(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-10383
(P2004-10383A)
(43)公開日　平成16年1月15日(2004.1.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C01B 31/02	C01B	31/02　101Z	4G146

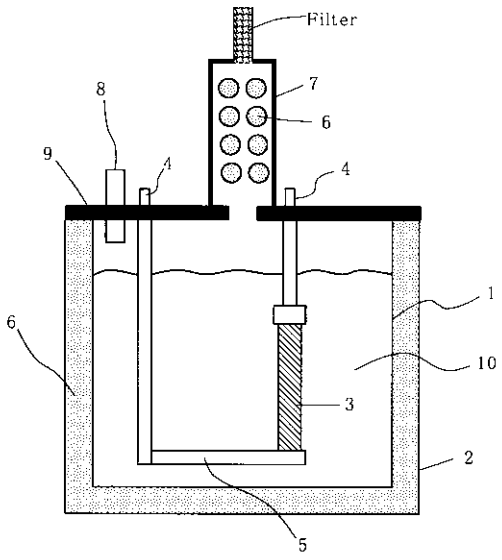
審査請求 有　請求項の数 4　OL　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2002-163300(P2002-163300)
(22)出願日　平成14年6月4日(2002.6.4)

(71)出願人　396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町４丁目１番８号
(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番１号
(74)代理人　100082876
弁理士　平山　一幸
(74)代理人　100069958
弁理士　海津　保三
(72)発明者　安藤　寿浩
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　蒲生　美香
茨城県つくば市並木２－１１４－１０３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ダイヤモンド状炭素膜の合成方法

(57)【要約】
【課題】低コストで合成でき、任意形状の表面を有する部材にも均一な厚さで被覆することができるダイヤモンド状炭素膜の合成方法並びにｐ型及びｎ型の導電性を有するダイヤモンド状炭素膜の合成方法を提供する。
【解決手段】合成装置の部材ホルダー５に部材３を配置し、有機液体１０を満たし、N_2 ガスをバルブ８を介して導入して合成装置内の残留空気をN_2 ガスで置換し、電極４を介して部材３に電流を流して加熱する。部材３の表面から有機液体１０のガスからなる気泡が発生すると共に、部材３の表面が気泡によって覆われる。有機液体１０の温度を有機液体１０の沸点以下に保つために水冷手段２を用いて冷却し、また、気相の有機液体１０を凝縮手段７にて液体槽１に戻す。所望のダイヤモンド状炭素膜の厚さに応じた一定時間、合成装置を上記の状態に保つことにより、ダイヤモンド状炭素膜が部材３上に合成される。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
部材を、沸点以下の温度に保った有機液体中で加熱して、この部材上に合成することを特徴とする、ダイヤモンド状炭素膜の合成方法。
【請求項２】
前記有機液体は、ベンゼン（C_6H_6）、シクロヘキサン（C_6H_{12}）、ｎヘキサン（C_6H_{14}）等の液化炭化水素、メタノール（CH_3OH）、エタノール（C_2H_5OH）等のアルコール類、又は、アセトン（CH_3COCH_3）等の液体含酸素有機化合物であることを特徴とする、請求項１に記載のダイヤモンド状炭素膜の合成方法。
【請求項３】
前記有機液体に、導電性を付与する元素を含む有機液体を添加することを特徴とする、請求項１に記載のダイヤモンド状炭素膜の合成方法。
【請求項４】
前記導電性を付与する元素を含む有機液体は、トリエチルボラン（$(C_2H_5)_3B$）、ｎ－ブチルアミン（$C_4H_9NH_2$）、トリフェニルホスフィン（$(C_6H_5)_3P$）、又は、メタンチオール（CH_3SH）であることを特徴とする、請求項３に記載のダイヤモンド状炭素膜の合成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はダイヤモンド状炭素膜の合成方法に関し、さらに詳しくは、有機液体中でのダイヤモンド状炭素膜の合成方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ダイヤモンド状炭素膜（ＤＬＣ：Ｄｉａｍｏｎｄ　Ｌｉｋｅ　Ｃａｒｂｏｎ）は、その非晶質構造による形状柔軟性、ダイヤモンドに近い硬度、優れた熱伝導率、高い絶縁性等を有することから、種々の部品の機械的保護膜としての使用が期待されている。
例えば、コンピュータなどの電子機器類において、ハードディスクの磁気記憶媒体円盤をダイヤモンド状炭素膜で覆い、磁気記憶ヘッドが万一接触した場合にも、機械的に磁気記憶媒体円盤を傷つけないための保護膜として、ダイヤモンド状炭素膜が使用されている。
また、ハードディスクのみならず、歯車、回転シャフト、軸受けといったあらゆる機械部品の機械的損傷、摩耗防止のための優れた保護膜としても用途が期待されている。
【０００３】
しかしながら、従来のダイヤモンド状炭素膜の合成方法は、化学気相堆積法（Ｐｈｙｓ．Ｒｅｖ．Ｂ４６，７１６９（１９９２）参照）によるものであり、化学気相堆積法は、高純度のガス、真空装置、排気装置及び高精度のガス流量・温度制御装置を必要とし、コストが高いという課題がある。
また、化学気相堆積法によるダイヤモンド状炭素膜の被覆は、被覆する部材の近傍で熱化学反応により生じた炭素を部品上に堆積して成長するものであるため、被覆される物体表面の凹凸によって成長速度が異なり、均一な厚さで被覆することが難しいという課題がある。
このため、従来は、ダイヤモンド状炭素膜の被覆は、ハードディスク等の平板状の部材に限られ、歯車、回転シャフト、軸受けといった任意形状の部材には使用することが難しかった。
【０００４】
また、ダイヤモンド状炭素膜は、上記に述べたように、ダイヤモンドと同等の硬度、熱伝導度絶縁性を有しているが、さらにダイヤモンドと同様に半導体である。従って、低コストでｐ型及びｎ型のダイヤモンド状炭素膜を合成できれば、高耐圧、高耐温度、高耐放射線特性を有する電子デバイスを実用化できる。
しかしながら現状では、低コストでｐ型及びｎ型のダイヤモンド状炭素膜を合成する方法

