

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5159960号
(P5159960)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 1 O 1 Z

請求項の数 12 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-544731 (P2011-544731)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成23年6月6日(2011.6.6)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2011/062923</p> <p>(87) 国際公開番号 W02012/168993</p> <p>(87) 国際公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)</p> <p>審査請求日 平成24年9月19日(2012.9.19)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000192567 神港精機株式会社 兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号</p> <p>(73) 特許権者 501411617 大前 伸夫 兵庫県伊丹市春日丘3丁目47</p> <p>(74) 代理人 100090310 弁理士 木村 正俊</p> <p>(72) 発明者 寺山 暢之 兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号 神港精機株式会社内</p> <p>(72) 発明者 大前 伸夫 兵庫県伊丹市春日丘3-47</p> <p>審査官 壺内 信吾</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オニオンライクカーボンの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

材料ガスとして炭化水素系ガスを用いたプラズマCVD法によってDLC粉末を作製するDLC粉末作製過程と、

上記DLC粉末作成過程において作製された上記DLC粉末を真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することによって該DLC粉末をオニオンライクカーボンに変換する変換過程と、

を具備する、オニオンライクカーボンの作製方法。

【請求項2】

上記炭化水素系ガスはアセチレンガスである、
請求項1に記載のオニオンライクカーボンの作製方法。

【請求項3】

上記DLC粉末作製過程は、

基準電位に接続された真空槽と該真空槽内に設置された開口形状の容器とを一对の電極として該真空槽と該容器とに交流の放電用電力を供給することによって該容器内を含む該真空槽内にプラズマを発生させるプラズマ発生過程と、

上記真空槽内に上記炭化水素系ガスを導入するガス導入過程と、

上記容器内の温度が300よりも高くないように該容器内の温度を制御する温度制御過程と、

を含む、

請求項 1 または 2 に記載のオニオンライクカーボンの作製方法。

【請求項 4】

上記ガス導入過程において上記真空槽と絶縁された状態にあるガス導入管を介して上記炭化水素系ガスを該真空槽内に導入すると共に該ガス導入管の該真空槽内への該炭化水素系ガスの噴出口を上記容器の開口部の近傍に位置させ、

上記 D L C 粉末作製過程は上記ガス導入管に対して上記基準電位を基準とする正電位の直流電力を供給する直流電力供給過程をさらに含む、
請求項 3 に記載のオニオンライクカーボンの作製方法。

【請求項 5】

上記 D L C 粉末作製過程は上記容器内に上記プラズマを閉じ込めるための磁場を上記真空槽内に形成する磁場形成過程をさらに含む、

請求項 3 または 4 に記載のオニオンライクカーボンの作成方法。

【請求項 6】

上記変換過程は、

上記真空槽内を上記真空または上記不活性ガス雰囲気とする変換環境形成過程と、

上記真空または上記不活性ガス雰囲気とされた上記真空槽内において上記 D L C 粉末を 700 ~ 2000 で加熱する加熱過程と、

を含む、

請求項 3 ないし 5 のいずれかに記載のオニオンライクカーボンの作製方法。

【請求項 7】

材料ガスとして炭化水素系ガスを用いたプラズマ C V D 法によって D L C 粉末を作製する D L C 粉末作製手段と、

上記 D L C 粉末作製手段によって作製された上記 D L C 粉末を真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することによって該 D L C 粉末をオニオンライクカーボンに変換する変換手段と、

を具備する、オニオンライクカーボンの作製装置。

【請求項 8】

上記炭化水素系ガスはアセチレンガスである、

請求項 7 に記載のオニオンライクカーボンの作製装置。

【請求項 9】

基準電位に接続された真空槽と、

上記真空槽内に設置された開口形状の容器と、

を具備し、

上記 D L C 粉末作製手段は、

上記真空槽と上記容器とを一对の電極として該真空槽と該容器とに交流の放電用電力を供給することによって該容器内を含む該真空槽内にプラズマを発生させるプラズマ発生手段と、

上記真空槽内に上記炭化水素系ガスを導入するガス導入手段と、

上記容器内の温度が 300 よりも高くないように該容器内の温度を制御する温度制御手段と、

を含む、

請求項 7 または 8 に記載のオニオンライクカーボンの作製装置。

【請求項 10】

上記ガス導入手段は上記真空槽と絶縁された状態にあるガス導入管を含み、

上記炭化水素系ガスは上記ガス導入管を介して上記真空槽内に導入され、

上記ガス導入管は上記真空槽内への上記炭化水素系ガスの噴出口を上記容器の開口部の近傍に位置させるように設けられ、

上記 D L C 粉末作製手段は上記ガス導入管に対して上記基準電位を基準とする正電位の直流電力を供給する直流電力供給手段をさらに含む、

請求項 9 に記載のオニオンライクカーボンの作製装置。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

上記 D L C 粉末作製手段は上記容器内に上記プラズマを閉じ込めるための磁場を上記真空槽内に形成する磁場形成手段をさらに含む、
請求項 9 または 1 0 に記載のオニオンライクカーボンの作製装置。

【請求項 1 2】

上記変換手段は、

上記真空槽内を上記真空または上記不活性ガス雰囲気とする変換環境形成手段と、

上記真空または上記不活性ガス雰囲気とされた上記真空槽内において上記 D L C 粉末を 7 0 0 ~ 2 0 0 0 で加熱する加熱手段と、
を含む、

10

請求項 9 ないし 1 1 のいずれかに記載のオニオンライクカーボンの作製装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、オニオンライクカーボン (Onion Like Carbon ; 以下「O L C」と言う。) の作製方法および作製装置に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

