(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/110196 A1

(51) 国際特許分類:
*C01B 31/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054768

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 19 日(19.03.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-070037 2009 年 3 月 23 日(23.03.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋炭素株式会社(TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島５丁目７番１２号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 貴典 (KAWANO, Takanori) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島５丁目７番１２号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 田尾 理恵(TAO, Rie) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島５丁目７番１２号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島７丁目１２番５－６０５ Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

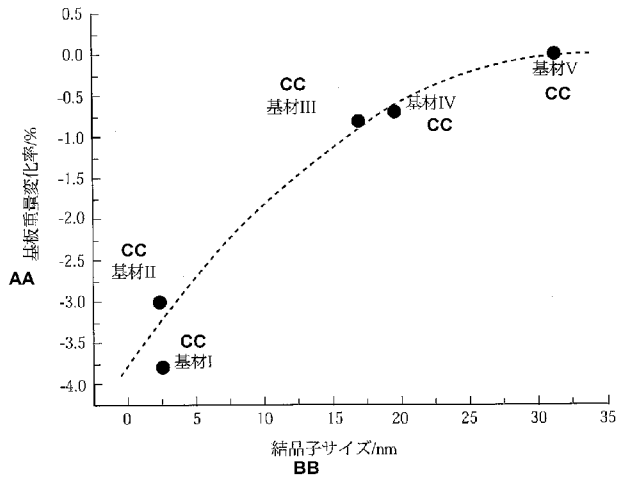
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CARBON MATERIAL COATED WITH DIAMOND THIN FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ダイヤモンド薄膜を被覆した炭素材料及びその製造方法

[図1]




AA SUBSTRATE WEIGHT CHANGE RATIO (%)
BB CRYSTALLITE SIZE (nm)
CC BASE MATERIAL (I - V)

**(57) Abstract**: Provided is a carbon material having a diamond thin film which inhibits a base material etching rate and has excellent adhesion by adhering diamond particles onto a carbonaceous base material in conditions less susceptible to etching by hydrogen radicals, and also provided is a method for producing the carbon material. The carbon material is obtained by placing diamond particles on the surface of a carbonaceous base material in which the weight loss is observed under diamond synthesis conditions and forming a diamond layer using the diamond particles as nuclei, wherein the weight per unit area of the diamond particles is controlled to $1.0 \times 10^{-4}$ $cm^2$ or more and less than $3.0 \times 10^{-3}$ $g/cm^2$.

(57) 要約: 本発明は、水素ラジカルによってエッチングの影響を受けにくい状態でダイヤモンド粒を炭素質基材上に添着させることで、基材エッチング速度を抑制し密着性に優れたダイヤモンド薄膜を備えた炭素材料及びその製造方法を提供することを目的としている。 ダイヤモンド合成条件下において重量減少が見られる炭素質基材の表面にダイヤモンド粒が配置され、更に、このダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層が形成された炭素材料であって、上記ダイヤモンド粒の単位面積当たりの重量が、１．０×１０－４ｇ／ｃｍ２以上３．０×１０－３ｇ／ｃｍ２未満に規制されることを特徴とする。

WO 2010/110196 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## ダイヤモンド薄膜を被覆した炭素材料及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、炭素質基材上へダイヤモンド薄膜を合成した炭素材料及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] ダイヤモンドはその強度、熱伝導率、耐薬品性等において有意義な特性を有し、それらの物性を発揮した工業材料を主とした応用展開へのポテンシャルが非常に高い材料である。ＣＶＤダイヤモンドはその成膜手法の発見より久しく、既に工業用途として主に切削、研削加工用を始めとして、（電子回路部品の）放熱基板や（過酷環境で働く）センサー、光学窓材、（素粒子物理学実験の）検出器、スピーカーの振動板など多岐にわたる分野で活躍しており、今後さらに用途は拡大することが期待されている。

[0003] 工業用途におけるダイヤモンドの作製手法としては、高圧合成法と気相合成法とに大別できる。前者は、ダイヤモンドの原料となる炭素源として例えば黒鉛に対して高温高圧を与えることにより、黒鉛からダイヤモンドへと転化する、自然界におけるダイヤモンドの生成を模した手法であり、後者はダイヤモンドの構成元素である炭素由来の原料をガス状態にし、電磁波若しくは発熱体を介した励起、分解を始めとする化学反応を経て、基板上にダイヤモンドとして再構築する手法である。

[0004] 上記気相合成法における代表的な手法としては、プラズマＣＶＤ（Ｐｌａｓｍａ－ａｓｓｉｓｔｅｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法、および熱フィラメントＣＶＤ（ＨＦＣＶＤ：Ｈｏｔ　Ｆｉｌａｍｅｎｔ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法、並びに燃焼炎（Ｃｈａｍｂｅｒ　ｆｌａｍｅ）法が挙げられる。これら手法の相違点は、気相空間での分子の分解・励起手段として、プラズマ中での電

