

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4336040号
(P4336040)

(45) 発行日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)

(24) 登録日 平成21年7月3日 (2009. 7. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 16/30 (2006. 01)

C 2 3 C 16/30

B 2 2 F 1/02 (2006. 01)

B 2 2 F 1/02

D

C 2 3 C 16/505 (2006. 01)

C 2 3 C 16/505

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-522295 (P2000-522295)
 (86) (22) 出願日 平成10年10月7日 (1998. 10. 7)
 (65) 公表番号 特表2001-524603 (P2001-524603A)
 (43) 公表日 平成13年12月4日 (2001. 12. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/021111
 (87) 国際公開番号 W01999/027157
 (87) 国際公開日 平成11年6月3日 (1999. 6. 3)
 審査請求日 平成17年10月4日 (2005. 10. 4)
 (31) 優先権主張番号 08/979, 072
 (32) 優先日 平成9年11月26日 (1997. 11. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590000422
 スリーエム カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稜
 (74) 代理人 100079245
 弁理士 伊藤 晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド状カーボンを粒子にコーティングする方法と装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素を含み、且つ水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンおよび銅から成る集合から選択される 1 種類以上の添加成分を選択的に含む、ダイヤモンド状網目構造の非晶質の膜またはコーティングを粒子に蒸着させる方法であって、

排気可能な反応室に 2 つの電極を有する容量結合反応炉系を用意するステップと、

一方の前記電極の上または近傍に複数の粒子を配置するステップと、

前記反応室を排気するステップと、

一方の前記電極に高周波電力を印加するとともに他方の前記電極を接地するステップと、

炭素含有源を前記反応チャンバに導入することにより、前記複数の粒子の近傍に反応種を有するプラズマを形成させ且つ前記電極の周囲にイオンさを形成するステップと、

前記複数の粒子を実質的にイオンさやの中に保持しつつ、前記粒子の表面を前記プラズマ中の前記反応種にさらすように前記複数の粒子を攪拌するステップと、を含む方法。

【請求項 2】

前記炭素含有源は、四フッ化炭素と、アセチレン、メタン、ブタジエン、およびそれらの混合物から成る群から選択される炭化水素ガスと、から成る群から選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

炭素を含み、且つ水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンおよび銅から成る集合から選択される１種類以上の添加成分を選択的に含む、ダイヤモンド状網目構造の非晶質の膜またはコーティングを粒子に蒸着させる装置であって、

２つの電極を含んで一方の電極が他方の電極より小さい排気可能なチャンバと、

前記チャンバに炭素含有源を導入する手段と、

小さい方の電極に接続される高周波電源と、

前記電極の一方の近傍で複数の粒子を攪拌する手段と、

を含む装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

10

技術分野

本発明は、炭素を含み且つ水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンまたは銅のうちの少なくとも１種類を選択的に含むダイヤモンド状網目構造を粒子に蒸着させる方法と装置に関するものである。

【０００２】

背景技術

炭素コーティングすなわち炭素膜は、極めて硬質で、化学的に不活性で、耐食性があり、水蒸気および酸素を寄せ付けないことが知られている。そのようなコーティングは、その機械的および化学的保護特性により有益である。炭素薄膜すなわち炭素コーティングは、例えば、黒鉛、結晶質のダイヤモンド、および非晶質のダイヤモンド状網目構造（DLN）の形態で平面基板に蒸着させることができる。これらの膜は種々の物理的および化学的

20

特性を有する。

【０００３】

DLNコーティングは、有機材料、高分子フィルム、セラミック基板（例えば、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、および窒化ほう素）、半導体基板（シリコン、ゲルマニウム、ひ化ガリウム、テルル化カドミウム等）および金属基板（例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、および銅）などの、多種多様な平面基板に被覆されてきた。具体的な応用例として、硬質の磁気ディスク、サングラス、めがねレンズ、赤外の窓などがある。

【０００４】

30

固形物の炭素および炭化水素源を使用して平面基板に炭素コーティングを付着させる数多くの方法が開発されている。固体炭素源を利用した技術には、レーザ蒸着、パルス放電レールガン、陰極アーク析出などの方法がある。

【０００５】

粒子に有機または無機の薄膜タイプのものを付着させる方法もいくつか存在している。そのような方法として、湿式化学法、機械的に攪拌または磁氣的に擾乱させた粒子床での粒子への微粉転写、および流動層式化学蒸着などがある。しかしながら、これらのいずれも、高密度に詰まったダイヤモンド状網目構造を粒子に蒸着させるのに役立たない。1991年5月7日の日本特許抄録（Patent Abstracts of Japan）Vol. 015, NO. 177（C-0829）、日本公開特許公報第03040953号には、粉末基層上の材料をプラズマ重合する装置が開示されている。この装置は、排気可能であって且つガス導入管を有するベルジャーを備えている。ベルジャーは、いずれも電力供給される２つの電極を含み、低い方の電極が接地されている。低い方の電極の上側表面に振動用ディッシュが取り付けられており、この振動用ディッシュの中にコーティングしようとする粉末を入れる。

40

【０００６】

発明の開示

ダイヤモンド状網目構造は、化学的および機械的保護を提供するのでコーティングとして望ましい。当該技術分野において未解決のニーズは、高密度に詰まったダイヤモンド状網目構造を粒子の表面に蒸着させる方法である。高密度に詰まったコーティングに関する不

50

可欠な要件は、蒸着プロセス中のイオンボンバードである。粒子のコーティングに利用できる技術で、コーティング蒸着中のイオンボンバードを促進するようなものは存在しない。また、平面基板へのDLN蒸着プロセスが粒子に対して作用するとは考えられなかった。

【0007】

本発明の目的の1つは、炭素を含み且つ水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンおよび銅を選択的に含む非晶物質の高密度に詰まったコーティングを粒子に蒸着させることである。本発明の別の目的は、高密度に詰まったコーティングを各粒子表面に均一に被覆することである。

【0008】

一形態において、本発明は、ダイヤモンド状網目構造を粒子に蒸着させる方法であって、排気可能な反応チャンバに2つの電極を有する容量結合型反応炉系を用意するステップと

一方の電極の上または近傍に複数の粒子を配置するステップと、
該チャンバを排気するステップと

一方の電極に高周波(RF)電力を与えるとともに他方の電極を接地するステップと、炭素含有源を反応チャンバに導入することにより、上記複数の粒子の近傍に反応種を含むプラズマを形成させ且つ電極の周囲にイオン鞘を形成させるステップと、
上記複数の粒子を実質的にイオン鞘の中に保持しつつ、該粒子の表面をプラズマ中の反応種にさらすように該粒子を攪拌するステップと、
を備える方法である。

【0009】

別の形態において、本発明は、ダイヤモンド状網目構造を粒子にコーティングする装置であって、

2つの電極を含む排気可能なチャンバと、
炭素含有源を該チャンバに導入する手段と、
一方の電極に接続されるRF電源と、
該電極の一方の近傍に複数の粒子を攪拌する手段と、
を含む装置である。