O L C は、直径が数 n m ~ 数十 n m の球状粒子であり、大気中および真空中のいずれにおいても極めて低い摩擦係数を示し、また耐面圧性にも優れていることから、特に固体潤滑剤としての応用が期待されている。このような O L C の作製方法として、従来、例えば特許文献 1 に開示されたものがある。この従来技術によれば、衝撃合成法 (爆発法) によって直径 4 n m ~ 6 n m のダイヤモンド微粉末 (Diamond Nano Powder ; 以下「D N P」と言う。) が作製される。そして、この D N P が 1 6 0 0 ~ 1 8 0 0 の不活性ガス雰囲気中で加熱処理されることによって O L C が作製される。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0 0 0 3】**

【特許文献 1】特開平 1 1 - 1 5 7 8 1 8 号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】**【0 0 0 4】**

しかし、上述の従来技術では、出発原料である D N P が高価 (1 g 当たり 5 0 0 0 円前後) であるため、最終目的物である O L C もまた高価になる。つまり、コスト面に問題がある。

【0 0 0 5】

そこで、本発明は、従来よりも低コストで O L C を作製できる方法および装置を提供することを、目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0 0 0 6】**

40

この目的を達成するために、本発明は、O L C の作製方法に係る第 1 発明と、当該 O L C の作製装置に係る第 2 発明と、を提供する。このうちの第 1 発明は、材料ガスとして炭化水素系ガスをを用いたプラズマ C V D (Chemical Vapor Deposition) 法によって D L C (Diamond like Carbon) 粉末を作製する D L C 粉末作製過程と、この D L C 粉末作成過程において作製された D L C 粉末を真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することによって当該 D L C 粉末をオニオンライクカーボンに変換する変換過程と、を具備する。

【0 0 0 7】

即ち、本第 1 発明によれば、炭化水素系ガスを出発原料として O L C が作製 (または「合成」とも呼ばれる。) される。具体的には、D L C 粉末作製過程において、炭化水素系ガスを材料ガスとして用いたプラズマ C V D 法によって硬質炭素粉末である D L C 粉末が

50

作製される。そして、変換過程において、当該DLC粉末が真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱される。これにより、DLC粉末がOLCに変換され、つまり当該OLCが作製される。

【0008】

なお、炭化水素系ガスとしては、アセチレン(C_2H_2)ガスやメタン(CH_4)ガス、エチレン(C_2H_4)ガス、ベンゼン(C_6H_6)ガス等があるが、DLC粉末の作製効率やコスト、取り扱い易さ、調達容易性、安全性等の総合的な観点から、アセチレンガスが好適である。

【0009】

また、DLC粉末作成過程は、次のようなプラズマ発生過程とガス導入過程と温度制御過程とを含むものであってもよい。即ち、プラズマ発生過程において、基準電位に接続された真空槽と当該真空槽内に設置された開口形状の容器とを一对の電極として、これらに交流の放電用電力が供給される。これにより、容器内を含む真空槽内にプラズマが発生する。そして、ガス導入過程において、真空槽内に炭化水素系ガスが導入される。すると、炭化水素系ガスがプラズマによって分解(解離)されて、容器の表面、特に当該容器の内壁に、DLC粉末が作製される。このとき、容器内の温度、言わばDLC粉末の作製温度が、高すぎると、詳しくは300を超えると、プラズマによる炭化水素系ガスの分解粒子である水素ラジカルや水素イオンがDLC粉末と反応して、当該DLC粉末がガス化される。その結果、DLC粉末の作製効率が低下する。この不都合を回避するために、温度制御過程において、容器内の温度が300よりも高くないように当該容器内の温度が制御される。

【0010】

加えて、ガス導入過程においては、真空槽と絶縁された状態にあるガス導入管を介して炭化水素系ガスが当該真空槽内に導入されると共に、当該ガス導入管の真空槽内への炭化水素系ガスの噴出口が容器の開口部の近傍に位置するのが、望ましい。これにより、容器内に炭化水素系ガスが直接的に導入され、当該容器の内壁へのDLC粉末の作製効率が向上する。併せて、DLC粉末作製過程は、ガス導入管に対して基準電位を基準とする正電位の直流電力を供給する直流電力供給過程をさらに含むのが、望ましい。このような直流電力供給過程が設けられることで、ガス導入管が言わば陽極として機能し、当該ガス導入管にプラズマ内の電子が引き込まれる。この結果、ガス導入管の周囲、特に当該ガス導入管の炭化水素系ガスの噴出口付近に、高密度の放電、いわゆるホローアノード放電が発生する。そして、このホローアノード放電が発生することによって、炭化水素系ガスの分解効率が向上し、ひいては容器の内壁へのDLC粉末の作製効率がより一層向上する。

【0011】

また、直流電力供給過程は、プラズマの安定化にも寄与する。即ち、プラズマは、上述したように真空槽と容器とを一对の電極とする交流の放電用電力の供給によって発生する。その一方で、DLC粉末作製過程においては、容器の表面(内壁)のみならず、真空槽の表面(内壁)にも、DLC粉末が付着する。このように一对の電極としての真空槽と容器との両方の表面にDLC粉末が付着すると、特に基準電位に維持されることが前提とされる真空槽の表面にDLC粉末が付着すると、当該真空槽の電極としての機能が低下し、ひいてはプラズマが不安定になる。ここで、直流電力供給過程が設けられると、上述の如く陽極としてのガス導入管にプラズマ内の電子が引き込まれるので、当該プラズマの発生が維持され、ひいてはプラズマが安定化される。

【0012】

さらに、DLC粉末作製過程は、容器内にプラズマを閉じ込めるための磁場を真空槽内に形成する磁場形成過程を含んでもよい。このような磁場形成過程が設けられることで、容器内におけるプラズマの密度が向上し、ひいては当該容器の内壁へのDLC粉末の作製効率が一段と向上する。