子、イオン、ラジカル種、または発熱体、もしくは熱エネルギーによるものである点、即ち、エネルギーの与え方が異なる点にある。

[0005] 上記手法で合成されるダイヤモンドは膜状形態を成し、被覆材の表面形状を転写した形でダイヤモンドが得られる。また、原料となるガス種を選定することにより、ホウ素、リン、窒素などの不純物を膜中に含有（ドーピング）することが可能であり、これらの元素を導入した膜は、電気的に半導体的挙動を示し、含有量の増加に伴いやがて導体へと性質を変える。

[0006] ここで、各種炭素質基材上にＣＶＤダイヤモンドを成膜する際に、基材とＣＶＤダイヤモンド層との間には熱膨張係数差があり、過度の熱膨張係数差が存在する場合、成膜調製後の温度下降工程で、ＣＶＤダイヤモンド層は基材に対して圧縮、若しくは引っ張り方向に対して応力を受けるため、剥離に至ることがある。

[0007] 従来、この問題を解決する手段として、ＣＶＤダイヤモンド層と基材との間の付着力を上げる工夫として、基材表面を粗化することにより、ダイヤモンド層に対して機械的なアンカリングを行い保持する手法などが検討されてきた。例えば、ＣＶＤ法によって基材上にダイヤモンド層を形成する方法として、下記特許文献１に記載のブラスト処理により、基材表面を粗化して発生した凹凸の上にＣＶＤ法による膜を形成する方法が行われている。この方法により、凹凸面を転写した形で膜が形成され、接触面積を増やすと同時に基材が膜に対して楔を打つ形で固定（アンカリング）し、膜と基材間の付着力を高める。この方法による処理は、膜と基材との熱膨張係数差による膜の伸縮を原因とした剥離や、クラックの発生の防止を図ることができ、非常に有用な表面処理手法として実践されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－２２４９０２号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、ＣＶＤ法における炭素質基材へのダイヤモンド薄膜合成では、原料に水素を用いていることから、ダイヤモンド生成と平行して、活性化した水素ラジカルによるエッチングが基材表面で起きる。この現象により、基材表面がエッチングされるだけでなく煤が発生するため、炭素質基材とダイヤモンド薄膜との密着性が低下して、やはり剥離が生じるという課題を有していた。

[0010] そこで、本発明は、水素ラジカルによってエッチングの影響を受け難いダイヤモンド粒を炭素質基材上に添着させることで、基材エッチング速度を抑制し密着性に優れたダイヤモンド薄膜を備えた炭素材料及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために本発明は、炭素質基材の表面にダイヤモンド粒が配置され、更に、このダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層が形成された炭素材料であって、上記ダイヤモンド粒の単位面積当たりの重量が、１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$未満に規制されることを特徴とする。

[0012] ダイヤモンド粒は水素ラジカルによるエッチングの影響を受け難いので、このダイヤモンド粒が炭素質基材上に配置された状態でダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層を形成すれば、炭素質基材のエッチング速度が抑制され、これによって、炭素質基材の表面に密着性に優れたダイヤモンド層が形成されることになる。

尚、ダイヤモンド粒の単位面積当たりの重量を上記範囲に規制するのは、当該重量が１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$未満であると、ダイヤモンド粒の量が少な過ぎて、炭素質基材の表面にダイヤモンド粒を配置した効果が十分に発揮されない一方、当該重量が３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上になると、ダイヤモンド薄膜と炭素質基材との密着性が得られなくなり剥離するという不都合を生じるからである。

[0013] 上記ダイヤモンド粒の単位面積当たりの重量が、２．３×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上に規制されることが望ましい。

このように規制すれば、ダイヤモンド層の形成後に炭素質基材の重量が減少するのを抑制しつつ、ダイヤモンド層が炭素質基材から剥離するのを防止できる。

[0014] 前記ダイヤモンド粒は結晶性を有すると共に、ＸＲＤから得られる格子定数が０．３６ｎｍ以下であって、しかも０．００３μｍ以上１０μｍ以下のクラスター分布を有することが望ましい。

格子定数を０．３６ｎｍ以下に規制するのは、この値を超えた場合にはダイヤモンドとしての結晶性が悪く水素ラジカルによるエッチングの影響を受けやすいからである。また、クラスター分布を０．００３μｍ以上に規制するのは、０．００３μｍ未満のダイヤモンド粒は気相合成雰囲気下においてガスの流れによりチャンバー中に対流してしまう可能性がある一方、クラスター分布を１０μｍ以下に規制するのは、１０μｍを超えると炭素質基材に対する付着力が小さくなるからである。

[0015] 上記炭素質基材は、ダイヤモンド合成雰囲気において無垢の場合には－４．０%以下の重量減少がみられることが望ましく、また、上記炭素質基材は、一元系若しくは二元系の原料からなる炭素質であり、Ｘ線回折図形において２θ＝１０～３０°に現れる（００２）回折線の形状が非対称であり、且つ、少なくとも２θ＝２６°付近とこの２６°付近よりも低角の回折線の２本の成分図形を有することが望ましい。更に、上記炭素質基材は、上記２６°付近よりも低角の回折線から求めた結晶子サイズが２ｎｍ以上３２ｎｍ以下であることが望ましい。