【0010】

本願明細書において、「ダイヤモンド状網目構造(DLN)」は、炭素を含み且つ水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンおよび銅から成る集合から選択される1種類以上の成分を選択的に含む非晶質の薄膜またはコーティングのことを指す。ダイヤモンド状網目構造は、約30~100原子%の炭素と残り部分を構成する選択的な添加成分とを含んでいる。個々の添加成分は、コーティングの約50原子%まで含むことができる。ほとんど全てのダイヤモンド状網目構造は、通常5~50原子%の量の水素を含んでいる。しかしながら、組成物の中には、水素を好適成分としないものもなる。炭素以外の成分の合計量はコーティング全体の約70原子%まで含むことができる。ダイヤモンド状網目構造のグラム原子密度は、約0.20~0.28グラム原子/cm³であり、約50~90%の四方結合から構成されている。

【0011】

本願明細書で使用されている「非晶質」は、X線回折ピークを有しない乱雑な配列の非結晶性の物質を意味する。

【0012】

本願明細書で使用されている「平行板反応器」は、2つの電極を有し、該電極間の電流フローの主機構が容量結合である反応器を意味する。該電極は、非対称(該電極の大きさ、形状、表面積等が異なってもよく、必ずしも互いに平行でなくてもよいことを意味する)であってもよい。電極の一方は、接地させてもよい。電極の一方は、反応チャンバ自体であってもよい。また、直線寸法、例えば、電極の長さまたは直径は、該電極のまわりに形成されるイオン鞘の深さすなわち厚みと比べて大きい。

【 0 0 1 3 】

本発明の利点は、(i) 高蒸着速度で粒子にDLNを効率的に蒸着、(ii) 高密度に詰まったDLNコーティングの蒸着、(iii) DLN蒸着前に酸素およびアルゴン含有プラズマを利用した現場イオンボンバードによって粒子の表面クリーニングを実行できること、および(iv) コーティングプロセス中にコーティングの組成とイオンボンバードの強度を操作することによってコーティングの内部特性と表面特性とを調整できること等である。

【 0 0 1 4 】

本発明のその他の利点は、以下の説明、図、実施例、および添付クレームから明らかになるであろう。

【 0 0 1 5 】

詳細な説明

本発明は、ダイヤモンド状網目構造(DLN)を粒子の表面の少なくとも一部分に蒸着させる方法と装置を提供するものであり、DLNが粒子全体を被覆することが好ましいDLNコーティングは、均一であることが最も好ましい。均一なコーティングは、均一な厚さおよび組成を有し且つ不連続などの大きな瑕疵の無いコーティングである。DLNの厚さは約1~1000ナノメートル(nm)である。

【 0 0 1 6 】

粒子は、ダイヤモンド薄膜で事前にコーティングされている。ダイヤモンドとDLNの特徴および構造特性は同じであると見られているが、そうではない。特定の物質中の炭素原子の配列のために、ダイヤモンドとDLNは著しく異なっている。炭素コーティングは、三方型グラファイト結合(sp²)と四方形ダイヤモンド結合(sp³)から成る2種類の炭素-炭素結合を実質的に含んでいる。ダイヤモンドは、実質的にすべてが四方結合(tetrahedral bond)から構成され、DLNは、約50~90%が四方結合から構成され、黒鉛は、実質的にすべて三方結合(trigonal bond)から構成されている。結合の種類および量は、赤外(IR)スペクトルおよび核磁気共鳴(NMR)スペクトルによって判定される。

【 0 0 1 7 】

炭素網目構造の結合の結晶性および性質により、コーティングの物理的および化学的特性が決まる。X線回折で確認されるように、ダイヤモンドは結晶質であるがDLNは非結晶性の非晶物質である。また、ダイヤモンドは本質的に純粋な炭素であるが、DLNは添加成分を大量に(約50原子%までの単一成分および約70原子%までの全添加成分の組合わせ)含むことができる。原子%は、燃焼分析によって求められる。

【 0 0 1 8 】

ダイヤモンドは、大気圧で、物質中最高の密集密度すなわちグラム原子密度(GAD)を持っている。ダイヤモンドのGADは、0.28グラム原子/ccである。ダイヤモンド状炭素含有網目構造は、約0.20~0.28グラム原子/ccのGADを有する。これに対し、黒鉛は、0.18グラム原子/ccのGADを有する。DLNの高パッキング密度により、液体または気体物質の拡散に対して卓越した耐性がもたらされる。グラム原子密度は、物質の重量と厚みの測定値から計算される。「グラム原子」は、グラム数で表された物質の原子量のことである。

【 0 0 1 9 】

DLNコーティングは、ダイヤモンドと同様な前述の物理的特性に加え、極端な硬度(1000~2000kg/mm²)、高い電気抵抗率(10⁹~10¹³・cm)、小さい摩擦係数(0.1)、および広範囲の波長にわたる光透過性(400から800ナノメートルの範囲で吸光係数0.1未満)など、ダイヤモンドの数多くの望ましい性能特性を有している。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、ダイヤモンドコーティングのいくつかの特性のせいで、多くの用途において、コーティングとしての利益がDLNより劣っている。ダイヤモンドコーティングは、電子顕微鏡法で確認されるように粒状構造を有する。粒界は、被覆粒子の化学的侵食と劣

10

20

30

40

50

化の経路である。非晶質D L Nコーティングは、電子顕微鏡法で確認されるように粒状構造を有しない。

【 0 0 2 1 】

ダイヤモンドとD L Nは吸光特性も異なっている。これは、被覆粒子をその発光特性のために使用する場合に重要となりうる。例えば、ダイヤモンドの光学バンドギャップは5 . 5 6 e Vで紫外領域によく透過するので、青色光領域に固有基本吸収を有しない。他方、炭素と水素とを含むD L Nは、炭素 - 炭素の2重結合による不飽和結合を少量ながら含んでおり、それにより、電磁スペクトルの青色領域の光吸収バンドがもたらされる。しかしながら、ダイヤモンド格子の優れた光透過特性にもかかわらず、ダイヤモンドコーティングの多結晶構造により粒界から光散乱が生じ、それによって被覆粒子の光度が減少する場合がある。驚くべきことに、本発明の発明者らは、電磁スペクトルの青緑領域の一次発光で光を発する粒子に被覆されたときでさえ、D L Nコーティングがすぐれた光透過性を実現することを発見した。また、本発明の発明者らは、炭素および水素の網目構造の可視光線透過は、蒸着プロセス中に非晶質ダイヤモンド状炭素網目構造にシリコンおよび酸素原子を組み込むことによって更に改善できることを発見した。ダイヤモンド薄膜では、添加成分がその結晶格子構造を混乱させるため、前述の改善は不可能である。

10

【 0 0 2 2 】

ダイヤモンド状網目構造を作製する場合、基本となる炭素または炭素と水素との組成物に、種々の添加成分を組み込むことができる。これらの添加成分は、D L Nコーティングが粒子に付与する特性を変更および増強させるために使用できる。例えば、遮断性および表面特性を更に増強させることが好ましいことがある。コーティングの表面エネルギーを減少させることは、コーティングの疎水性を増加させることによって遮断性を増大させると考えられる。また、表面特性を変更することによって、通常は粒子と不適合のマトリックスに粒子を分散させる能力を向上させることができる場合がある。