【0013】

そして、変換過程は、真空槽内を真空または不活性ガス雰囲気とする変換環境形成過程

と、当該真空または不活性ガス雰囲気とされた真空槽内においてD L C粉末を700 ~ 2000 で加熱する加熱過程と、を含むものであってもよい。即ち、D L C粉末が700 以上で加熱されれば、当該D L C粉末がO L Cに変換されることが、このたび実験によって確認された。また、このD L C粉末の加熱温度が高いほど、D L C粉末からO L Cへの変換効率が向上することも確認された。なお、D L C粉末の加熱法としては、ヒータ加熱法や赤外線加熱法、高周波誘導加熱法、電子ビーム照射加熱法、プラズマ加熱法等がある。また、D L C粉末は、上述の容器に収容された状態で加熱されてもよいし、別の適当な容器に移し換えられてから加熱されてもよい。ただし、D L C粉末の加熱時に例えば真空槽内に酸素が存在すると、当該D L C粉末が酸化され、詳しくは一酸化炭素(C O) や二酸化炭素(C O₂) 等にガス化される。この不都合を回避するべく、当該加熱を担う 10 加熱過程の前に、変換環境形成過程が設けられ、つまり真空槽内が真空または不活性ガス雰囲気とされる。

【0014】

本発明の第2発明は、第1発明に対応する方法発明であり、材料ガスとして炭化水素系ガスを用いたプラズマC V D法によってD L C粉末を作製するD L C粉末作製手段と、このD L C粉末作製手段によって作製されたD L C粉末を真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱することによって当該D L C粉末をオニオンライクカーボンに変換する変換手段と、を具備する。

【0015】

なお、本第2発明においても、炭化水素系ガスとしては、アセチレンガスが最も好適である。 20

【0016】

また、本第2発明の具体的な構成としては、基準電位に接続された真空槽と、この真空槽内に設置された開口形状の容器と、を具備するものとする。そして、D L C粉末作製手段は、次のようなプラズマ発生手段とガス導入手段と温度制御手段とを含むものとする。即ち、プラズマ発生手段は、真空槽と容器とを一对の電極として、これらに交流の放電用電力を供給することによって、当該容器内を含む真空槽内にプラズマを発生させる。そして、ガス導入手段は、真空槽内に炭化水素系ガスを導入する。さらに、温度制御手段は、容器内の温度が300 よりも高くないように当該容器内の温度を制御する。

【0017】

加えて、ガス導入手段は、真空槽と絶縁された状態にあるガス導入管を含んでもよい。この場合、炭化水素系ガスは、ガス導入管を介して真空槽内に導入される。そして、ガス導入管は、その真空槽内への炭化水素系ガスの噴出口を容器の開口部の近傍に位置させるように設けられる。その上で、D L C粉末作製手段は、当該ガス導入管に対して基準電位を基準とする正電位の直流電力を供給する直流電力供給手段をも含むものとしてもよい。 30

【0018】

さらに、D L C粉末作製手段は、容器内にプラズマを閉じ込めるための磁場を真空槽内に形成する磁場形成手段をも含んでもよい。

【0019】

そして、変換手段は、真空槽内を真空または不活性ガス雰囲気とする変換環境形成手段と、当該真空または不活性ガス雰囲気とされた真空槽内においてD L C粉末を700 ~ 2000 で加熱する加熱手段と、を含んでもよい。 40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の一実施形態に係るO L C作製装置の概略構成を示す図である。

【図2】同実施形態におけるO L Cの作製手順を示すフローチャートである。

【図3】同実施形態におけるD L C粉末作成処理でのD L C粉末の作製温度と作製速度との関係を示すグラフである。

【図4】同実施形態において作製されたO L Cの電子顕微鏡による撮影画像の一例を示す図である。 50

【図5】同OLCの直前原料としてのDLC粉末の電子顕微鏡による撮影画像の一例を示す図である。

【図6】同OLCのXRD回折分析結果を比較対照物質の分析結果と併せて示す図である。

【図7】同OLCのラマン分光分析結果を比較対照物質の分析結果と併せて示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の一実施形態について、以下に説明する。

【0022】

図1に示すように、本実施形態に係るOLC作製装置10は、両端が閉鎖された概略円筒形の真空槽12を備えている。この真空槽12は、当該円筒形の一方端に当たる部分を上壁とし、他方端に当たる部分を底壁として、設置されている。なお、この真空槽12の内部空間の直径は、約1100mmであり、高さ寸法は、約1000mmである。この真空槽12の形状や寸法は、一例であり、状況に応じて適宜に定められてもよい。また、真空槽12は、高耐食性および高耐熱性の金属、例えばSUS304等のステンレス鋼、によって形成されており、その壁部は、基準電位としての接地電位に接続されている。

【0023】

さらに、真空槽12の壁部の適宜位置、例えば底壁の中央よりも僅かに外方寄り（図1において左側寄り）の位置には、排気口14が設けられている。この排気口14には、図示しない排気管を介して、真空槽12の外部に設けられた図示しない排気手段としての真空ポンプが結合されている。なお、真空ポンプは、真空槽12内の圧力Pを制御する圧力制御手段としても機能する。加えて、排気管の途中には、図示しないバルブが設けられており、このバルブもまた、圧力制御手段として機能する。

【0024】

そして、真空槽12内の略中央位置には、容器としてのルツボ16が配置されている。詳しくは、このルツボ16は、一方端が開口され、他方端が閉鎖された概略円筒形のものであり、その開口部を上方に向けた状態で配置されている。なお、当該ルツボ16の外径は、約300mmであり、高さ寸法は、約300mmであり、厚さ寸法（肉厚）は、側壁部および底壁部共に約1mm（数mm）である。また、このルツボ16の素材は、導電性および非磁性を有し、加えて後述するDLC粉末100との密着性の低い高融点材料、例えばモリブデン（Mo）である。勿論、モリブデンに限らず、タンタル（Ta）やタングステン（W）、グラファイト（C）等の他の高融点材料であってもよい。そして、このルツボ16の形状および寸法もまた、状況に応じて適宜に定められればよく、特に形状については、概略円筒形に限らず、楕円形や皿形等の開口形状であればよい。