[0016] 前記ダイヤモンド層は、窒素、ホウ素およびリンからなる群から選ばれた少なくとも１つの導電性付与元素を含有し、且つ、当該層の電気抵抗が１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上に規制されることが望ましい。

電気抵抗が１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満とするダイヤモンド層を作製するには、原料ガス濃度Ｂ（ホウ素）／Ｃ（炭素）の比率が１００００ｐｐｍを超え

る必要があるが、現在の装置性能から困難であり、また、過剰なドーパントは結晶成長によるダイヤモンド層の形成を著しく阻害する恐れがあるので、上記の如く規制するのが望ましい。尚、このことはホウ素に限らず、窒素、リンでも同様である。

[0017] 本発明炭素材料の製造方法は、ダイヤモンド粒を作製するステップと、単位面積当たりの重量が、１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$未満となるように、炭素質基材の表面にダイヤモンド粒を配置するステップと、気相合成法により、上記ダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層を形成するステップと、を有することを特徴とする。

このような方法により、上記炭素材料を作製することができる。

ここで、高圧合成法によるダイヤモンドの合成においては、核となるダイヤモンドは必要ではないが、大きな形状のダイヤモンドの合成は難しく、数ｍｍが最大である。一方、気相合成法によるダイヤモンドの合成においては、大きな形状の基材上にダイヤモンドの合成を行うことは可能であるが、成膜速度と製造コストの観点から、核となるダイヤモンドが必要となる。こうして得られたダイヤモンド薄膜を粉砕することでダイヤモンド粒を作製することも可能である。したがって、上記構成の如く、ダイヤモンド粒を作製し、これを炭素質基材の表面に配置した後、気相合成法によりダイヤモンド層を形成することにより、炭素質基材とダイヤモンド層との密着性を維持しつつ、広範囲にダイヤモンドを円滑に作製できる。尚、ダイヤモンド粒における単位面積当たりの重量を、１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$未満に規制するのは、上述した理由によるものである。

[0018] また、上記炭素質基材の表面にダイヤモンド粒を形成するステップにおいて、ダイヤモンド粒の配置はダイヤモンド粒を分散した溶液を用いて超音波による添着（超音波法）もしくはスプレー法によって行われるが、スプレー法により行われることがより望ましい。

ダイヤモンド粒を分散させる溶液としては、エタノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトニトリル、水、純粋、ポリビニ

ルアルコール溶液などを用いて分散させることができるが、低温で溶媒が除去可能であってダイヤモンド粒が比較的分散するエタノールを用いるのが好ましい。

当該方法によれば、炭素質基材の表面にダイヤモンド粒の層を簡単に形成することができ、しかも、炭素質基材とダイヤモンド粒とダイヤモンド薄膜との接着性が良好に保たれるからである。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、水素ラジカルによってエッチングの影響を受けにくい状態でダイヤモンド粒を炭素質基材上に添着させることで、基材エッチング速度を抑制し密着性に優れたダイヤモンド薄膜を備えた炭素質基材及びその製造方法を提供することができるという優れた効果を奏する。

## 図面の簡単な説明

[0020] [図1]炭素質基材の２６°付近よりも低角の回折線から求めた結晶子サイズに対するダイヤモンド合成条件における重量減少率の関係を示すグラフである。

[図2]ダイヤモンド粒における単位面積当たりの重量とダイヤモンド薄膜形成前後の基板重量変化量との関係を示すグラフである。

[図3]ダイヤモンド薄膜形成時に於ける炭素原料ガスに対するホウ素原料ガスの仕込み量と形成されたダイヤモンド薄膜の電気抵抗との関係を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0021] 先ず、高圧合成法によってダイヤモンド粒（平均二次粒子径：１μｍ）を作製した後、このダイヤモンド粒が１．０ｗｔ％の割合で分散されたエタノール溶液を作製し、超音波法を用いて炭素質基材にダイヤモンド粒を添着させた。その際の基材表面のダイヤモンド粒（ダイヤモンド種結晶）の単位面積当たりの重量は２．３×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0022] 次に、熱フィラメントＣＶＤ法を用い、下記に示す条件で、上記ダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層を形成した。

[0023] フィラメント種：タングステン

フィラメント温度：２４００℃

原料ガス：水素ガス、メタンガス、トリメチルボロンガス（尚、Ｂ〔ホウ素〕／Ｃ〔炭素〕＝１０００ｐｐｍの比率となるように、メタンガス、トリメチルボロンガスとで導入）

炉内圧力：５０Ｔｏｒｒ

処理時間：１１時間

[0024] 得られたダイヤモンド薄膜（ダイヤモンド層）について、Ｒａｍａｎ分光分析を行ったところ、１３３３ｃｍ$^{-1}$にダイヤモンドに起因するピークが観察された。また、得られたダイヤモンド薄膜について、ＳＥＭ観察を行ったところ、基材表面がダイヤモンド薄膜で覆われていること、及び、粒径約１μｍの自形を有するダイヤモンド粒から成る多結晶膜であるということが確認された。

## 実施例

[0025] 以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は下記実施例の内容によって制限されるものではない。

