

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4938754号
(P4938754)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	16/27	(2006.01)	C 2 3 C 16/27
C 2 3 C	16/02	(2006.01)	C 2 3 C 16/02
C 3 0 B	29/04	(2006.01)	C 3 0 B 29/04 A
C 0 1 B	31/06	(2006.01)	C 0 1 B 31/06 A

請求項の数 13 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2008-320608 (P2008-320608)	(73) 特許権者	502077634
(22) 出願日	平成20年12月17日(2008.12.17)		コンディアス・ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2009-149986 (P2009-149986A)		COND I A S G m b H
(43) 公開日	平成21年7月9日(2009.7.9)		ドイツ連邦共和国、イツェホエ、2552
審査請求日	平成20年12月17日(2008.12.17)		4、フラウンホッフアー・シュトラッセ
(31) 優先権主張番号	07024950.3		1 ベー
(32) 優先日	平成19年12月21日(2007.12.21)	(74) 代理人	100108855
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイト基板上にダイヤモンド層を堆積させるための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CVDプロセスによりグラファイト基板上にダイヤモンド層を堆積させるための方法であって、前記グラファイト基板を、前記CVDプロセスの前に、以下の前処理工程、すなわち、

エッチングガス雰囲気中において、真空中、T > 500 の温度で表面を洗浄する工程

、固着していない粒子を機械的に除去する工程、

微小のダイヤモンド粒子により、前記基板の表面に播種する工程、および

吸着された炭化水素および吸着された空気を除去するために、T > 500 の温度で、真空中で少なくとも1回の脱気処理を行なう工程

に供する方法。

【請求項 2】

前記表面を洗浄する工程を、エッチングガス雰囲気中において、真空中、T > 800 の温度で行なう、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記脱気処理を行なう工程を、T > 700 の温度で行なう、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記洗浄工程を水素雰囲気中に行なう請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記水素雰囲気を $P < 10 \text{ mbar}$ のガス圧力に調節する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

ダイヤモンド粒子の懸濁液を用いて前記基板表面への播種を行なう請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

続いて懸濁媒体を、前記グラファイト基板を加熱することにより除去する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 CVD プロセスの直前に前記脱気処理を行なう請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記 CVD プロセスを、水素中 $0.5 \sim 3.0\%$ のメタンのガス組成を用いて行なう請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記 CVD プロセスを、水素中、 2% のメタンのガス組成を用いて行なう請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

洗浄工程の前に、粗洗浄工程が追加される請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記粗洗浄工程を、有機溶媒により行なう請求項 11 に記載の方法。

20

【請求項 13】

続いて前記溶媒を除去するために、 $T > 150$ の高温で脱着工程を行なう請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明は、CVD プロセスによりグラファイト基板上にダイヤモンド層を堆積させるための方法に関する。

【0002】

真空コーティング装置中で CVD (化学蒸着) プロセスにより、炭素含有ガス相からダイヤモンド結晶を堆積させることによって、適切な基材上にダイヤモンドコーティングを作製することができることは知られている。この際のプロセスガスは、水素 (H_2) およびメタン (CH_4) である。ダイヤモンド層 (sp^3 炭素型) の析出は、熱力学的により安定的な炭素の結晶相 (sp^2 炭素型 - グラファイト) が抑制されることを前提としている。この目的のために、高い濃度の原子状水素が用いられる。というのは、この水素原子が二重結合を切り、望まない炭素相を選択的にエッチング除去することにより、ダイヤモンドの成長を安定化させるからである。必要とされる成長条件は、プロセスガスが熱的に活性化されるか、プラズマによって活性化されるかにより定まる。プロセスガスとして、水素中の 1% メタンを用いること、また、 $700 \sim 1000$ の成長温度および $40 \sim 400 \text{ mbar}$ のガス圧力を用いることも知られている。

30

40

【0003】

電気化学的な適用に対する需要が存在し、この場合には、グラファイト基板としてのグラファイト電極本体上にダイヤモンド層を有するダイヤモンド電極が形成される。CVD プロセスによるグラファイト基板上でのダイヤモンドコーティングの製造に関する問題は、CVD コーティングの際に、原子状水素によってエッチング除去して取り除かれるグラファイトも常に形成されることである。グラファイト基板の使用の際に、基板は、エッチングされ得る炭素の現に尽きることはない源となる。それ故に、通常の CVD 法は、グラファイト基板のダイヤモンドコーティングのためには使用できない。

【0004】

50

この問題は、CVDプロセスの際に、望ましくなく形成される sp^2 炭素型についての所望されるエッチング除去と、グラファイト基板のエッチングとを分けるために、グラファイト基板に、不活性の金属層、例えば金を中間層として設けることにより解決する。しかしながら、この解決策は、多くの電気化学的な適用には適していない。何故ならば、貴金属も、様々な電解液中で不安定だからである。