【0025】

ルツボ16には、真空槽12の外部に設けられた放電用電力供給手段としてのパルス電源装置18から、放電用電力としての非対称パルス電力 E_p が供給される。厳密に言えば、真空槽12を陽極とし、ルツボ16を陰極として、これらに当該非対称パルス電力 E_p が供給される。この非対称パルス電力 E_p の電圧態様は、ハイレベルの電圧値が+37V固定、ローレベルの電圧値が-37V以下の矩形波であり、その周波数は、パルス電源装置18によって10kHz~500kHzの範囲で任意に調整可能とされている。また、当該矩形波電圧のデューティ比およびローレベル電圧値も、パルス電源装置18によって任意に調整可能とされており、これらデューティ比およびローレベル電圧値が調整されることで、詳しくはデューティ比が50%以下とされると共に、ローレベル電圧値が-37V~-2000Vの範囲で調整されることで、当該矩形電圧の平均電圧値（直流換算値） V_p が0V~-1000Vの範囲で任意に設定可能とされている。

【0026】

加えて、ルツボ16の周囲（側壁および底壁）を取り囲むように、当該ルツボ16よりも一回り大きめの概略円筒形のヒータ20が設けられている。このヒータ20は、真空槽

10

20

30

40

50

12の外部に設けられた図示しないヒータ加熱用電源からのヒータ加熱用電力の供給によって加熱される。そして、このヒータ20が加熱されることで、ルツボ16の温度、詳しくは当該ルツボ16の内壁の温度が、100 ~ 2000 の範囲で任意に制御される。

【0027】

さらに、真空槽12の壁部の適宜位置、例えば上壁を貫通するように、ガス導入管22が設けられている。このガス導入管22は、モリブデンまたはタンタル等の高融点金属製であり、絶縁碍子24によって真空槽12と絶縁されている。そして、このガス導入管22の先端、詳しくは真空槽12内側の端部は、ルツボ16の開口部の略中央に位置している。一方、当該ガス導入管22の基端は、真空槽12の外部に設けられた図示しない放電用ガス供給源としてのアルゴン(Ar)ガス供給源と、図示しない材料ガス供給源としてのアセチレンガス供給源とに、結合されている。また、真空槽12の外部に位置するガス導入管22の途中には、当該ガス導入管22内を流れるアルゴンガスおよびアセチレンガスの流量を個別に調整するための図示しない流量調整手段、例えばマスフローコントローラと、当該アルゴンガスおよびアセチレンガスの流通を個別に開閉するための図示しない開閉手段、例えば開閉バルブとが、設けられている。

10

【0028】

併せて、ガス導入管22には、真空槽12の外部に設けられた直流電力供給手段としてのノズル用電源装置26から、接地電位を基準とする正電位の直流電力Eaが供給される。この直流電力Eaの電圧値Vaは、ノズル用電源装置26によって例えば+10V ~ +100Vの範囲で任意に調整可能とされている。

20

【0029】

また、真空槽12の外部には、当該真空槽12の上壁および底壁のそれぞれの周縁に沿うように、磁場形成手段としての一对の電磁コイル28および30が設けられている。これらの電磁コイル28および30は、真空槽12の外部に設けられた図示しない磁場形成用電源装置から直流の磁場形成用電力が供給されることによって、真空槽12内の中央に後述するプラズマ200が閉じ込められるように、好ましくはルツボ16内に当該プラズマ200が閉じ込められるように、真空槽12内にいわゆるミラー磁場を形成する。このミラー磁場の強さは、ルツボ16内において1mT ~ 10mTの範囲で任意に調整可能とされている。

【0030】

このように構成されたOLC作製装置10によれば、アセチレンガスを出発原料としてOLCを作製することができる。

30

【0031】

具体的には、図2に示すように、まず第1ステップとしてのDLC粉末作製処理が実施される。このDLC粉末作成処理においては、アセチレンガスを材料ガスとするプラズマCVD法によってDLC粉末100が作製される。続いて、第2ステップとしてのDLC-OLC変換処理が実施される。このDLC-OLC変換処理においては、先のDLC粉末作製処理によって作製されたDLC粉末100がアルゴンガス雰囲気中で上述のヒータ20により加熱される。この加熱によって、DLC粉末がOLCに変換され、つまり当該OLCが作製される。なお、図2には示されていないが、第1ステップとしてのDLC粉末作製処理に先立って、前処理としての真空引きが行われる。そして、第2ステップとしての変換処理の後、最終的に完成されたOLCを真空槽12の外部に取り出すための後処理が行われる。

40

【0032】

より具体的には、前処理としての真空引きにおいて、真空槽12内の圧力Pが 2×10^{-3} Pa以下となるまで、好ましくは 5×10^{-4} Pa以下となるまで、当該真空槽12内が上述の真空ポンプによって排気される。

【0033】

この真空引き後、第1ステップとしてのDLC粉末作製処理が実施される。即ち、ガス導入管22を介して真空槽12内にアルゴンガスが導入される。この状態で、真空槽12

50

を陽極とし、ルツボ 16 を陰極として、これらにパルス電源装置 18 から非対称パルス電力 E_p が供給される。すると、真空槽 12 内のアルゴンガスが放電して、当該真空槽 12 内にプラズマ 200 が発生する。その上で、ガス導入管 22 を介して真空槽 12 内にアセチレンガスが導入される。すると、このアセチレンガスは、プラズマ 200 によって分解されて、当該アセチレンガスの分解粒子である炭素イオンが生成される。そして、この炭素イオンは、陰極であるルツボ 16 の表面、特に内壁に入射される。これにより、当該ルツボ 16 の内壁に DLC 粉末 100 が作製される。また、ガス導入管 22 の先端がルツボ 16 の開口部の略中央に位置しているため、当該ガス導入管 22 の先端から噴出されるアセチレンガスが当該ルツボ 16 内に直接的に導入される。これにより、ルツボ 16 の内壁への DLC 粉末 100 の作製効率、例えば作製速度、の向上が図られている。