〔下記実施例及び比較例で用いる炭素質基材について〕

下記表１は、下記実施例及び比較例で用いる炭素質基材の結晶子サイズを示したものである。炭素質基材Ｉ～Ｖは、一元系若しくは二元系の炭素質原料からなり、Ｘ線回折図形において２θ＝１０～３０°に現れる（００２）回折線の形状が非対称であり、少なくとも２θ＝２６°付近と前記２６°付近よりも低角の回折線の２本の成分図形を有する炭素質基材である。

[0026]

[表1]

| 基材の種類 | ＸＲＤ回折（002）回折線において、２６°付近より低角側の回折線より求めた炭素質及び黒鉛の結晶子サイズ（ｎｍ） | 炭素質及び黒鉛基材の重量変化量（%） |
|---|---|---|
| 炭素質基材Ⅰ | ２．６ | －３．８１ |
| 炭素質基材II | ２．３ | －３．０１ |
| 炭素質基材III | １７．１ | －０．８１ |
| 炭素質基材Ⅳ | １９．８ | －０．７０ |
| 炭素質基材Ⅴ | ３１．３ | －０．０２ |

[0027] 図１は、前記炭素質基材Ｉ～Ｖの、ダイヤモンド粒を添着させない状態で、前記熱フィラメントＣＶＤ法の条件下に暴露した時における重量変化率を示すものである。前記２６°付近よりも低角の回折線から求めた結晶子サイズが小さい炭素質基材ほど重量減少変化を示しており、これは反応性の高い結晶子端面（エッジ面）が水素ラジカルと反応しやすく、水素ガスによりエッチングされ易い炭素質基材であることを示している。

[0028] 〔実施例１〕

上記発明を実施するための形態で示した方法により作製した炭素材料を用いた。

このようにして作製した炭素材料を、以下、本発明材料Ａ１と称する。

尚、炭素質基材には、最もエッチングされ易い炭素質基材Ｉを用いている。

[0029] 〔実施例２〕

エタノール溶液中のダイヤモンド粒の割合を１．０ｗｔ％とし、且つ、スプレー法により炭素質基材Ｉにダイヤモンド粒を添着させた他は、上記実施

例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、本発明材料Ａ２と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、５．７×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0030] また、得られたダイヤモンド薄膜について、Ｒａｍａｎ分光分析を行ったところ、１３３３ｃｍ$^{-1}$にダイヤモンドに起因するピークが観察された。更に、得られたダイヤモンド薄膜について、ＳＥＭ観察を行ったところ、基材表面がダイヤモンド薄膜で覆われていること、及び、粒径約１μｍの自形を有するダイヤモンド粒から成る多結晶膜であるということが確認された。

[0031] 〔実施例３〕

エタノール溶液中のダイヤモンド粒の割合を２．０ｗｔ％とした他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、本発明材料Ａ３と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、６．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0032] 〔実施例４〕

エタノール溶液のダイヤモンド粒の割合を０．０５ｗｔ％とした他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、本発明材料Ａ４と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、１．１×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0033] 〔実施例５〕

エタノール溶液中のダイヤモンド粒の割合を５．０ｗｔ％とし、且つ、スプレー法により炭素質基材Ｖにダイヤモンド粒を添着させた他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、本発明材料Ｂ１と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、２．３×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0034] 〔比較例１〕

ダイヤモンド粒を添着しない他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、比較材料Ｚ１と称する。

[0035] 〔比較例２〕

エタノール溶液中のダイヤモンド粒の割合を０．０１ｗｔ％とした他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、比較材料Ｚ２と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、１．０×１０$^{-5}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0036] 〔比較例３〕

エタノール溶液のダイヤモンド粒の割合を０．０１ｗｔ％とした他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、比較材料Ｚ３と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、２．０×１０$^{-5}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0037] 〔比較例４〕

エタノール溶液のダイヤモンド粒の割合を５．０ｗｔ％とした他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、比較材料Ｚ４と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0038] 〔比較例５〕

エタノール溶液のダイヤモンド粒の割合を１０．０ｗｔ％とした他は、上記実施例１と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、比較材料Ｚ５と称する。

尚、炭素質基材にダイヤモンド粒を添着したとき、基材表面におけるダイヤモンド粒濃度は、６．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$であった。

[0039] 〔実験１〕

上記本発明材料Ａ１～Ａ４、Ｂ１及び比較材料Ｚ１～Ｚ５について、ダイヤモンド薄膜の可否及び基材重量変化率について調べたので、それらの結果を、表２及び図２に示す。

[0040] [表2]

| 材料の種類 | 基材の種類 | 水溶液中の種結晶濃度 (wt%) | 基材表面の種結晶量 ($g/cm^2$) | 合成前後での重量変化率 (%) | 剥離の有無 |
|---|---|---|---|---|---|
| 比較材料Ｚ１ | 基材Ｉ | 0 | 0 | -3.81 | 有 |
| 比較材料Ｚ２ | | 0.01 | 1.0E-5 | -1.26 | |
| 比較材料Ｚ３ | | 0.01 | 2.0E-5 | -0.28 | |
| 本発明材料Ａ４ | | 0.05 | 1.1E-4 | -0.09 | 無 |
| 本発明材料Ａ１ | | 1.0 | 2.3E-4 | 0.10 | |
| 本発明材料Ａ２ | | 1.0 | 5.7E-4 | 0.01 | |
| 本発明材料Ａ３ | | 2.0 | 6.0E-4 | 0.12 | |
| 比較材料Ｚ４ | | 5.0 | 3.0E-3 | 0.12 | 有 |
| 比較材料Ｚ５ | | 10.0 | 6.0E-3 | 0.15 | |
| 本発明材料Ｂ１ | 基材Ｖ | 5.0 | 2.3E-4 | 0.13 | 無 |