が知られていない。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記課題に鑑み、低コストで合成でき、任意形状の表面を有する部材にも均一な厚さで被覆することができるダイヤモンド状炭素膜の合成方法、並びにｐ型及びｎ型の導電性を有するダイヤモンド状炭素膜の合成方法を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明のダイヤモンド状炭素膜の合成方法は、部材を、沸点以下の温度に保った有機液体中で加熱して、部材上に合成することを特徴とする。

前記構成において、有機液体は、ベンゼン（C_6H_6）、シクロヘキサン（C_6H_{12}）、ｎヘキサン（C_6H_{14}）等の液化炭化水素、メタノール（CH_3OH）、エタノール（C_2H_5OH）等のアルコール類、又は、アセトン（CH_3COCH_3）等の液体含酸素有機化合物であることが好ましい。

また、本発明では、前記有機液体に、導電性を付与する元素を含む有機液体を添加することを特徴とする。

さらに、導電性を付与する元素を含む有機液体は、トリエチルボラン（$(C_2H_5)_3B$）、ｎ－ブチルアミン（$C_4H_9NH_2$）、トリフェニルホスフィン（$(C_6H_5)_3P$）、または、メタンチオール（CH_3SH）であることが好ましい。

【０００７】

上記方法によれば、装置コストが極めて低い。また、合成メカニズムが、部材の表面と有機液体の温度勾配によるから、部材表面の凹凸によらずに均一な膜厚で合成されることができる。また、原料とする有機液体は、種々の有機液体が可能であり、原料コストが極めて低い。さらに、特定の元素を構成元素とする有機液体を添加することにより、ｐ型及びｎ型のダイヤモンド状炭素膜を合成でき、導電性を付与したり、ｐｎ接合を形成したりできる。例えば、トリエチルボラン（$(C_2H_5)_3B$）等のＢを含む有機液体を添加すればｐ型となり、ｎ－ブチルアミン（$C_4H_9NH_2$）等のＮを含む有機液体、トリフェニルホスフィン（$(C_6H_5)_3P$）等のＰを含む有機液体、あるいは、メタンチオール（CH_3SH）等のＳを含む有機液体を添加すればｎ型となる。