10

【 0034 】

なお、DLC 粉末 100 は、次の 2 つのプロセスが同時進行することによって作製されるものと、推察される。1 つめは、ルツボ 16 の内壁に DLC の被膜が形成されるものの、この DLC 被膜が自身の内部応力によってルツボ 16 の内壁から剥離し、これが DLC 粉末 100 となる。そして、2 つめは、プラズマ 200 によるアセチレンガスの分解粒子である炭素ラジカルや炭素イオンが気相中で再結合して、これが DLC 粉末 100 としてルツボ 16 の内壁に堆積する。これらの 2 つのプロセスが同時に進行することによって、DLC 粉末 100 が作製されるものと、推察される。

【 0035 】

この DLC 粉末作製処理においては、さらに、各電磁コイル 28 および 30 に磁場形成用電力が供給される。これにより、真空槽 12 内に上述のミラー磁場が形成され、ルツボ 16 内にプラズマ 200 が閉じ込められる。この結果、プラズマ 100 の密度が向上し、ルツボ 16 の内壁への DLC 粉末 100 の作製速度がより一層向上する。

20

【 0036 】

加えて、ガス導入管 22 にノズル用電源装置 26 から直流電力 E_a が供給される。すると、ガス導入管 22 が言わば第 2 の陽極として機能するようになり、この第 2 の電極としてのガス導入管 22 にプラズマ 200 内の電子が引き込まれる。この結果、ガス導入管 22 の周囲、特に当該ガス導入管 22 の先端付近に、高密度の放電、いわゆるホローアノード放電 300 が発生する。そして、このホローアノード放電 300 が発生することによって、アセチレンガスの分解効率が向上し、ひいてはルツボ 16 の内壁への DLC 粉末 100 の作製速度が一段と向上する。

30

【 0037 】

また、ガス導入管 22 が第 2 の陽極として機能することによって、プラズマ 200 の安定化も図られる。即ち、プラズマ 200 は、上述の如く真空槽 12 を陽極とし、ルツボ 16 を陰極として、これらに非対称パルス電力 E_p が供給されることによって発生する。その一方で、当該プラズマ 200 を利用して作製される DLC 粉末 100 は、ルツボ 16 の内壁（表面）のみならず、真空槽 12 の内壁（表面）にも付着する。このように陽極としての真空槽 12 と陰極としてのルツボ 16 との両方の表面に DLC 粉末 100 が付着すると、特に接地電位に維持されることが前提とされる陽極としての真空槽 12 の表面に DLC 粉末 100 が付着すると、当該真空槽 12 の電極としての機能が低下し、ひいてはプラズマ 200 が不安定になる。ここで、ガス導入管 22 が第 2 の陽極として機能することで、上述の如く当該第 2 の陽極としてのガス導入管 22 にプラズマ 200 内の電子が引き込まれる。つまり、ガス導入管 22 がプラズマ 200 を発生させるための電極としても機能する。これにより、プラズマ 200 の発生が維持され、当該プラズマ 200 が安定化される。このようにプラズマ 200 が安定化されることで、長時間にわたる DLC 粉末 100 の作製処理が可能になり、ひいては当該 DLC 粉末 100 の大量作製が可能になり、言い換えれば最終目的物である OLC の大量作製が可能になる。

40

【 0038 】

さらに、ヒータ 20 にヒータ加熱用電力が供給されることによって、当該ヒータ 20 が加熱され、ひいてはルツボ 16 の内壁の温度、言わば DLC 粉末 100 の作製温度が、制

50

御される。ただし、このDLC粉末100の作製温度が高すぎると、プラズマ200によるアセチレンガスの分解粒子である水素ラジカルや水素イオンがDLC粉末100と反応して、当該DLC粉末100がガス化される。これにより、DLC粉末100の作製速度が低下する恐れがある。図3に、DLC粉末100の作製温度と当該DLC粉末100の作製速度との関係を示す。なお、この図3は、アルゴンガスの流量が50 mL/min、アセチレンガスの流量が300 mL/min、真空槽12内の圧力Pが3 Pa、非対称パルス電力E_pの周波数が100 kHz、当該非対称パルス電力E_pのデューティ比が30%、当該非対称パルス電力E_pの平均電圧値V_pが-500 V、直流電力E_aの電圧値V_aが+30 V、ルツボ16内の磁場が5 mTであるときの当該関係の実測結果である。

【0039】

この図3から分かるように、DLC粉末100の作製温度が概ね300 以下であるときは、当該DLC粉末100の作製速度が約8 g/hであり、言わば大量生産を実現し得るレベルである。ところが、DLC粉末100の作製温度が300 を超えると、当該DLC粉末100の作製速度が極端に低下する。特に、DLC粉末100の作製温度が700 であるときの作製速度は3.4 g/hであり、当該作製温度が300 以下であるときの半分以下である。従って、DLC粉末100の作製温度は300 以下、好ましくは100 ~ 300 の範囲内に制御されるのが、肝要である。

【0040】

このような要領で第1ステップとしてのDLC粉末作製処理が実施された後、続いて、第2ステップとしてのDLC-OLC変換処理が実施される。即ち、各電磁コイル28および30への磁場形成用電力の供給が停止される。併せて、ガス導入管22への直流電力E_aの供給が停止されると共に、ルツボ16への非対称パルス電力E_pの供給が停止される。さらに、ガス導入管22を介しての真空槽12内へのアルゴンガスおよびアセチレンガスの導入が停止される。なお、ヒータ20へのヒータ加熱用電力の供給は、そのままでもよいし、停止されてもよい。その上で、真空槽12内が改めて真空引きされる。

【0041】

この改めての真空引き後、ガス導入管22を介して真空槽12内にアルゴンガスのみが導入される。そして、このアルゴンガスの導入によって、真空槽12内が当該アルゴンガス雰囲気とされる。このときの真空槽12内の圧力Pは、例えば10 Paとされる。この状態で、ヒータ20によって、ルツボ16の内壁の温度が1600 に加熱される。これにより、ルツボ16内のDLC粉末100が、OLCに変換される。このDLC-OLC変換処理は、例えば30分間にわたって行われる。そして、このDLC-OLC変換処理の後、完成されたOLCを真空槽12の外部に取り出すための後処理が行われる。