[0041] 表２及び図２から明らかなように、比較材料Ｚ１、Ｚ２、Ｚ３では、ダイヤモンド層は基材との界面で剥離すると共に、ダイヤモンド層の形成前よりも形成後の方が基材重量が減少していることが認められ、また、比較材料Ｚ４、Ｚ５では、ダイヤモンド層の形成前よりも形成後の方が基材重量は増加しているものの、ダイヤモンド層は基材との界面で剥離することが認められる。

これに対して、本発明材料Ａ１、Ａ２、Ａ３では、ダイヤモンド層の形成前よりも形成後の方が基材重量が増加しており、しかも、ダイヤモンド層と基材との界面で剥離していないことが認められる。また、本発明材料Ａ４では、ダイヤモンド層の形成前よりも形成後の方が基材重量が若干減少しているものの、ダイヤモンド層と基材との界面で剥離していないことが認められる。

[0042] 尚、水素ラジカルによるエッチングの影響を最も受けにくい基材Ｖを用い

て作製した本発明材料Ｂ１においても、ダイヤモンド層の形成前よりも形成後の方が基材重量が増加しており、しかも、ダイヤモンド層と基材との界面で剥離していないことが認められる。

[0043] 〔実験２〕

上記本発明材料Ａ１を作製する際に、Ｂ〔ホウ素〕／Ｃ〔炭素〕の比率（以下、Ｂ／Ｃ比率と称する）を変えてメタンガスとトリメチルボロンガスとを導入し、作製された炭素材料の抵抗を調べたので、その結果を図２に示す。

図３から明らかなように、Ｂ／Ｃ比率が１００００ｐｐｍでホウ素量が飽和に近づきつつあるので、それ以上にホウ素を添加しても、極めて大量に添加しない限り抵抗の大幅な減少は望めないことがわかる。加えて、Ｂ／Ｃ比率が１００００ｐｐｍであっても、ダイヤモンドの結晶性は若干阻害されるため、これ以上Ｂ／Ｃ比率が大きくなると、結晶成長によるダイヤモンド層の形成が著しく阻害される恐れがある。したがって、Ｂ／Ｃ比率が１０００００ｐｐｍ以下（抵抗は０．００１Ωｃｍ以上）であることが望ましい。

[0044] 〔実験３〕

上記本発明材料Ａ１、Ａ２をフッ素発生用電解電極として用い、その電極性能について調べたので、その結果を以下に示す。

尚、実験は、本発明材料Ａ１、Ａ２を建浴直後のＫＦ－２ＨＦ系溶融塩中に陽極として取り付ける一方、ニッケル板を陰極として取り付け、電流密度２０Ａ／ｄｍ$^2$で定電流電解を実施した。

その結果、電解２４時間後の槽電圧は５．６Ｖであった。そして、引き続き電解を継続し、更に２４時間経過した後の槽電圧は５．６Ｖであり、時間経過により槽電圧は変化しないことが認められた。さらに、４８時間経過後の陽極発生ガスを分析したところ、発生ガスは$F_2$で発生効率は９８％であることが認められた。

## 産業上の利用可能性

[0045] 本発明は、炭素材料にダイヤモンド若しくは導電性ダイヤモンドの特性を

付与したものであり、フッ素発生用電解電極、放電加工のワーク、及び、熱伝導と絶縁とを利用したヒートシンク材などに用いることができる。

# 請求の範囲

[請求項1] 炭素質基材の表面にダイヤモンド粒が配置され、更に、このダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層が形成された炭素材料であって、

上記ダイヤモンド粒の単位面積当たりの重量が、１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$未満に規制されることを特徴とする炭素材料。

[請求項2] 上記ダイヤモンド粒の単位面積当たりの重量が、２．３×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上に規制される、請求項１に記載の炭素材料。

[請求項3] 前記ダイヤモンド粒は結晶性を有すると共に、ＸＲＤから得られる格子定数が０．３６ｎｍ以下であって、しかも０．００３μｍ以上１０μｍ以下のクラスター分布を有する、請求項１又は２に記載の炭素材料。

[請求項4] 上記炭素質基材は、ダイヤモンド合成雰囲気において無垢の場合には－４．０%以下の重量減少がみられる、請求項１～３の何れか１項に記載の炭素材料。

[請求項5] 上記炭素質基材は、一元系若しくは二元系の原料からなる炭素質であり、Ｘ線回折図形において２θ＝１０～３０°に現れる（００２）回折線の形状が非対称であり、且つ、少なくとも２θ＝２６°付近とこの２６°付近よりも低角の回折線の２本の成分図形を有する、請求項１～４の何れか１項に記載の炭素材料。