【０００８】

【発明の実施の形態】

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を詳細に説明する。

図１は本発明の有機液体によるダイヤモンド状炭素膜を合成するための装置を示す図である。

図１を用いて本発明のダイヤモンド状炭素膜の合成方法を説明する。

この合成装置は、液体槽１の外側に液体槽１を冷却するための水冷手段２と、ダイヤモンド状炭素膜を付着させる部材３を保持し、かつ、部材３に電流を流すための電極４を有する部材ホルダー５と、液体槽１から蒸発する有機液体蒸気を冷却凝縮して液体槽１に戻す水冷パイプ６からなる凝縮手段７と、上記部材ホルダー５と凝縮手段７とN_2ガスを導入するバルブ８とを保持する蓋９を有し、液体槽１と蓋９で有機液体１０を密閉して保持する構成である。

【０００９】

この装置によれば、有機液体１０の温度を沸点以下に保持することができると共に、部材３の温度を高温に保持でき、ダイヤモンド状炭素膜の合成が可能になる。また、有機液体１０の気相が凝縮されてもどるため原料の有機液体１０を無駄にすることがなく、さらに有機気相と空気との混合による爆発、炎上の危険がない。また、不活性ガス導入手段８を有するから、液体槽１中での有機気相と空気との混合による爆発、炎上の危険がない。

【００１０】

次に、図１に示した合成装置を使用する場合の、本発明の有機液体によるダイヤモンド状炭素膜の合成方法を説明する。

最初に、導電性を有する部材３を洗浄し、図１で示した合成装置の部材ホルダー５に配置する。次いで有機液体１０を満たし、N_2ガスをバルブ８を介して導入して合成装置内の残留空気をN_2ガスで置換する。そして、電極４を介して部材３に電流を流して加熱する。部材３の表面から有機液体１０のガスからなる気泡が発生すると共に、部材３の表面がこの気泡によって覆われる。この際、有機液体１０の温度を有機液体１０の沸点以下に保つことが必要であり、水冷手段２を用いて冷却する。また気相の有機液体１０を凝縮手段７により液体１０に戻し、液体槽１に戻す。所望のダイヤモンド状炭素膜の厚さに応じた一定時間、合成装置を上記の状態に保つことにより、ダイヤモンド状炭素膜が部材３上に合成される。

【００１１】

有機液体は、例えば、ベンゼン（C_6H_6）、シクロヘキサン（C_6H_{12}）、ｎヘキサン（C_6H_{14}）等の液化炭化水素、メタノール（CH_3OH）、エタノール（C_2H_5OH）等のアルコール類、又は、アセトン（CH_3COCH_3）等の液体含酸素有機化合物が好ましい。

ｐ型あるいはｎ型のダイヤモンド状炭素膜を合成する場合は、ダイヤモンド結晶においてｐ型不純物あるいはｎ型不純物となる元素、例えば、硼素（Ｂ）、硫黄（Ｓ）、窒素（Ｎ）等の元素を構成元素とする有機液体を添加して合成する。部材の温度は６００～１３００℃が好ましく、また高温に保つほどダイヤモンド状炭素膜の合成速度が速い。

【００１２】

本発明のダイヤモンド状炭素膜の成長メカニズムは以下のように考えられる。部材３の表面は数百℃以上の高温であり、一方、部材３の表面に隣接する有機液体１０の温度は沸点程度の低温である。また、部材３の表面は有機液体１０のガスで覆われており、有機液体１０のガスに部材３の表面から液体１０に向かって急激な温度勾配が存在する。この急激な温度勾配により、有機液体１０のガス中で特異な熱分解反応が生じ、部材３上に非晶質のダイヤモンド状炭素膜が合成されると考えられる。

【００１３】

上記の方法によれば、図１に示したように装置コストが極めて低い。また、合成メカニズムが、部材の表面と有機液体の温度勾配によるから、部材表面の凹凸によらずに均一な膜厚で合成できる。原料とする有機液体は、種々の有機液体が可能であり、原料コストが極めて低い。また、特定の元素を構成元素とする有機液体を添加することにより、ｐ型及びｎ型のダイヤモンド状炭素膜を合成でき、導電性を付したり、ｐｎ接合を形成したりできる。

【００１４】

次に，本発明の実施例を説明する。

原料の有機液体として以下の４種類を用いた。

（ａ）メタノール（CH_3OH）、

（ｂ）エタノール（C_2H_5OH）、

（ｃ）アセトン（CH_3COCH_3）、

（ｄ）ベンゼン（C_6H_6）。

ダイヤモンド状炭素膜を被覆する部材には、表面を鏡面研磨したＳｉ基板を用いた。ダイヤモンド状炭素膜の合成装置は、図１と同等の装置を用いた。

【００１５】

図２は、ダイヤモンド状炭素膜の成長速度と部材温度との関係を有機液体の種類毎に比較した図である。図において、横軸は電流加熱による部材温度を示し、縦軸はダイヤモンド状炭素膜の成長速度を示している。