【0005】

従って、本発明の基礎となっている問題は、グラファイト基板へのダイヤモンドコーティングの直接的な堆積が確実に成功しなかったので、所定の電気化学的な適用のために、グラファイト基板を有するダイヤモンド電極を使用できないことにある。

【0006】

従って、グラファイト基板に、信頼性のあるダイヤモンドコーティングを可能にするという課題に本発明は基づいている。

【0007】

この課題を解決するために、CVDプロセスの前にグラファイト基板を、以下の前処理工程、すなわち、

エッチングガス雰囲気中において、真空中、 > 500 、好ましくは > 800 の温度で表面を洗浄する工程、

固着していない粒子 (loser Partikel) を機械的に除去する工程、

微小のダイヤモンド粒子により、基板の表面に播種する工程、および

吸着された炭化水素および吸着された空気を除去するために、 $T > 500$ 、好ましくは $T > 700$ の温度で、真空中で少なくとも1回の脱気処理を行なう工程に供する。

【0008】

本発明従う方法は、第1に、CVDプロセスにおいてグラファイト基板にダイヤモンド層を直接コーティングすることを可能にする。本発明による方法は、以下の発見に基づいている。すなわち、好ましくは電極本体の形態にあるグラファイト基板は、適切な方法で前処理する必要がある、この前処理は、CVDプロセスにおけるコーティングの際に、基板のための保護層として用いられ、かつ基板を水素ガスによるエッチングから保護する均一なダイヤモンド層が迅速に形成されることを保証するものである。保護層を形成する際には、通常の金属の電極本体の場合と同様のコーティングプロセスを行なう。

【0009】

本発明に係わる方法に、必要な場合に、粗洗浄工程を前もって行なうことができる。この粗洗浄工程によって、いずれもの考えられる脂質残渣および/またはオイル状残渣を除去する。従って、グラファイト基板上でのダイヤモンド層の成長が可能となる。本発明に従う方法の必須工程は、グラファイト基板の表面に播種することである。本発明によれば、基板の表面を、特にエッチング工程によって洗浄した後に既知の播種を行なう。この目的のために、グラファイト基板の表面を、真空中、エッチングガス雰囲気中において、好ましくは水素雰囲気中において、 > 500 、好ましくは > 700 、特に好ましくは > 800 の温度に晒す。この処理の最中に、グラファイトから、グラファイト粒子が露出する。従って、例えば CH_3 、 CH_2 、 CO 基の形態の表面粒子 (Randpartikel) を、グラファイト化合物から除去可能な粒子に形成した後、これらの粒子を機械的に除去する。グラファイト基板の表面をこのようにエッチング除去した後に、微小のダイヤモンド粒子を用いて基板表面への播種を行なう。播種は、それ自身既知の方法で、成長するダイヤモンド層が、既に存在するダイヤモンド材料の周囲に析出し、播種をしない場合よりも迅速かつ均質に成長することをもたらす。播種は、アルコール性または水性の液体を含む懸濁液によって行なうことができる。この液体は、グラファイトの多孔性の表面に移動し、そこに吸着される。それ故に、グラファイト基板の表面上でのダイヤモンド粒子の均一な分布がもたらされる。

【0010】

グラファイト基板は、通常、中実材料からなるのではなく、焼結された材料および/ま

10

20

30

40

50

たはプレス加工された材料からなる。このことは、結果として、グラファイトがかなりの多孔度を有することを示す。多孔度は、グラファイトのタイプに応じて、製造パラメータおよび製造方法に従って変化する。本発明による方法に重要であるのは、表面の前処理工程、すなわちこの表面から到達できる孔の表面に存在する空気、炭化水素および水を前処理工程により除去することである。従って、本発明では、グラファイト基板を少なくとも1回の脱気処理に供するのは、吸着された炭化水素および吸着された空気を除去するためである。この目的のために、 > 500 、好ましくは > 700 、特に好ましくは > 800 の温度を用いる。例えば播種の際に、グラファイト基板を水を用いて処理した場合には、脱気処理をすべての水を除去するためにも行なう。

【0011】

本発明に係わる前処理は、初めに、特に電極本体としてグラファイトを有するダイヤモンド電極のためのグラファイト基板上に、より耐性のダイヤモンドコーティングを形成することを可能にする。このことにより、ダイヤモンド電極についての新たな適用領域が開かれる。