[請求項6] 上記炭素質基材は、上記２６°付近よりも低角の回折線から求めた結晶子サイズが２ｎｍ以上３２ｎｍ以下である、請求項５に記載の炭素材料。

[請求項7] 前記ダイヤモンド層は、窒素、ホウ素およびリンからなる群から選ばれた少なくとも１つの導電性付与元素を含有し、且つ、当該層の電気抵抗が１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上に規制される、請求項１～６の何れか１項に記載の炭素材料。

[請求項8] ダイヤモンド粒を作製するステップと、

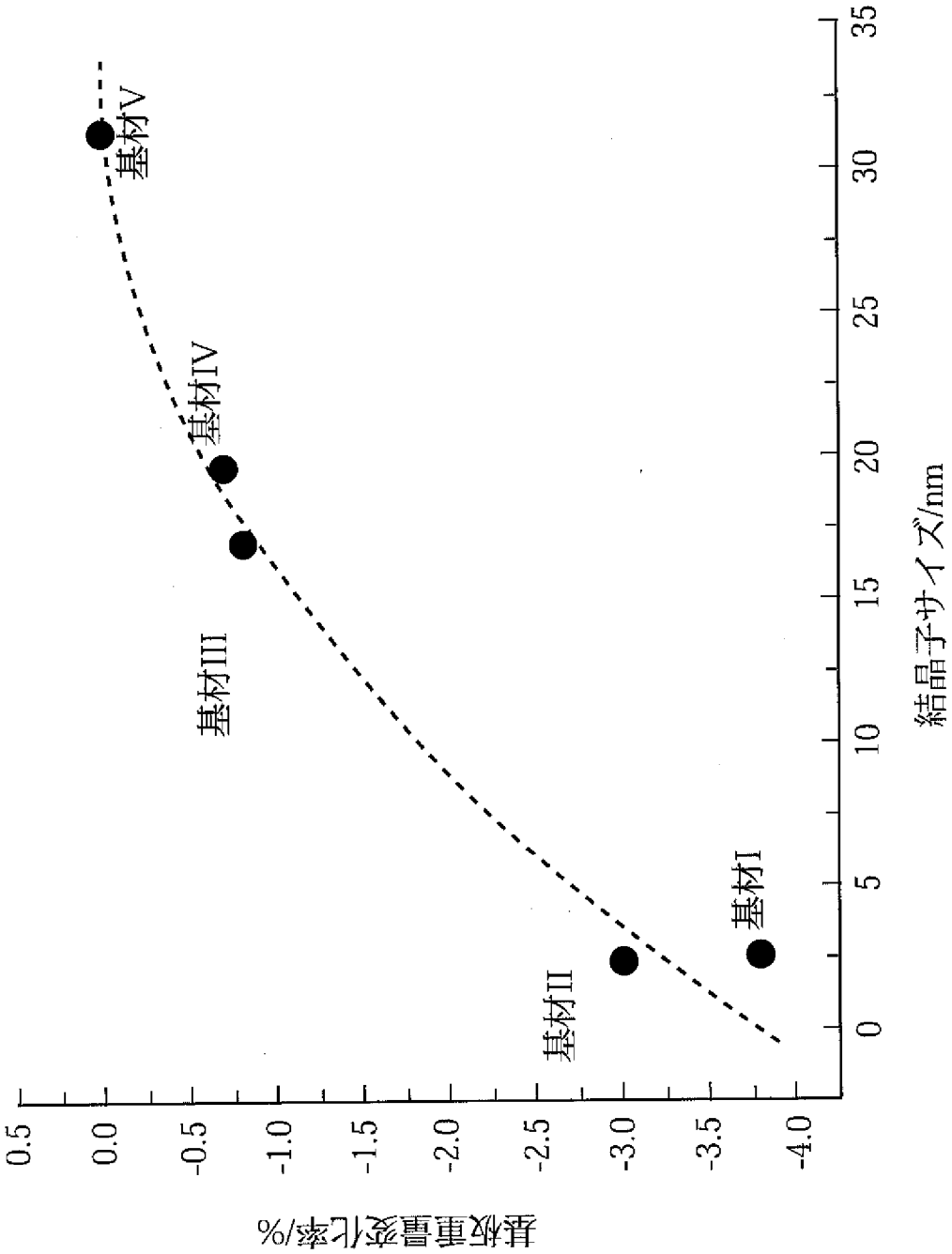
単位面積当たりの重量が、１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｃｍ$^{2}$以上３．０×１０$^{-3}$ｇ／ｃｍ$^{2}$未満となるように、炭素質基材の表面にダイヤモンド粒を配置するステップと、