図からわかるように、部材温度が高いほど、また、炭素数の多い有機液体ほど成長速度が大きいことがわかる。

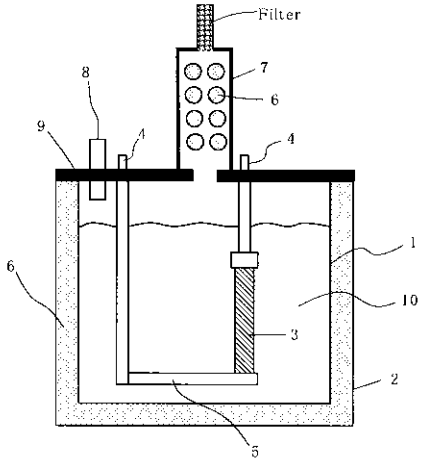
【００１６】

図３は、ベンゼン（C_6H_6）を原料の有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜の形状を示すＳＥＭ写真であり、図３（ａ）は、ダイヤモンド状炭素膜の表面形状、図３（

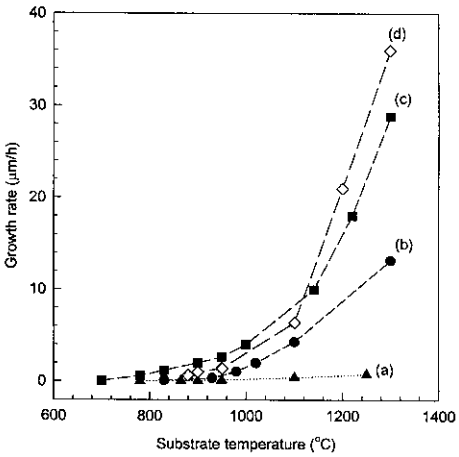
ｂ）は断面形状を示す図であり、図３（ｃ）は表面及び断面形状を示す。なお、図において３１はダイヤモンド状炭素膜、３２はＳｉ部材を示す。部材温度は８８０～９００℃である。
図からわかるように、ダイヤモンド状炭素膜の表面全体が平滑であり、また、膜厚も均一であることがわかる。
【００１７】
図４は、ベンゼン（C_6H_6）を原料有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜のラマンスペクトルを示す図である。横軸はラマンシフト量を示し、縦軸はラマン強度を示す。励起光波長は５１４．４７ｎｍである。
図からわかるように、１３４０～１３６０ｃｍ$^{-1}$付近をピークとしたいわゆるＤバンドと、１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$付近を中心としたいわゆるＧバンドが観測され、この薄膜がダイヤモンド状炭素膜であることを示している。
【００１８】
図５は、ベンゼン（C_6H_6）を原料有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜のＸ線光電子スペクトルを示す図である。横軸は光電子の結合エネルギーを示し、縦軸は光電子強度を示す。励起Ｘ線はＡＬ－Ｋα線を用いた。
図からわかるように、２７５ｅＶ付近にピークが観測され、膜が炭素のみから構成されていることを示す。なお、５３４ｅＶ付近に酸素のピークが観測されているが、極めて強度が小さく、これは、膜表面がわずかに酸化されているか、酸素が表面に吸着しているためと考えられる。
【００１９】
図６は、ベンゼン（C_6H_6）を原料有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜の電子線エネルギー損失分光スペクトルを示す図である。図において、横軸は電子線の運動エネルギーを示し、縦軸は電子線強度を示す。励起電子線の運動エネルギーは４９５ｅＶである。
図において、４９０ｅＶ（５ｅＶの損失）の微小なピークは、炭素－炭素間のπ結合に基づくピークであり、グラファイト成分は極めて微小であることがわかる。４８０～４７５ｅＶ（１５～２０ｅＶの損失）のピークはダイヤモンド状炭素膜に典型的なプラズモン損失である。このことからも、この膜は、ダイヤモンド状炭素膜であることが解る。
【００２０】
図２～６から明らかなように、本発明の方法によれば、非晶質のダイヤモンド膜、すなわち、ダイヤモンド状炭素膜（Ｄｉａｍｏｎｄ　Ｌｉｋｅ　Ｃａｒｂｏｎ）が合成できることがわかる。
【００２１】
上記実施例では、Ｓｉ部材上にダイヤモンド状炭素膜を成長する例について説明したが、Ｓｉに限らず導電性を有する物質であれば成長することができ、例えば、タングステン（Ｗ）、モリブデン（Ｍｏ）等の高融点金属には最適である。また、原料の有機液体に窒素（Ｎ）、リン（Ｐ）、または、イオウ（Ｓ）を含む有機液体を添加することによってｎ型のダイヤモンド状炭素膜を成長することができる。例えば、ｎ型ダイヤモンド状炭素膜を形成するには、ｎ－ブチルアミン（$C_4H_9NH_2$）、トリフェニルホスフィン（$(C_6H_5)_3P$）あるいは、メタンチオール（CH_3SH）を用いることができる。
【００２２】
図７は、本発明の方法で合成したダイヤモンド状炭素膜の物性値を示す図である。図から明らかなように、ダイヤモンドに近い密度、高度及び抵抗率を有していることがわかる。
【００２３】
なお、上記説明では、電流加熱によって部材を加熱する例について説明したが、勿論、電流加熱に限らず、抵抗加熱、赤外線加熱、レーザー加熱等の加熱装置を用いて加熱しても良いことは明らかである。またこの場合には、導電性を有しない部材上に合成することが可能である。
【００２４】