20

【 0 0 2 3 】

添加成分は、水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンまたは銅のうちの1種類以上を含んでいてもよい。それ以外の添加成分が効果的に作用する場合もある。水素の添加により四方結合の形成が促進させられる。フッ素の添加は、不適合のマトリックスへの分散能力を含むD L Nコーティングの遮断性および表面特性の増強に特に有用である。D L Nコーティングにシリコンと酸素を添加することにより、コーティングの光透過性と熱安定性が向上する傾向がある。窒素を添加して、酸素に対する耐性を増強させ且つ導電性を増大させてもよい。硫黄の添加により、接着性を高めることができる。チタンの添加により、拡散性および遮断性とともに関着性が向上する傾向がある。銅の添加により、接着性と導電性を高めることができる。

30

【 0 0 2 4 】

添加成分は、ダイヤモンド状マトリックスに組み込んでもよいし、原子層の表面に付着させてもよい。ダイヤモンド状マトリックスに添加成分を組み込む場合、添加成分によって密度および/または構造が乱されることがあるが、結果として得られる物質は、コーティングの炭素が少なくとも約30原子%である限り、ダイヤモンドのような特徴(化学的不活性、硬度、遮断性等)を備えた高密度に詰まった網目構造となる。水素は四方結合の形成が促進するので、水素は、ほとんどの添加成分と組み合わせたときに有益な成分として作用する。しかしながら、フッ素と組み合わせるときなど、場合によって水素が有益な成分とならず、添加しないことが好ましいこともある。一般に、いずれか1種類の添加成分の量は約30原子%まで許容される。炭素以外のすべての成分の総濃度が、コーティング全体の約70原子%より大きい場合、コーティング密度に影響が及ぶことがあり、また、ダイヤモンド状網目構造の有益な特性が失われることがある。特殊な効果は、添加成分およびその濃度に依存している。添加成分が表面原子層に付着すると、添加成分は、表面の構造と特性のみを変質させる。ダイヤモンド状網目構造の内部特性は保存される。

40

【 0 0 2 5 】

本発明は、粒子表面の少なくとも一部に付着させられた高密度に詰まったD L Nコーティ

50

ングから恩恵を得るであろう任意の粒子にとって有用である。本発明の方法によってコーティング可能な粒子は、有機および無機物質から成る粒子を含んでいる。粒子は、結晶質、半晶質、または非晶質の物質を含んでいてもよい。粒子は、単一成分または元素のものであってもよく、組成の異なる複数の小粒子から成る凝集物を含んでいてもよい。粒子は、コーティングされていても、コーティングされていなくてもよく、また、導電性であっても、非導電性であってもよい。粒子は、特定の形状に限定されてなく、例えば、繊維状、薄片、球状、立方体、錐体、不規則な形状等、どのような形であってもよい。一般に、粒子の大きさは、プロセスの真空条件のために約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $100\text{ }\mu\text{m}$ の大きさである。約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の大きさでは、真空システム内で粒子を取り扱うのが困難な場合があり、または、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える大きさでは、真空システム内で粒子を攪拌するのが困難である。

10

【0026】

本発明の実施に適した粒子として、導電性および非導電性の両方の粒子が含まれ、また、有機物質（ポリエチレンビーズおよび粉末状の有機染料および顔料）、無機物質（シリコンなど）、および金属組成物（金属硫化物、セレン化物、酸化物、窒化物、炭化物、およびホウ化物など）、および金属（銅、タングステン、アルミニウム等を含む）を含む粒子が含まれる。また、当該粒子は、ニッケル、タングステン等の金属コーティングを有する。

【0027】

粒子に有機および無機コーティングとダイヤモンド膜とを付着させるタイプの方法は存在しているが、この方法はDLNを粒子に付着させるのに適していない。例えば、米国特許第5,439,705号（バッド（Budd））には、蛍光体粒子に酸化物コーティングを付着させる化学蒸着法が記載されている。特開平4-304290号には、連続プロセスでダイヤモンド薄膜を蛍光体粒子表面に付着させるマイクロ波プラズマ法の利用が記載されている。

20

【0028】

DLNの蒸着に必要なプラズマは、酸化物コーティングを化学蒸着（CVD）するための必要条件に含まれない。化学蒸着法はイオン種を形成しないが、高密度に詰まったDLNの蒸着にはイオン種が必要である。また、CVDは、平衡相を生成する平衡プロセスである。しかし、DLNは非平衡プロセスである。

30

【0029】

ダイヤモンド薄膜の蒸着に必要な条件を満たすことによりDLNが蒸着されず、粒子に害を及ぼす場合もある。ダイヤモンド膜を蒸着するプロセスでは、 $1.3 \sim 133\text{ kPa}$ の圧力と $90 \sim 900$ （好ましくは、 $700 \sim 800$ ）の温度を利用する。ダイヤモンドの蒸着に要する高温は、粒子を劣化させることがある。また、ダイヤモンドの蒸着では、結晶構造を形成するために原子状水素の流れを要する。蒸着時のおびただしい原子状水素の流れにより、粒子表面が不動態化する場合がある。また、膜成長面における水素の再結合により大量の熱が発生し、結果的に粒子の熱劣化が生じる場合がある。

【0030】

また、ダイヤモンド薄膜の蒸着に用いられるプロセスは、DLNコーティングの蒸着と実質的に異なっており、DLNコーティングには適さない。ダイヤモンド膜を作るプロセスでは、原子状水素は気相で存在する。ダイヤモンド形成プラズマ中のこの原子状水素は、薄膜として蒸着せず、DLNを食刻する。対照的に、DLN形成プロセスでは、DLN膜自体は水素を含有しているが、気相中には原子状水素が実質的に存在しない。DLN膜内に結合水素が存在することによって四方結合の生成が促進され、DLNの原子密集密度が増大させられる。また、ダイヤモンド反応器の構成では、高密度に詰まったDLNコーティングの蒸着に必要なイオン鞘を形成できない。本発明のDLN蒸着方法で発生するイオン鞘およびイオンボンバードの形成では、ダイヤモンドコーティングの生成または促進は行われない。

40

【0031】

50

本発明の方法では、プラズマ蒸着によって、炭素含有気体と、選択的に添加成分含有気体とから、ダイヤモンド状網目構造（DLN）コーティングを粒子に蒸着させる。蒸着は、（大気圧と比べて）減圧時に制御環境で発生する。炭素含有気体に電界を与えることにより、炭素を多量に含むプラズマが反応チャンバ内に生成される。被覆対象の粒子を反応器内の入れ物すなわち容器に入れ、プラズマの近傍にあるときに攪拌する。プラズマ内の化学種は、粒子表面で反応して共有結合を生じ、結果として粒子の表面上にDLNをもたらす。平行板反応器が使用される。この種の反応器では、エネルギーをプラズマに容量結合させる。さらに高周波電源を利用して電極のまわりにイオン鞘を生じさせる。イオン鞘は、主プラズマ領域より電子密度が低い。これにより、イオン鞘のグローは主プラズマ領域より少ない。これにより、蒸着プロセス中に粒子がイオン鞘内に保持されるときに、粒子上に更に高密度に詰まったDLNコーティングをもっと速く蒸着させるイオンボンバードを生じさせる。