気相合成法により、上記ダイヤモンド粒を核とするダイヤモンド層を形成するステップと、

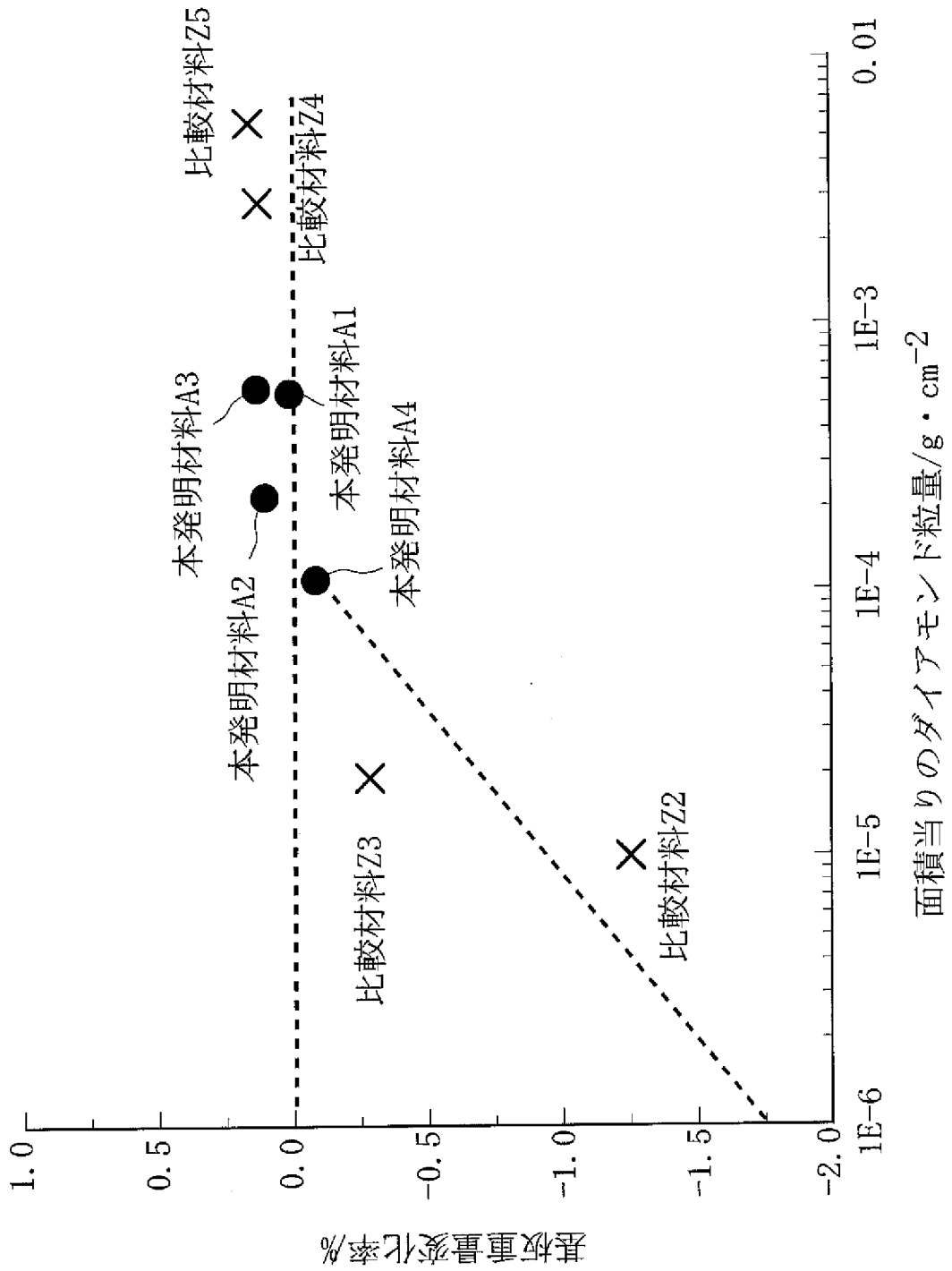
を有することを特徴とする炭素材料の製造方法。

[請求項9] 上記炭素質基材の表面にダイヤモンド粒を形成するステップにおいて、ダイヤモンド粒の配置はスプレー法により行われる、請求項８記載の炭素材料の製造方法。

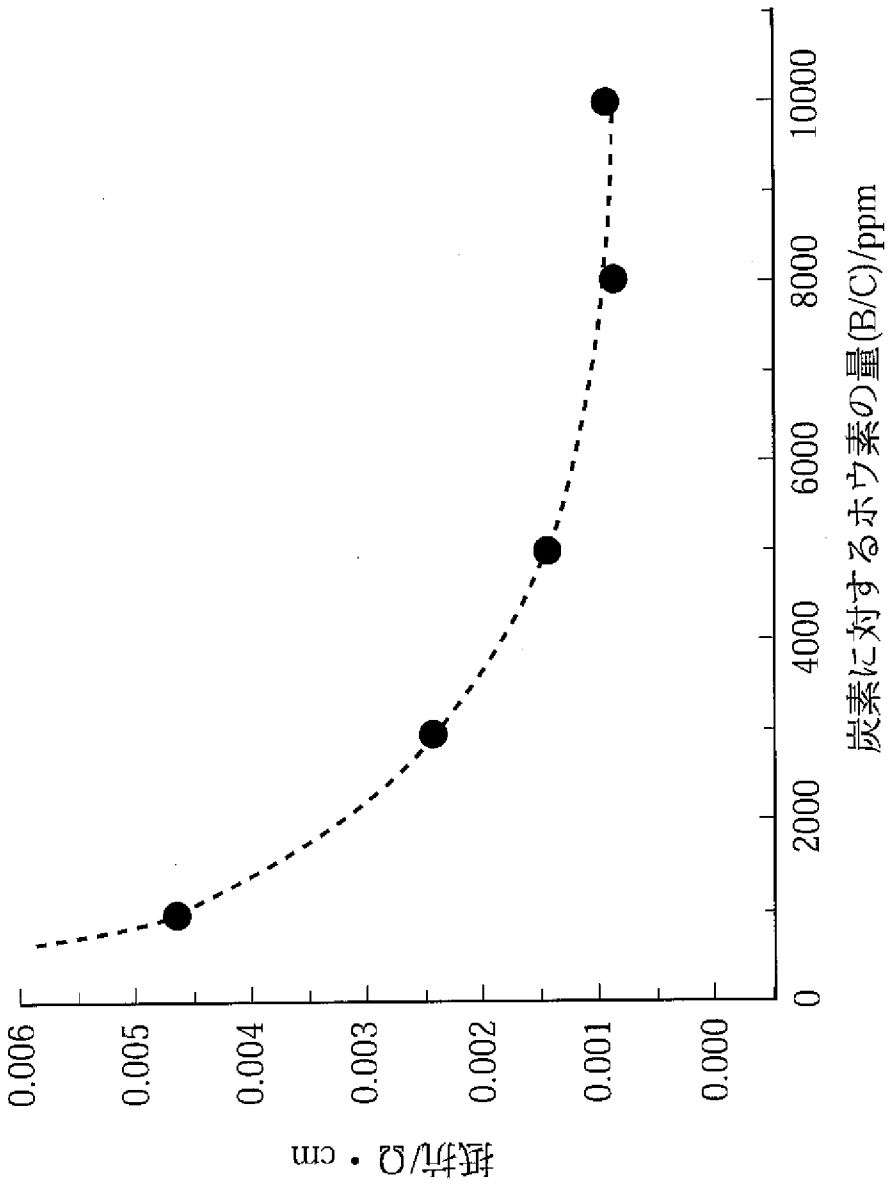
[図1]


基材V
基材IV
基材III
基材II
基材I
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
-3.5
-4.0
基板重量変化率/%
0
5
10
15
20
25
30
35
結晶子サイズ/nm

[図2]


比較材料Z5
比較材料Z4
本発明材料A3
本発明材料A1
本発明材料A2
本発明材料A4
比較材料Z3
比較材料Z2
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0.01
基板重量変化率/%
面積当りのダイアモンド粒量/g・cm-2

[図3]


抵抗/Ω・cm
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
0
2000
4000
6000
8000
10000
炭素に対するホウ素の量(B/C)/ppm

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/054768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C01B31/06*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B31/06

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y<br>A | JP 2007-277088 A (Kobe Steel, Ltd.),<br>25 October 2007 (25.10.2007),<br>claims; paragraphs [0012], [0021], [0041], [0042]<br>(Family: none) | 1,2,8<br>3-7,9 |
| Y<br>A | WO 2007/004647 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>11 January 2007 (11.01.2007),<br>claims; paragraphs [0004], [0022] to [0024], [0026] to [0028]<br>& US 2009/0226718 A & EP 1911859 A1 | 1,2,8<br>3-7,9 |