【発明の効果】
上記説明から理解されるように、本発明によれば、ダイヤモンド状炭素膜を低コストで合成することが可能で、任意形状の表面を有する部材にも均一な厚さで被覆することができる。また、ｐ型及びｎ型のダイヤモンド状炭素膜を合成することができる。
したがって、本発明を機械的強度の高い保護膜として、あるいは、半導体材料として用いれば極めて有用である。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の有機液体によるダイヤモンド状炭素膜を合成するための装置を示す概略構成図である。
【図２】ダイヤモンド状炭素膜の成長速度と部材温度との関係を有機液体の種類毎に比較した図である。
【図３】ベンゼン（C_6H_6）を原料の有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜の形状を示すＳＥＭ写真であり、（ａ）はダイヤモンド状炭素膜の表面形状を、（ｂ）は断面形状を示す図であり、（ｃ）は表面及び断面形状を示す。
【図４】ベンゼン（C_6H_6）を原料有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜のラマンスペクトルを示す図である。
【図５】ベンゼン（C_6H_6）を原料有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜のＸ線光電子スペクトルを示す図である。
【図６】ベンゼン（C_6H_6）を原料有機液体として成長したダイヤモンド状炭素膜の電子線エネルギー損失分光スペクトルを示す図である。
【図７】本発明の方法で合成したダイヤモンド状炭素膜の物性値を示す図である。
【符号の説明】
１　液体槽
２　水冷手段
３　部材
４　電極
５　部材ホルダー
６　水冷管
７　凝縮手段
８　バルブ
９　蓋
１０　有機液体
３１　ダイヤモンド状炭素膜
３２　Ｓｉ基板

