			
This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.						
Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member				
US 5643343		AU 80666/94	CA 2177170	CN 1136788		
EP 730513		WO 9514553	US 5711773			
US 4565618		US 4437962	US 4495044			
US 5458754		CA 2065581	EP 511153	JP 5171427		
US 8139964						
US 4915977		EP 280315	JP 63210089			
US 5401543		EP 652301	JP 7188916			
US 5580429		US 5302271	US 5441617	US 5441624		
END OF ANNEX						

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100110423

弁理士 曾我 道治

(74)代理人 100084010

弁理士 古川 秀利

(74)代理人 100094695

弁理士 鈴木 憲七

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(72)発明者 ヘイダー、ジャワド

オーストラリア国、2602 オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、キャンベル、ライム
ストーン・アベニュー、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リ
サーチ・オーガニゼイション

F ターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AD15 BA01 BA02 BC17 BC18 DA17

4K030 BA27 JA02

4K044 BA06 BA18 BB01 BB17 BC01 BC06 CA35 CA36