10

【0032】

本発明のプロセスの間に複数の粒子がコーティングされる。「複数」とは1つ以上の粒子のことを言い、一般に当該プロセスの間に少なくとも数千個の粒子が同時にコーティングされる。コーティングされる数量は、望ましい攪拌手段ならびに反応チャンバの大きさおよび構成によって異なる。

【0033】

粒子は、DLN蒸着を生じる状態を維持できる排気可能なチャンバ内の入れ物すなわち容器内に収容されている。すなわち、チャンバは、特に、圧力、種々の不活性および活性ガスの流れ、動力電極に供給される電圧、イオン鞘の両端の電場強度、プラズマ含有反応種の形成、イオン本バードメントの強さ、粒子攪拌手段および反応種からのダイヤモンド状網目構造を粒子表面に蒸着する速度環境の制御を可能にする環境を提供する。

20

【0034】

プラズマからの反応種に粒子表面全体をさらすために、反応チャンバの中にあるとき、粒子は攪拌されている。粒子は、DLNの蒸着中に一定の運動状態にあることが好ましい。粒子を攪拌するための有用な方法として、粒子を収容している容器の振り混ぜ、振動、または回転、粒子の攪拌、流動層の粒子の浮遊などがある。粒子の攪拌には、いろいろな磁場も利用できる。

【0035】

粒子を攪拌するのに適した容器は、気体を通過して粒子を攪拌させることができる水晶またはガラスフリットといった適切な多孔質材料が取り付けられている振動トレイまたは反応チャンバなどである。コーティングの蒸着中に1種類以上の攪拌方法を利用することも可能である。重要なことは、実質的に各粒子の表面全体が、プラズマからの被覆用フラックスにさらされること、および、粒子と、遊離基およびイオンの混合物を含む反応種とが十分に混合されることである。本発明を実施する場合の好適な粒子攪拌方法として、振動トレイ、流動層、および噴流層などがある。

30

【0036】

場合により、粒子を収容する容器は、流動層装置や噴流層装置などに合った排気可能なチャンバである。従って、そのような容器は、反応器チャンバまたは反応チャンバと呼ばれることもある。蒸着プロセスの前に、チャンバを排気して空気および不純物を除去する。圧力を変化させ、且つ/または粒子の流動化を助けるために、チャンバに不活性ガス（アルゴンなど）を入れてもよい。

40

【0037】

流動層では、気体（例えば、アルゴンなどの不活性ガス、および/または、反応ガス）が複数の粒子の間を通過して、粒子を攪拌して、粒子の側面全体をプラズマにさらさせる。流動層を通る気体により、一般に粒子の大部分が、電極を包囲するイオン鞘から主プラズマ領域に吹き上がる。噴流層は、流動層の一種である。噴流層は、標準的な流動層よりも遅いガス速度で生成される。これにより、粒子は、実質的に良好に混合しながらイオン鞘内に残ることができる。噴流層内でガスポケットが形成されて表面まで上昇すると、沸騰

50

開始直後の液体と同様に、噴流の攪拌と流動が時おり発生する。これは、完全沸騰時の流体と同様に、安定状態で流動層に発生する連続的な攪拌および流動と対照的である。

【0038】

粒子をチャンバに入れてチャンバを排気した後、チャンバに、炭素と（通常は）水素、好ましくは炭化水素含有気体を含む物質入れ且つ添加成分を成膜できる物質を選択的に入れて、電場を与えると、ダイヤモンド状網目構造を成膜するプラズマが形成される。DLN蒸着の圧力および温度下で（一般に、 $0.13 \sim 133 \text{ Pa}$ （ここで記載の圧力はいずれもゲージ圧）および50 未満）、炭素含有物質および任意の添加成分から得られる物質は蒸気状になる。

【0039】

プラズマは、電子、イオン、中性分子、遊離基、および他の励起状態の原子および分子などの反応種を含む、部分的に電離した気体または液体の物体状態のことを言う。プラズマを含む反応種が、種々の励起状態から、より低い状態または接地状態まで弱まると、可視光などの放射線がプラズマから放出される。そのため、プラズマは、反応チャンバ内で色の着いた雲のように見える。

【0040】

炭素と水素をダイヤモンド状網目構造に蒸着させる場合、アセチレン、メタン、ブタジエン、ベンゼン、メチルシクロペンタジエン、ペンタジエン、スチレン、ナフタリン、およびアズレンなどの炭化水素が特に好適である。これら炭化水素の混合物を使用してもよい。任意の添加成分を含む気体を反応チャンバに導入することもできる。DLNを効率的に蒸着するためには、イオン化ポテンシャルの低い（すなわち、 10 eV 以下）気体を使用することが好ましい。

【0041】

水素、窒素、酸素、フッ素、シリコン、硫黄、チタンおよび銅のうちの1種類以上を含む任意の添加DLN成分は、蒸着プロセスのときに、蒸気の形で反応チャンバに導入される。一般に、DLNのための添加成分源が固体または液体の場合であっても、被覆用チャンバの減圧によって添加成分源が揮発させられる。あるいは、添加成分を不活性ガス流に同伴させることもできる。添加成分は、炭素または炭化水素含有ガスがプラズマ状態を維持している間にチャンバに加えてもよいし、および/または、炭素または炭化水素ガス流が停止した後でチャンバに加えてもよい。

【0042】

水素源は、炭化水素ガスや分子水素（ H_2 ）などである。フッ素源は、四フッ化炭素（ CF_4 ）、六フッ化硫黄（ SF_6 ）、ペルフルオロブタン（ C_4F_{10} ）、 C_2F_6 、 C_3F_8 、および C_4F_{10} などである。シリコン源は、 SiH_4 や Si_2H_6 などのシランおよびヘキサメチルジシロキサン などである。酸素源は、酸素ガス（ O_2 ）、過酸化水素（ H_2O_2 ）、水（ H_2O ）、およびオゾン（ O_3 ）などである。窒素源は、窒素ガス（ N_2 ）、アンモニア（ NH_3 ）、およびヒドラジン（ N_2H_6 ）などである。硫黄源は、六フッ化物（ SF_6 ）、二酸化硫黄（ SO_2 ）、および硫化水素（ H_2S ）などである。銅源は、アセチルアセトナト銅などである。チタン源は、四塩化チタン等のハロゲン化チタンなどである。

【0043】

当業者は、平面基板にDLNをプラズマ蒸着するための種々の反応器構成を明確に理解する。しかしながら、高密度に詰まったDLNコーティングの蒸着を実現するためには、RF電力平行板が容量結合されているプラズマ反応器が必要である。この種のシステムは電極のまわりにイオン鞘を生じる。イオン鞘を生成するためにはRF電力を使用しなくてはならぬ。イオン鞘は、結果として高密度に詰まったDLNコーティングを生成するために必要なイオンボンバードを実施するのに必要である。DLN蒸着はイオンボンバード無しでも実現できるが、高密度に詰まったDLNコーティングを生成するためにはイオンボンバードが必要である。イオン鞘形成の説明は、ブライアン・チャップマン（Brian Chapman）著「グロー放電プロセス（Glow Discharge Processes）」153（John Wiley & Sons, New York 19