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 26 May, 2010 (26.05.10) | 08 June, 2010 (08.06.10) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/054768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2004-332108 A (Permelec Electrode Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), paragraphs [0017], [0023], [0027] & US 2004/0206624 A1 & EP 1468965 A1 & DE 602004002313 D & AT 339390 T | 1-9 |
| A | JP 5-345697 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 27 December 1993 (27.12.1993), paragraph [0004] (Family: none) | 1-9 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５４７６８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y<br>A | JP 2007-277088 A (株式会社神戸製鋼所) 2007.10.25, 特許請求の範囲、【0012】、【0021】、【0041】、【0042】 (ファミリーなし) | 1,2,8<br>3-7,9 |
| Y<br>A | WO 2007/004647 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.01.11, 請求の範囲、【0004】、【0022】-【0024】、【0026】-【0028】<br>& US 2009/0226718 A & EP 1911859 A1 | 1,2,8<br>3-7,9 |
| A | JP 2004-332108 A (ペルメレック電極株式会社) 2004.11.25, 【0017】、【0023】、【0027】 & US 2004/0206624 A1 & EP 1468965 A1 & DE 602004002313 D & AT 339390 T | 1-9 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>２６．０５．２０１０ | 国際調査報告の発送日<br>０８．０６．２０１０ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４７６０<br>小川　武<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６ |

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 5-345697 A（日産自動車株式会社）1993.12.27, 【0004】（ファミリーなし） | 1-9 |