【0042】

即ち、後処理として、ヒータ20へのヒータ加熱用電力の供給が停止される。併せて、ガス導入管22を介しての真空槽12内へのアルゴンガスの供給が停止される。さらに、真空槽12内の圧力Pが徐々に大気圧と同程度に戻される。そして、適当な時間、例えば10分間~30分間の、冷却期間が置かれる。その上で、真空槽12内が大気に開放されて、当該真空槽12内からOLCがルツボ16ごと取り出される。これをもって、後処理とし、当該後処理を含む一連のOLC作製処理が終了する。なお、ルツボ16ごと取り出されたOLCは、ブラシ等の適用な回収手段によって回収される。

【0043】

このような要領で作製されたOLCを透過形電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)で観察したところ、図4に示すような画像が得られた。この図4において、白の破線丸印で囲まれた部分がOLCを示す。即ち、この図4から、OLCの存在が認められる。なお、この図4に示すOLCは、その直前原料としてのDLC粉末100が作製される際に(つまり第1ステップとしてのDLC粉末作製処理において)、当該DLC粉末100の作製温度が200 とされた以外は、上述の図3に係るのと同じ条件とされたものである。

【0044】

10

20

30

40

50

ここで、O L Cの直前原料であるD L C粉末1 0 0についても、透過形電子顕微鏡で観察したところ、図5に示すような画像が得られた。この図5において、白の破線丸印で囲まれた部分にO L Cの存在が認められる。つまり、この図5から、D L C粉末1 0 0中にも僅かながらO L Cが作製されていることが確認された。言い換えれば、このD L C粉末1 0 0が1 6 0 0 で加熱されることによって(つまり第2ステップとしてのD L C - O L C変換処理が実施されることによって)、当該D L C粉末1 0 0が確実にO L Cに変換されることが確認された。

【0045】

さらに、O L Cについて、X線回折(X-Ray Diffraction; X R D)分析を行った。その結果を、図6に示す。なお、この図6において、実線の曲線L 1が、当該O L Cの分析結果を示す。他の曲線L 2 ~ L 5は、比較対照物質の分析結果である。詳しくは、一点鎖線の曲線L 2は、第2ステップとしてのD L C - O L C変換処理において、D L C粉末1 0 0を1 0 0 0 で加熱することによって得られたO L Cの分析結果を示す。そして、二点鎖線の曲線L 3は、O L Cの直前原料であるD L C粉末1 0 0の分析結果を示す。さらに、長破線の曲線L 4は、上述した従来技術における出発原料であるD N Pの分析結果を示す。そして、短破線の曲線L 5は、当該従来技術においてD N Pを1 6 0 0 で加熱することによって作製されたO L Cの分析結果を示す。

【0046】

この図6から分かるように、いずれの曲線L 1 ~ L 5においても、43度付近の角度にピークが見られる。この43度付近のピークは、ダイヤモンド成分の存在を意味する。そして、D N Pの分析結果を示す曲線(長破線)L 4以外の曲線L 1 ~ L 3およびL 5においては、26度付近にもピークが見られる。特に、本実施形態によるO L Cの分析結果を示す曲線(実線)L 1と、従来技術によるO L Cの分析結果を示す曲線(短破線)L 5とに、注目すると、これらの曲線L 1およびL 5における当該26度付近のピークは顕著である。これはまさに、O L Cの存在を意味する。即ち、このX線回折分析の結果からも、本実施形態によってO L Cが作製されることが認められる。

【0047】

なお、D L C粉末1 0 0を1 0 0 0 で加熱することによって得られたO L Cの分析結果を示す曲線(一点鎖線)L 2においては、本実施形態によるO L Cの分析結果を示す曲線(実線)L 1と比較して、26度付近のピークが小さい。これは、D L C粉末1 0 0を1 0 0 0 で加熱することによっても当該D L C粉末1 0 0をO L Cに変換することはできないものの、その変換効率が低いこと、言い換えれば1 0 0 0 という加熱温度ではD L C粉末1 0 0をO L Cに確実に変換し得ないこと(つまり当該加熱温度が不足していること)を、意味する。また、D L C粉末1 0 0の分析結果を示す曲線(二点鎖線)L 3においても、僅かながら26度付近にピークがあるのは、図5を参照しながら説明したように、当該D L C粉末1 0 0中に僅かながらO L Cが存在していることを意味する。D N Pの分析結果を示す曲線(長破線)L 4において、26度付近のピークが見られないのは、当該D N P中にO L Cが存在しないからである。

【0048】

加えて、本実施形態によるO L Cについて、ラマン分光分析を行った。その結果を、図7に示す。なお、この図7において、実線の曲線L 1 1が、当該O L Cの分析結果を示す。他の曲線L 1 2および1 3は、比較対照物質の分析結果である。詳しくは、一点鎖線の曲線L 1 2は、第2ステップとしてのD L C - O L C変換処理において、D L C粉末1 0 0を1 0 0 0 で加熱することによって得られたO L Cの分析結果を示す。そして、短破線の曲線L 1 3は、従来技術においてD N Pを1 6 0 0 で加熱することによって作製されたO L Cの分析結果を示す。

【0049】

この図7から分かるように、いずれの曲線L 1 1 ~ L 3についても、ラマンシフトが1 3 4 0 cm^{-1} 付近のいわゆるDバンドと、1 5 8 0 cm^{-1} 付近のいわゆるGバンドとが、一致している。特に、本実施形態によるO L Cの分析結果を示す曲線(実線)L 1 1

10

20

30

40

50

と、従来技術によるO L Cの分析結果を示す曲線（短破線）L 1 3とに、注目すると、これらの曲線L 1 1およびL 1 3は当該DバンドおよびGバンドを含め全般的に一致している。これもまた、O L Cの存在を意味する。なお、D L C粉末1 0 0を1 0 0 0 で加熱することによって得られたO L Cの分析結果を示す曲線（一点鎖線）L 1 2については、他の曲線L 1 1およびL 1 3と比較して、多少のずれがある。これもまた、1 0 0 0 という加熱温度ではD L C粉末1 0 0をO L Cに確実に変換し得ないことを、意味する。