10

20

30

40

50

80)に記載されている。

【0044】

平行板反応器では、反応チャンバの中に2つの電極がある。一方の電極に電力が供給され、もう一方は接地されている。これらの電極は、同じサイズであってもよいし、違うサイズであってもよい。電極のサイズが異なる場合、(接地電極、電力電極と無関係に)小さい電極の方が大きなイオン鞘を持つことになる。この種の構成を、「非対象型」平行板反応器と呼ぶ。非対象型の構成では、小さい電極を包囲するイオン鞘の両側の方が高い電圧電位を生じる。イオン鞘内で生じるイオンボンバード効果の恩恵を得るためには、粒子がイオン鞘内に位置することが好ましいので、本発明では、電極の一方に大きなイオン鞘が形成されることが好ましい。電極表面積比は、好ましくは2:1~4:1、更に好ましくは3:1~4:1である。表面比が大きくなるほど小さい方の電極のイオン鞘が大きくなるが、面積比が4:1を超えると、僅かながら別の恩恵がもたらされる。反応チャンバ自体が電極として作用できるようになる。本発明の好適な構成は、接地された反応チャンバ内に電力電極を有し、チャンバは、電力電極の2~3倍の表面積を備えている。この構成を、例えば、図1および2に示す。反応チャンバは一般に円筒状であるが、どのような形状であってもよい。

10

【0045】

RF生成プラズマ中で、エネルギーは電子を介してプラズマに結合する。プラズマは、電極間の電荷キャリアとして作用する。プラズマが反応チャンバ全体を満たし、色の着いた雲のように見える。イオン鞘は、電極の一方または両方の周囲の暗部として認められる。RFエネルギーを利用する平行板反応器では、適用される周波数は、0.001~100MHz、好ましくは13.56MHzまたはその自然倍数であるべきである。RF電力により、チャンバ内の気体(1種類または数種類)からプラズマが形成される。RF電源は、電源のインピーダンスと送電線およびプラズマ荷重のインピーダンス(RF電力を効果的に結合するために通常は約50)とを一致させるように作用するネットワーク経路で電力電極に接続されている13.56MHzの発振器などのRF発生器であってもよい。以後、これを整合ネットワークと呼ぶ。

20

【0046】

電極のまわりのイオン鞘により、プラズマに対する電極の負の自己バイアスが生じる。非対象型の構成の場合、大きな方の電極の負の自己バイアス電圧は無視できるほど小さいが、小さい方の電極の負のバイアス電圧は一般に100~2000Vである。RF電源の許容周波数範囲は、小さい方の電極に大きな負の直流(DC)自己バイアスが生成される程度に高くてもよいが、DLNコーティングに役立たない定常波がプラズマ中に生じるほど高くてはならない。

30

【0047】

平面基板へのDLN蒸着と粒子へのDLN蒸着との機械的な違いのため、以下に説明されるように、容量結合型平行板反応器法が粒子に作用するとは考えられていなかった。驚くべきことに、本願明細書の発明者等は、粒子に対して優れた蒸着結果を出せる方法を発見した。

【0048】

平面基板の場合、接地電極よりも小さく作製されている電力電極と直接接触状態に基板を配置することによって、平行板反応器内で高密度のダイヤモンド状炭素薄膜の蒸着が達成される。また、これによって、電力電極と基板の間の容量結合のより基板が電極として作用することが可能になる。これは、その内容全体を本願明細書に引用したものとする、エム・エム・デビッド(M. M. David)等著「ダイヤモンド状炭素膜のプラズマ蒸着とエッチング(Plasma Deposition and Etching of Diamond-Like Carbon Films)」AICHE Journal, vol. 37, No. 3, p. 367(1991)に説明されている。基板を電力電極から遠ざけると、結果として得られるコーティングが高密度でなく、また、蒸着に長時間かかることが観察されている。基板が電力電極から遠ざかると、基板が容量結合効果領

40

50

域の外に出て、電極として作用する能力を失うと考えられている。例えば、その非平面形状、その緩く詰まった構成、および生成して消滅する流動層内の間隙といった流動層の粒子の性質から、粒子層では、電力電極と複数の粒子の間に容量結合が発生しえないという予想が生まれた。そして、電力電極と粒子との間の電氣的連続性は失われると考えられた。

【 0 0 4 9 】

しかしながら、驚くべきことに、平行板容量結合システムの利点は、粒子が小さい方の電力電極に位置しているときに流動粒子層と組み合わせて利用したときに認識された。個々の粒子は電極供給電極と常時接触状態になかったのに高速の蒸着が行われた。電力供給電源の電荷が粒子に縦続接続し、それによって電極から複数粒子中の個々の粒子に電荷が与えられたと考えられる。このように、複数の粒子は、電極と直接接触状態にないものでも、粒子に隣接する電極と同様な電荷を有する電極として作用する。

10

【 0 0 5 0 】

また、発明者等は、当該プロセスが、絶縁性の粒子および導電性の粒子の両方に作用することを発見した。当該プロセスは、導電性の平面基板の場合に生じる問題に基づき、導電性粒子に作用するとは考えられていなかった。導電性の平面基板を、イオン鞘から出ないように電力電極から遠ざけると、一般に、基板と電極の間に電弧が発生する。しかし、導電性粒子のコーティングの際にアーク放電は観察されなかった。

【 0 0 5 1 】

電力電極から粒子に付与される電荷およびイオン鞘内のイオンボンバードの組み合わせ効果は、高密度に詰まったDLNコーティングの生成を助ける。イオン鞘内の電場は、主プラズマ領域からの正帯電イオンと遊離基を加速して、正帯電イオンと遊離基がイオン鞘を移動するときにエネルギーを獲得させる。これらのイオンは、イオン鞘内にある負に帯電した粒子に引き付けられて当該粒子に衝撃を与える。イオンボンバードにより、粒子に蒸着させられる炭素および任意の添加成分が高密度化して、粒子上に高密度に詰まったダイヤモンド状コーティングが形成される。また、これにより蒸着速度も速くなる。

20

【 0 0 5 2 】

イオン鞘内で起きるイオンボンバードによってDLNコーティングの蒸着速度および高密度化が最大となるので、粒子を実質的にイオン鞘内に保持し且つイオンボンバードを増加させるように反応チャンバの状態を調整することによって蒸着プロセスが最適化される。イオン鞘の深さは約1mm（または、それ未満）～50mmであり、その深さは、使用されるガスの種類の濃度、加えられる圧力、電極の相対サイズによって異なる。例えば、減圧することにより、別の大きさの電極を備えているように、イオン鞘のサイズが大きくなる。また、安定状態の流動層ではなく、噴流層や振動トレイを使用することにより、攪拌粒子の容積が最小となり、粒子は実質的にイオン鞘内に保持される。また、イオン鞘両端の電圧を増加するとイオンボンバードが増加する。

30

【 0 0 5 3 】

DLNの蒸着は、一般に、圧力、電力、ガス濃度、ガスの種類、電極の相対的なサイズなどの条件によって、1～100nm/秒の速度で生じる。一般に、蒸着速度は、電力、圧力、およびガス濃度の増加に伴って増加して上限に近づく。イオン鞘内に粒子を保持することによって、粒子の目視によって分かる連続コーティングが30秒以内に得られたが、コーティングプロセス中にイオン鞘無いに保持されていなかった粒子に同じ厚さのコーティングが形成されるのに数時間を要する。