【0012】

本発明による方法工程は、グラファイト基板の前処理のために必要であるが、但し、所定の順序でなされる必要はないことに注意すべきである。例えば、固着していない粒子の機械的な除去は、脱気処理の最終段階で、または脱気処理後にさらに行なうことができる。さらに、脱気処理の後に、基板表面にダイヤモンド粒子を播種することも考えられる。好ましい実施の形態で、播種が懸濁液によってなされるときは、続いて、脱着工程において懸濁液を除去する必要があるにすぎない。

【0013】

粗洗浄の工程を、有機溶媒、例えばイソプロパノールで行なうことが好ましい。続いて溶媒を除去するために、 > 150 、例えば 170 の高温で脱着工程を行なうことが重要である。アニールのためのこの脱着を、グラファイト基板の厚さおよび多孔度に基づいて十分な時間で行なう。

【0014】

仕上げ洗浄工程を水素雰囲気中、 $< 10 \text{ mbar}$ のガス圧力で行なうことが好ましい。ここでも、処理時間はグラファイト基板の多孔度および厚さに依存する。

【0015】

グラファイトの表面からの固着していない粒子の機械的な除去を、好ましくは、表面の拭き取り、または吹き飛ばし (Abpusten) によって行なう。

【0016】

本発明による脱気処理は、CVDプロセスの直前に好ましくは行なわれる、吸着された炭化水素および吸着された空気の除去のために、高温 (> 500) を提供した。場合によっては、除去可能な粒子の除去のみを、一度または再度行なえばよい。

【0017】

本発明に係わる前処理工程は、複数の段階で行なうこともできる。例えば、溶媒洗浄のために用いられた溶媒を、続いてすぐに、適切な脱着段階で除去することが適切である。同様のことが、グラファイトの表面にダイヤモンド懸濁液を用いて播種する場合の懸濁媒体の除去に当てはまる。これらの中間工程によって、主要な脱気処理の軽減が達成され、このことにより、吸着された炭化水素および吸着された空気が、表面から、特に表面から到達できる孔から除去される。

【0018】

実施例では、本発明に従う前処理を以下のように行った。すなわち、脱脂 / 脱油するために、有機溶媒としてイソプロパノールを用いてグラファイト表面を粗洗浄し、

約 10 mm 厚のグラファイト基板について、溶媒および吸着されない水を 170 で2時間のアニールにより除去するための脱着工程を行い、

真空 (圧力 $< 10 \text{ mbar}$) 中で10時間、炭化水素および空気を脱気し、

10

20

30

40

50

870、水素ガス中7 m b a rのガス圧力で、約1時間のアニールにより真空法における処理により表面を洗浄し、

洗浄の際、表面から生じた固着していない粒子を(拭き取りによって)機械的に除去し、

水性/アルコール性の懸濁媒体を用いて、グラファイトの表面にダイヤモンド懸濁液により播種し、

(グラファイト基板の厚さ10 mm)空気中で約2時間の170のアニールにより水性の懸濁媒体を除去するための脱着工程を行い、

真空中で10時間800を超える温度で、実際のコーティング工程の前に炭化水素および空気を脱気する。

10

【0019】

この例で明らかのように、吸着された炭化水素および吸着された空気を2工程で確実に除去するために、2つの脱気処理を行なう。この際にかかる処理時間は最適化されておらず、確実に十分に長い処理時間に設定している。

【0020】

CVDプロセスによる後続のダイヤモンドコーティングにおいては、グラファイトの強力なエッチングが得られるようにパラメータを調節する。前処理および播種により、迅速に均一なダイヤモンド層が形成される。ダイヤモンド層は、グラファイト基板を水素ガスによるさらなるエッチングから保護する。従って、従来の方法でその層のさらなる形成がなされ、CVDプロセスの従来パラメータによって調整されることができる。好ましいガス相組成は、 H_2 中の1%の CH_4 である。コーティング中での好ましいガス圧力は5 ~ 50 m b a r、さらに好ましくは10 ~ 30 m b a r、特に好ましくは10 ~ 20 m b a rである。

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (72)発明者 マティアス・フリダ
ドイツ連邦共和国、2 5 5 2 4 イツェホエ、マールヒナー・シュトラーセ 6
- (72)発明者 トルシュテン・マッテ
ドイツ連邦共和国、2 5 5 8 2 ホーヘナシュペ、シェーネ・アオズイヒト 4 エー
- (72)発明者 シャン・ムルカヒ
ドイツ連邦共和国、2 2 5 2 9 ハンブルク、マクス・タオ・シュトラーセ 5

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開2005-240074(JP,A)
特開2000-313982(JP,A)
特開2007-269627(JP,A)
特開2003-147527(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6
C 3 0 B 2 9 / 0 4