【 0 0 5 0 】

以上のように、本実施形態によれば、アセチレンガスを出発原料としてO L Cを作製することができる。アセチレンガスは、上述の従来技術における出発原料としてのD N Pに比べて、極めて安価である。従って、本実施形態によれば、従来技術に比べて、極めて安価にO L Cを作製することができる。

10

【 0 0 5 1 】

なお、本実施形態において、出発原料としてアセチレンガスが採用されたが、これに限らない。メタンガスやエチレンガス、ベンゼンガス等の他の炭化水素系ガスが採用されてもよい。また、アルコールから気化された炭化水素系ガスが採用されてもよい。ただし、メタンガスについては、アセチレンガスよりもD L C粉末1 0 0の作製速度が遅いこと、詳しくは当該アセチレンガスが採用された場合の1 / 5程度の作製速度しか得られないことが、実験により確認された。このことは、エチレンガスについても、同様である。そして、ベンゼンガスについては、当該ベンゼンが元々液体であるため、これを気化する必要があり、その分、気化設備を含めコストが掛かる。加えて、ベンゼンガスが採用された場合は、これが真空ポンプ中で再液化する恐れがあり、そうなると、当該真空ポンプによる排気効率が低下する。その上、ベンゼンガスは、毒性および発がん性を有するので、その弊害が大きい。アルコールもまた、液体であるので、その気化設備を含めコストが掛かる。これらを総合すると、D L C粉末1 0 0の作製速度、コスト、取り扱い易さ、調達容易性、安全性等の観点から、出発原料としてはアセチレンガスが最も好適である。

20

【 0 0 5 2 】

また、第1ステップとしてのD L C粉末作製処理においては、放電用電力として非対称パルス電力E pが採用されたが、これに代えて、例えば周波数が1 3 . 5 6 M H zの正弦波の高周波電力が採用されてもよい。いずれにしても、チャージアップを防止するために、当該放電用電力として交流電力が採用されることが、肝要である。ただし、高周波電力が採用される場合には、その供給源である放電用電力供給手段としての高周波電源装置と、ルツボ1 6を含む負荷側と、の間のインピーダンス整合を取るためのインピーダンス整合器が必要になるため、その分、当該インピーダンス整合器を含む装置全体の構成が複雑化しかつ高コスト化する。また、上述したように、非対称パルス電力E pは、その周波数やデューティ比、平均電圧値V pが調整可能とされているので、高周波電力よりも柔軟性が高く、様々な状況に対処し易い。従って、放電用電力としては、非対称パルス電力E pの方が、高周波電力よりも好適である。

30

【 0 0 5 3 】

加えて、プラズマ2 0 0の励起法として、いわゆる自己放電型（または「冷陰極型」とも言う。）の励起法が採用されたが、これに限らない。即ち、高周波プラズマC V D法やマイクロ波プラズマC V D法、E C R（Electron Cyclotron Resonance）プラズマC V D法、熱陰極P I G（Penning Ionization Gauge）プラズマC V D法等の他の励起法が採用されてもよい。

40

【 0 0 5 4 】

そして、第2ステップとしてのD L C - O L C変換処理においては、ヒータ2 0によってD L C粉末1 0 0を加熱するという、いわゆるヒータ加熱法が採用されたが、これに限らない。即ち、赤外線ランプ加熱法や高周波誘導加熱法、電子ビーム照射加熱法、プラズマ加熱法等の、他の加熱法が採用されてもよい。いずれにしても、D L C粉末1 0 0を7 0 0 ~ 2 0 0 0 に加熱できること、好ましくは1 6 0 0 ~ 2 0 0 0 に加熱できることが、肝要である。なお、上述の説明では省略したが、少なくとも7 0 0 以上の加熱

50

温度であれば、DLC粉末100をOLCに変換できることが、実験によって確認された。ただし、上述したように、当該加熱温度が高いほど、DLC粉末100からOLCへの変換効率が向上する。また、加熱時間（つまりDLC-OLC変換処理の継続時間）は、変換効率には大きく影響せず、概ね20分間以上であれば、（加熱温度に応じた）一定の変換効率が得られることが、実験によって確認された。

【0055】

さらに、この第2ステップとしてのDLC-OLC変換処理においては、真空槽12内がアルゴンガス雰囲気とされたが、これに限らない。例えば、ネオン（Ne）ガスやキセノン（Xe）ガス等の他の不活性ガスによる雰囲気とされてもよい。また、不活性ガス雰囲気中ではなく、真空中で、当該DLC-OLC変換処理が実施されてもよい。

10

【0056】

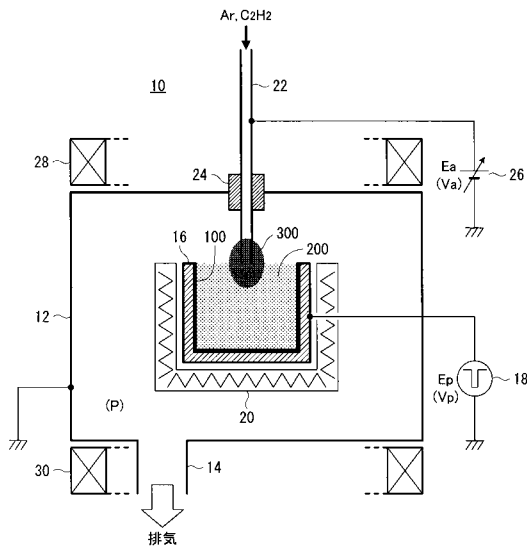
そして、上述の第1ステップとしてのDLC粉末作製処理においても、放電用ガスとして、アルゴンガスではなく、ネオンガスやキセノンガス等の他の不活性ガスが採用されてもよい。