40

【 0 0 5 4 】

本発明のDLNコーティング粒子を作製する好適な方法の詳細を図に示す。図1は、粒子にDLNコーティングする方法および装置を示している。コーティングシステム1は、RFによって電力供給される平面電極と、表面積が電力電極よりも大きい接地された反応チャンバとを含む、DLNプラズマ蒸着中に粒子を攪拌するために、アルミニウム製の振動トレイに粒子を入れる。このトレイは、電力電極として作用する。RF生成プラズマの容量結合により、電力電極のまわりにイオン鞘が形成される。イオン鞘全体に大きな電場が

50

できる。電場の存在により、D L Nコーティングを著しく高密度化する大量のボンバードが発生する。

【 0 0 5 5 】

電極 4 として利用されるアルミニウムトレイ上に複数の粒子 6 を置く。この電極には、例えば、ステンレス鋼、銅、黒鉛、ニッケル、黄銅等といった他の適切な導電性材料を使用してもよい。作製しやすさ、スパッタリング発生量の低さ、およびコストの低さにより、好適な電極材料はアルミニウムである。空圧式バイブレータ、超音波バイブレータ、またはイリノイ州シカゴのマックマスター・カーサプライ社 (M c M a s t e r - C a r r S u p p l y C o .) から市販されている、例えば部品番号 No . 5 8 0 2 K 1 1 (不図示) などの電気機械式バイブレータによって電極 4 を振動させる。電力電極 4 は、接地電極として作用する排気可能なアルミニウムチャンバ 2 の中に置く。

10

【 0 0 5 6 】

チャンバ 2 は、排気流を生成するペンシルバニア州エクスポートのレイボールドハレウス社 (L e y b o l d H a r e u s) 製モデル No . D - 6 0 などの機械的真空ポンプ 1 6 によってサポートされているペンシルバニア州エクスポートのレイボールドハレウス社 (L e y b o l d H a r e u s) から入手できるモデル No . W S U 5 0 1 タイプのポンプである、ルーツブロワー 1 5 に直列接続されている 2 つの真空ポンプによってポンプ排気される。アルミニウムの好適なチャンバ材料であるが、これは、アルミニウムはスパッタリング発生量が低いからであり、スパッタリング発生量が低いことは、チャンバ表面に起因する D L Nコーティングの汚染がほとんど発生しないことを意味する。しかしながら、黒鉛またはステンレス鋼などの他の適切材料を使用してもよい。仕切り弁 1 4 は、大気または適切なスクラバ (不図示) に対してチャンバ 2 の気体を逃しながら、ポンプからチャンバ 2 を遮断するために使用される。

20

【 0 0 5 7 】

所望のプロセスガスを、その個々の貯蔵タンク (炭素含有ガス用の 2 0 および添加ガス用の 2 2) から、ステンレス鋼の送込管 2 5 を介して、真空チャンバ 2 に供給する。空圧式遮断弁 2 3 がガス流を調節する。ガス流量は質量流調整器 2 1 によって一定に保たれる。ガス 8 の流れは、直径約 7 5 0 μ m の孔が 1 c m² 当たり約 2 ~ 4 個ある (シャワーヘッドとしても知られている) 多孔質のアルミニウム板 1 0 によって、チャンバ 2 全体に均一に分散させられる。シャワーヘッドは、他の材料、すなわち銅またはステンレス鋼などの一般に機械加工に適した材料から構成することもできる。

30

【 0 0 5 8 】

電極 4 として機能するアルミニウムトレイに粒子を載せると同時に、チャンバ 2 を閉じて、ベース圧力 0 . 6 5 P a 以下になるまで排気した。チャンバの真空引きは、D L Nを汚染するかもしれない酸素または他の化学種を除去するのに役立つ。所望のガス (例えば、炭化水素含有ガス) を、反応器の大きさと反応器内の粒子の量に応じた所望の流量で、チャンバ 2 に導入する。前述の流量は、プラズマ蒸着を実施するに適切な圧力、通常は 0 . 1 3 P a ~ 1 3 0 P a 、を確立するに十分なものでなくてはならない。内径約 5 5 c m 、高さ約 2 0 c m の反応器の場合、流量は、一般に 5 0 ~ 5 0 0 c m³ / 分 (s c c m) である。

40

【 0 0 5 9 】

ガス流が安定した時点で、電源 1 1 を導通状態にすることによってチャンバ内にプラズマを発生させる。プラズマは、電源 1 1 (周波数 0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 M H z で作用する R F 発生器) によって生成され且つ維持される。有効な電力結合 (すなわち、反射電力が放射電力のごく小部分である電力結合) を得るために、ニュージャージー州クレッソンのアール・エフ・パワープロダクツ社 (R F P o w e r P r o d u c t s) から Model # A M N 3 0 0 0 として市販されている、2 つの可変コンデンサとインダクタとを有する整合ネットワーク 1 2 によって、プラズマ荷重のインピーダンスと電源 1 1 のインピーダンスとを一致させる。そのようなネットワークの説明は、ブライアン・チャップマン (B r i a n C h a p m a n) 著「グロー放電プロセス (G l o w D i s c h a r g e

50

Processes) 153 (John Wiley & Sons, New York 1980)に記載されている。チャンバ2全体がプラズマ領域5となる。プラズマ領域は、主プラズマ領域とイオン鞘とから成る2つのエリアを有する。イオン鞘(不図示)は、電力電極4を包囲する、高い電場領域である。電力電極トレイには空圧式パイプレータが取り付けられていて、粒子を攪拌するためにプラズマ処理中は稼働させられている。

【0060】

プラズマは、粒子に所望の厚さのダイヤモンド状網目構造が蒸着する十分な時間にわたってプラズマを維持される。そのような蒸着時間は、一般に、約10分～約10時間である。他の添加成分が求められる場合は、貯蔵タンク20、質量流調整器21、および空圧式遮断弁23の組み合わせと同様な別のガス注入システムを送込管25に接続できる。