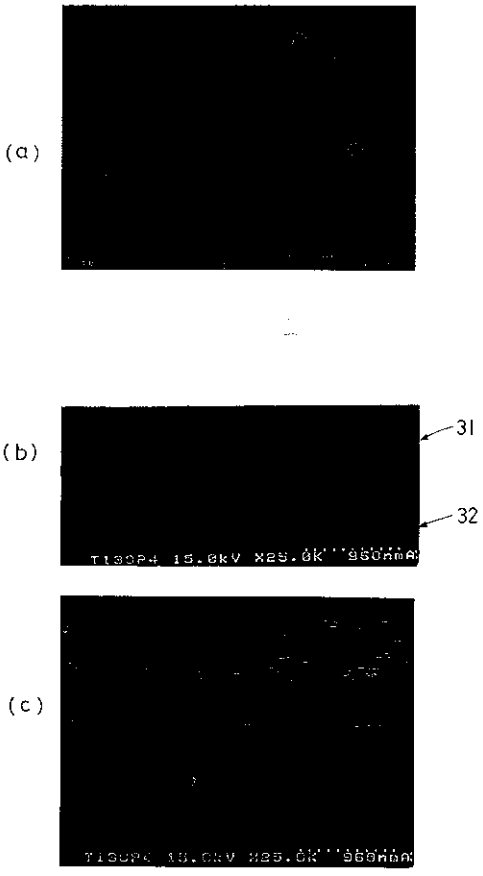
【図１】


Filter
8
7
6
9
4
4
1
6
10
3
2
5

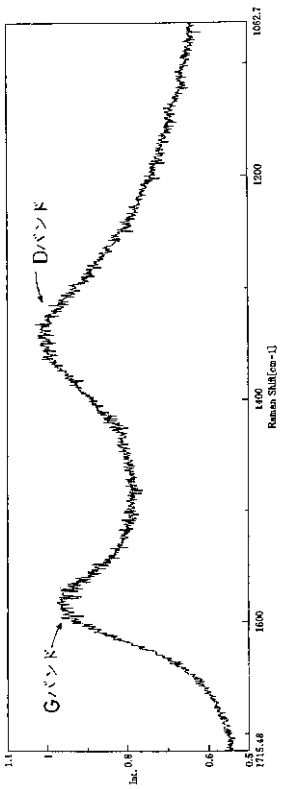
【図２】


40
30
20
10
0
Growth rate (μm/h)
(d)
(c)
(b)
(a)
600
800
1000
1200
1400
Substrate temperature (°C)

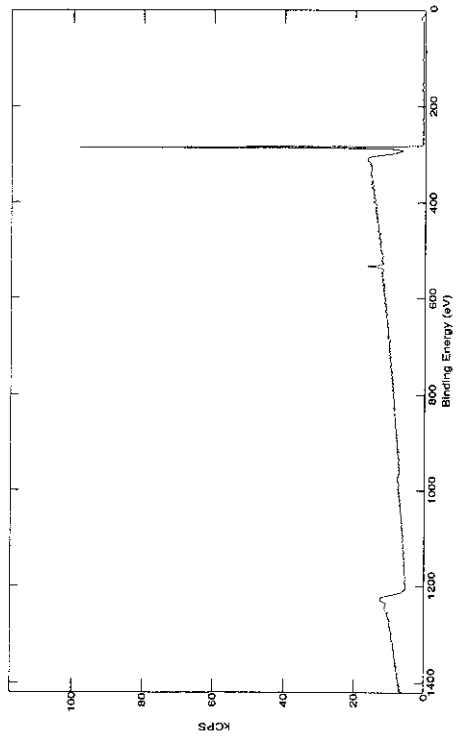
【図３】


(a)
(b)
31
32
(c)

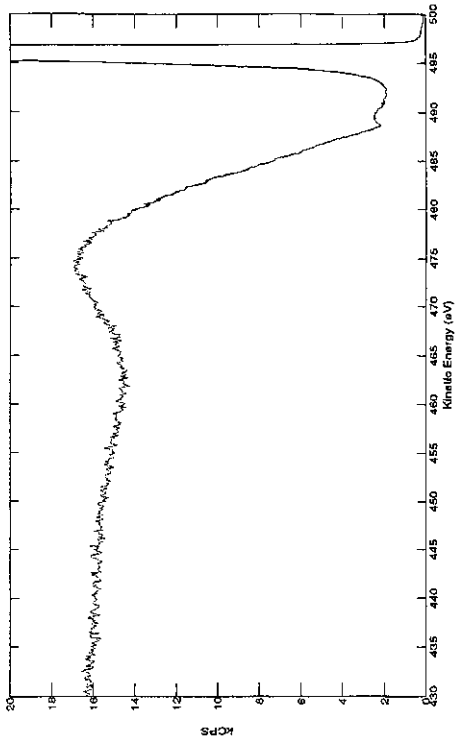
【図４】


Dバンド
Gバンド
Raman Shift[cm-1]

【図５】



【図６】



【図７】

密度	～３．４ｇ／ｃｍ^2
硬度	～７０ GPa（７０００kg／ｃｍ^2）
抵抗率	10^{7} ～ 10^{11} Ωcm （不純物ドープしない場合）
バンドギャップエネルギー	1.8 ～ 2.5 eV
sp^3成分	～ 80 %

（膜厚 ～２０μｍ）

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4G146 AA05 AB07 AD02 BA11 BA12 BA49 BC02