【0057】

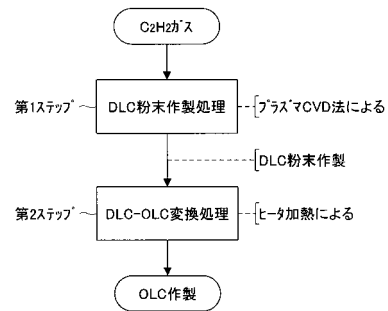
また、第1ステップとしてのDLC粉末作製処理と、第2ステップとしてのDLC-OLC変換処理とは、別々の装置によって実施されてもよい。即ち、DLC粉末作製処理を実施するための装置と、DLC-OLC変換処理を実施するための装置とが、別々に設けられており、DLC粉末作製処理装置によって作製されたDLC粉末100が、DLC-OLC変換処理装置に移され、ここでOLCに変換されてもよい。さらに、これらDLC粉末作製処理とDLC-OLC変換処理とが、いわゆるインライン方式によって連続的に実施されるようにしてもよい。

20

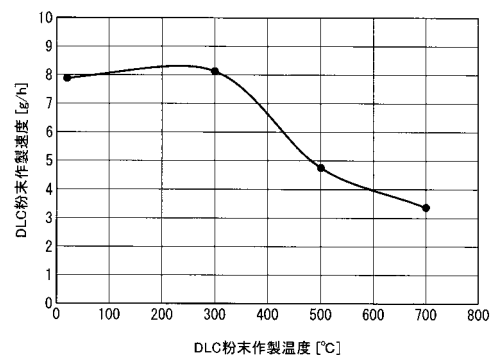
【図1】



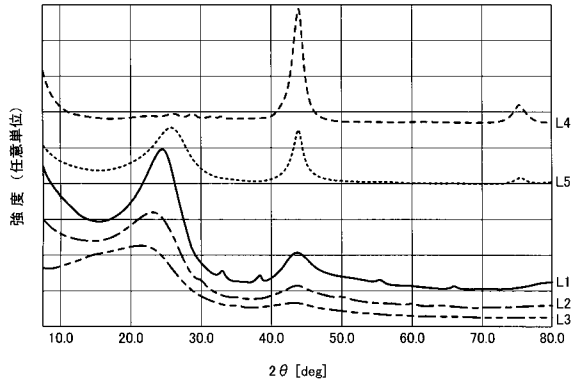
【図2】



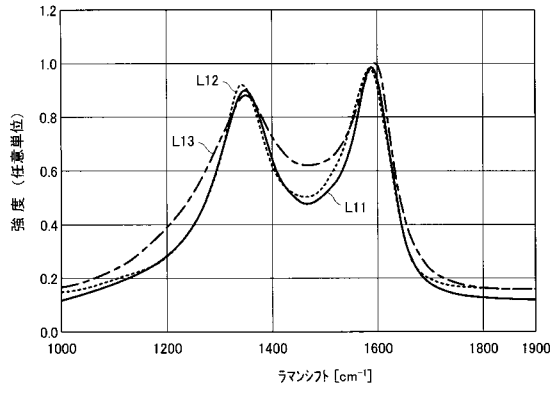
【図3】



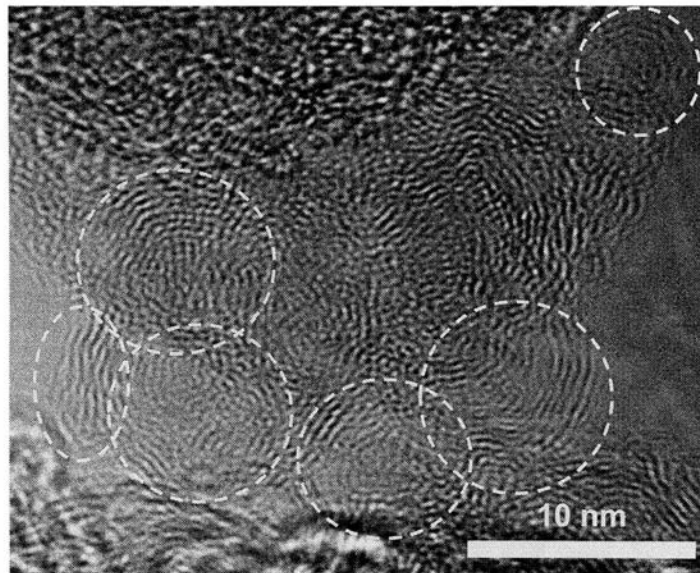
【 図 6 】



【 図 7 】

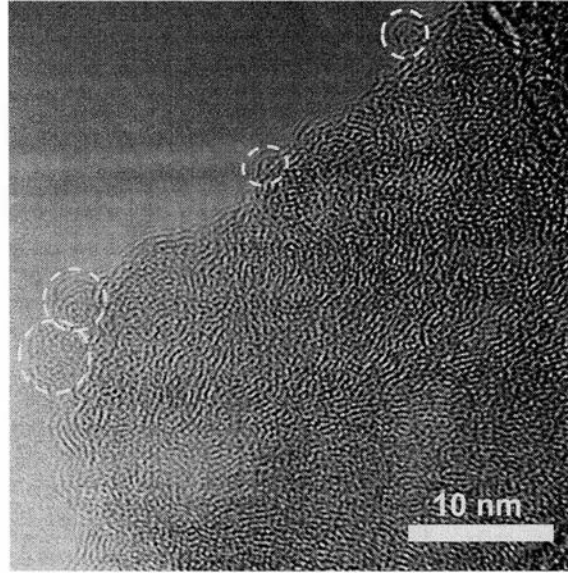


【 図 4 】



[OLCのTEM画像]

【図5】



[DLC粉末のTEM画像]

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2011/004609(WO, A1)

特表2003-502266(JP, A)

特開2006-199564(JP, A)

特開2010-202430(JP, A)

特開2000-109310(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)