【0061】

図2に、本発明のDLNコーティング粒子を作製するのに適切な別の方法と装置を示す。コーティングシステム30は、RFによって電力供給される平面電極と、第2の電極として作用する接地された反応チャンバとを含んでいる。RF生成プラズマの容量結合により、大きな電場を有するイオン鞘が(電力電極のまわりに)形成される。粒子の攪拌は、電力電極の上に位置する粒子層を通るガス流によって維持される噴流層によって行われる。すなわち、コーティングプロセスのあいだ、大部分の粒子は電力電極近傍のイオン鞘内にあり、粒子の一部は主プラズマ領域内に浮遊している。接地電極(すなわち、チャンバ)領域と電力電極領域との表面積の比は、約4:1である。粒子35はガラスフリット38上に置かれており、ガラスフリット38の下にガスが侵入することの結果として生じる噴流層によって攪拌される。噴流層は、小さなガス流量を利用する流動化方法である。ガスポケットが形成されて表面まで上昇すると、粒子が上方向に噴出する。粒子の主集合体は、静止中の粒子層の体積よりも大きく、且つ安定状態の通常流動層の体積よりも小さい容積を占めている。排気可能なアルミニウムチャンバ32の上側には、直列結合された2つの真空ポンプに接続されたアルミニウム板33が取り付けられている。アルミニウムは好適な製造材料であるが、導電性で、好ましくは磁化不可能な、任意の適切な材料を使用できる。空圧式遮断弁45は、大気または適切なスクラバ(不図示)にチャンバ32の気体を逃しながら、ポンプからチャンバ32を遮断するために使用される。所望のプロセスガスを、その個々の貯蔵タンク(水素ガス用の40および不活性すなわち添加ガス用の42)から、ステンレス鋼の送込管44を介して、真空チャンバ32の中のフリット38の下に供給する。空圧式遮断弁47がガス流を調節する。ガス流量は質量流調整器46によって一定に保たれる。チャンバ32の底部には、板電極34を支える絶縁板36が取り付けられている。絶縁板36は、例えばポリエーテルイミド(ULTEMTM)といったプラスチックなどの絶縁材料を含んでいる。プラズマ(プラズマ領域37内の)は、電極34に電力を与え且つチャンバ32に接地されている電源41(周波数12.56MHzで作動するRF発生器)によって生成および維持される。粒子上のDLN高密度化は、電力電極34の周りに形成されるイオン鞘(不図示)の中で起きる。プラズマ加重のインピーダンスは、整合ネットワーク43によって電源41に一致させられる。粒子は、蒸着プロセスの間、ずっと攪拌されている。プラズマは、所望厚さのダイヤモンド状網目構造が粒子上に蒸着できる十分な時間にわたって維持される。一般に、そのような蒸着時間は、約10分～約10時間である。

【0062】

高密度に詰まったダイヤモンド状網目構造は、極端な硬度(1000～2000kg/mm²)、化学的不活性、優れた遮断性、耐食性、小さい摩擦、生体適合性(例えば、血栓形成に対する抵抗性)、低い表面エネルギー、光透過性、および電気抵抗など、ダイヤモンドの優れた化学的および機械的特性により多大な技術的可能性を備えている。前述のダイヤモンド状網目構造が粒子の表面に蒸着したときに、これらの特性が粒子に付与される。したがって、DLNコーティング粒子は、研磨材、被包性の色素および顔料、クロマトグラフ保持体、蛍光体、熱伝導性素子、不活性充填剤等として有用である。

【 0 0 6 3 】

実施例

以下の実施例によって本発明を説明できる。

【 0 0 6 4 】

試験法

当該実施例では、作製した D L N を評価して特性を決定するために以下の試験法を利用した。

【 0 0 6 5 】

疎水性

粒子を水中に懸濁させることによって D L N コーティング粒子の疎水性の性質を観察した。D L N コーティング粒子は濡れなかったが、浮遊したり、凝集した粒子の塊りとなった。対照的に、コーティングされていない酸化被覆（のみ）の粒子は、濡れて水中に分散した。

10

【 0 0 6 6 】

表面の濡れ張力（wetting tension）は、当該表面の疎水性に関連している。これは、水の表面張力を利用することによって、更に詳細には、表面と接触状態にある水滴が作る角度を測定することによって、測定できる。この測定は、1個のコーティング粒子について実施することが困難であるので、平面基板にコーティングされた D L N を利用して、接触角の測定値を得た。主として炭素と水素から構成されている D L N を、（粒子に関して説明したのと同様なプロセス条件下で発明者等によってコーティングされたシリコンウェーハ上に蒸着させ、コーティングウェーハ上の水の接触角を測定したところ、約 70° ~ 80° であった。これは、D L N の濡れ張力が高く、従って、D L N の疎水性が高いことを示す。

20

【 0 0 6 7 】

化学的浸食に対する耐性

少量の（数グラム）の D L C 被覆粒子を 1 . 0 N 硝酸銀水溶液中に分散させることによって、コーティングされた無機蛍光粒子の耐薬品性を調べた。硝酸銀粒子が、その通常の黄白色から灰色がかった黒色に黒ずむまでに要した時間により、相対耐性を求めた。D L C コーティング粒子は、黒ずむまでに約 5 ~ 10 時間かかったが、コーティングされていない粒子は、暗くなるまでに僅か 5 分しかかからなかった。

30

【 0 0 6 8 】

コーティング特性

走査型電子顕微鏡下で粒子を調べたところ、D L C コーティングが非晶質で粒状構造を有しないことが判明した。同様のコーティングプロセスに供したシリコンウェーハに対して実施されたモース硬さ試験に基づいてコーティングの硬度を推定した。シリコンウェーハの硬度は、10 ステップのモース尺度で 7 ~ 8 であった。

【 0 0 6 9 】

実施例 1

この実施例は、容量結合された非対称な平行板プラズマ反応器内の振動トレイ上に、酸化被覆を施した蛍光粒子を置いた場合の、粒子表面に対する D L N の作製を示す。

40

【 0 0 7 0 】

D L N の蒸着のために、市販の平行板容量結合型のプラズマ反応器（フロリダ州セントピーターズバーグのプラズマサーム社（Plasma Therm）から Model 2480 として市販されている）を改造して使用した。この反応器は、電力電極が、粒子を収容するアルミニウムトレイ 4 とトレイ下側にあるアルミニウムプレートとの両方を有し、且つ電源に取り付けられている点を除き、実質的に図 1 に記載されている通りの、電力電極を収容する接地チャンバ電極を備えている。アルミニウムの導電性により、トレイは電極部として作用した。酸化被覆した蛍光粒子（アリゾナ州チャンドラのデュレル社（Durel Corporation）から、SiO₂:TiO₂ のコーティング厚 3000 ナ、粒径 25 ~ 30 μm の Type 729 として入手）約 50 グラムを、プラズマ反応器の電

50

力電極上に置いた $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の振動用アルミニウムトレイに入れた。反応器を圧力 0.65 Pa 未満に排気して、温度 20°C に設定した。チャンバ内に、流量 100 sccm ($\text{cm}^3/\text{分}$)、圧力 3.51 Pa でブタジエンガスを導入した。次に、DC 自己バイアス電圧 600 V の 1.3 kW の RF 電力を反応器に与えて、プラズマを形成させた。プラズマが反応器を満たし、アルミニウムトレイの周りにイオン鞘が形成された。プラズマ中のイオンが粒子に向かって加速し、粒子をボンバートした。蒸着中、温度は約 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ に上昇した。約 17 分にわたって電力を与えた。同様の方法を利用して本願発明者等が蒸着を行った平面基板の場合の蒸着速度データに基づき、DLN コーティングの厚さは約 $10 \sim 20\text{ nm}$ であると算定した。平面状材料の縦断面高さを測定するプロフィロメータを利用してステップ的に高さ測定することによって、平面基板上の蒸着を確認した。

10

【0071】

この方法によって作製された DLN コーティング粒子は、実質的に酸化被覆粒子よりも疎水性が高く、化学的浸食に対して高い耐性を示した。

【0072】

実施例 2

この実施例は、炭素とフッ素を含む高密度に詰まった網目構造の作製を示す。使用した反応器システムは、実質的に図 2 に記載されている容量結合型非対称平行板プラズマ反応器であった。電力供給される平面電極の上に直接に配置された水晶フリットの上に粒子を置いた。反応器は電力電極として作用した。粒子を攪拌するために噴流層の機構を利用した。

20

【0073】

反応器は、ポンプポートを有するアルミニウム板で上部が閉じられている、内径 15.2 cm 、高さ 15.2 cm のアルミ管から構成した。このアルミニウム管の底部の上に、電極とガラスフリットとプラスチック製絶縁板との組立体を置いた。電極を、整合ネットワーク経由で RF 電源に接続した。

【0074】

蛍光粒子 (400 グラム、デュレル社 (Durel Corporation) から、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ のコーティング厚 300 nm 、粒径 $25 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の Type 729 として入手) を、フリットの上に載せた。システムを、ベース圧力 0.0013 kPa 未満になるまでポンプ排気した。ニードル弁によってガラスフリットの下の入口からペルフルオロブタン (C_4F_{10}) を導入し、機械的ポンプ (レイボールド社 (Leibold) の Model No. D60) でポンプ排気するチャンバの下流の圧力が 0.01664 kPa になるようにした。 200 ワットの電力でプラズマを発生させて維持した。この実施例では、炭化水素ガスを使用しなかった。 30 分間にわたって蒸着を実施し、極めて高い疎水性と撥水性を示す DLN コーティング蛍光粒子を得た。

30

【0075】

実施例 3

この実施例は、最初にアルゴンプラズマで研磨粒子をクリーニングした場合の、研磨粒子に対する炭素、水素、およびシリコンを含む高密度に詰まったダイヤモンド状網目構造 ($\text{a-C}:\text{Si}:\text{H}$) の作製を示す。使用した反応器システムは、実質的に図 2 に記載されている平行板プラズマ反応器であった。平行板プラズマ反応器内の電力供給される平面電極の上に直接に配置された水晶フリットの上に粒子を置いた。反応器は、接地電極として作用した。粒子を攪拌するために噴流層の機構を利用した。

40

【0076】

反応器は、ポンプポートを有するアルミニウム板で上部が閉じられている、内径 15.2 cm 、高さ 15.2 cm のアルミ管から構成した。このアルミニウム管の底部の上に、電極とガラスフリットとプラスチック製絶縁板との組立体を置いた。電極を、整合ネットワーク経由で RF 電源に接続した。

【0077】

50

フリットの上に、400グラムの炭化ケイ素研磨グリット（サイズ80の米国タイラメッシュ）を置いた。システムを、ベース圧力0.0013kPaになるまでポンプ排気した。DLNコーティングの蒸着前に、アルゴンプラズマを生成することによって研磨粒子を事前クリーニングし、DLNコーティングが確実に付着するように粒子表面を処理した。アルゴンガス流を475sccmに維持した状態で、チャンバの圧力は約6.75Paであった。また、初期温度は20であった。電力を与え、プラズマを発生させた。電力は、持続レベル100ワットまで上げた。アルゴンによる事前クリーニングは、約10分間続けた。

【0078】

アルゴンによるクリーニングの直後に、テトラメチルシラン蒸気を流量50sccmで導入し、印加電力100ワットでプラズマを維持した。この蒸着プロセスを3時間にわたって実施した。DLNコーティングされた炭化ケイ素粒子は、均一なコーティングの光干渉作用により、一様に青く見えた。コーティングが均一でなければ、複数の色が見えたはずである。こうして得られた研磨グリットは、水に浮遊する能力によって示される極めて高い疎水性を示した。コーティングされていない粒子は、水にいったときにすぐに沈んだ。

【0079】

実施例4

この実施例は、平行板プラズマ反応器内の平面電極上に直接置かれた水晶フリットの上に、酸化被覆を施した蛍光粒子を置いた場合の、粒子表面に対するDLNの作製を示す。粒子を攪拌するために噴流層の機構を利用した。

【0080】

DLNを蒸着するために、実質的に図2に記載されている平行板プラズマ反応器を使った。反応器は、ポンプポートを有するアルミニウム板上部が閉じられている、内径15.2cm、高さ15.2cmのアルミ管から構成した。このアルミニウム管の底部の上に、電極とガラスフリットとプラスチック製絶縁板との組立体を置いた。電極を、整合ネットワーク経由でRF電源に接続した。蛍光粒子（400グラム、タイプ729）をフリットの上に置いた。システムを、ベース圧力0.91Paになるまでポンプ排気した。ガラスフリットの下からの入口からアセチレンガスを導入して、一定流量215sccmに維持した。このとき、チャンバの圧力は約32.5Pa、初期温度は20であった。プラズマを発生させ、150ワットの維持レベルまで上げた。約10分間にわたってDLN蒸着を実施した。このプロセスにより、コーティングの厚さに伴って強度を増す粒子の黄色強度から20~100nmと推定されるDLNコーティング圧を得た。こうして得られた蛍光粒子は、実施例1に記載の方法で作成された粒子と同様な特性を示した。

【0081】

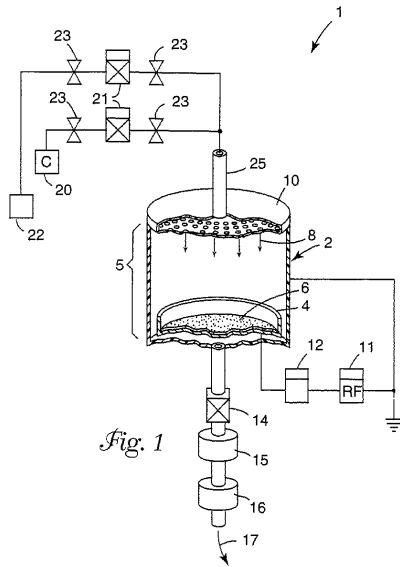
本発明の他の実施形態は添付クレームの範囲内にある。

【図面の簡単な説明】

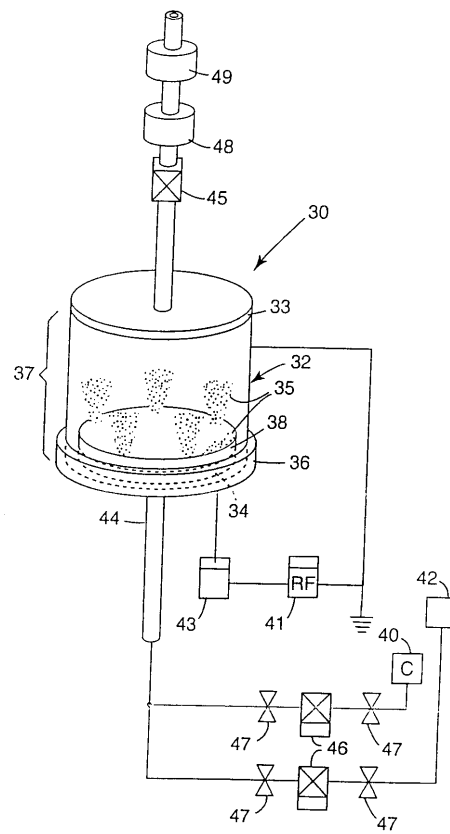
【図1】 本発明のコーティング方法および装置の実施形態の説明図である。

【図2】 本発明のコーティング方法および装置の第2の実施形態の説明図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 モーグズ・エム・デイビッド

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 4 0 9 5 3 (J P , A)

特開平 0 9 - 0 8 7 8 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C16/00-16/56