

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6684270号
(P6684270)

(45) 発行日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年3月31日(2020.3.31)

(51) Int.Cl.		F I			
C 2 3 C	14/24	(2006.01)	C 2 3 C	14/24	E
C 2 3 C	14/06	(2006.01)	C 2 3 C	14/06	F
C O 1 B	32/05	(2017.01)	C O 1 B	32/05	
C O 4 B	35/532	(2006.01)	C O 4 B	35/532	

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-514203 (P2017-514203)	(73) 特許権者	000222842
(86) (22) 出願日	平成28年4月22日 (2016.4.22)		東洋炭素株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/062749		大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
(87) 国際公開番号	W02016/171247	(74) 代理人	100130580
(87) 国際公開日	平成28年10月27日 (2016.10.27)		弁理士 小山 靖
審査請求日	平成31年4月9日 (2019.4.9)	(74) 代理人	100126963
(31) 優先権主張番号	特願2015-87676 (P2015-87676)		弁理士 来代 哲男
(32) 優先日	平成27年4月22日 (2015.4.22)	(74) 代理人	100131864
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 田村 正憲
		(72) 発明者	瀧本 裕治
			香川県観音寺市大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素蒸発源

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素と、少なくとも1つのヘテロ元素とを含有する炭素蒸発源であって、
上記ヘテロ元素がホウ素であり、炭素蒸発源の総量を100原子%としたときに、炭素蒸発源の総量に対する上記ホウ素の割合が0.3原子%以上30原子%以下に規制され、且つ、電気抵抗率が $25 \mu \cdot m$ 以下であることを特徴とする炭素蒸発源。

【請求項 2】

上記炭素は2種類以上の炭素質を含む、請求項1に記載の炭素蒸発源。

【請求項 3】

上記炭素質が、炭素骨材と、この炭素骨材間に存在する補助炭素とを含んでいる請求項2に記載の炭素蒸発源。

【請求項 4】

ヘテロ元素として、上記ホウ素と共に、第2族元素、第3族元素、第4族元素、第5族元素、第6族元素、鉄族元素(鉄、コバルト、ニッケル)、及び第13族元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素が用いられ、炭素蒸発源の総量に対する上記元素の割合が、それぞれ1原子%以上10原子%以下である、請求項1~3の何れか1項に記載の炭素蒸発源。

【請求項 5】

炭素蒸発源の総量を100原子%としたときに、炭素蒸発源の総量に対する上記ホウ素の割合が0.3原子%以上20原子%以下に規制される、請求項1~4の何れか1項に記

載の炭素蒸発源。

【請求項 6】

上記電気抵抗率が $20 \mu \cdot m$ 以下である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の炭素蒸発源。

【請求項 7】

上記電気抵抗率が $15 \mu \cdot m$ 以下である、請求項 6 に記載の炭素蒸発源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非晶質炭素膜を形成する際に用いられる炭素蒸発源に関する。

10

【背景技術】

【0002】

黒鉛を蒸発源として用い、真空アーク放電法、スパッタリング法等の PVD 法により DLC (Diamond-Like-Carbon) 膜などの非晶質炭素膜を形成する方法が知られている。PVD 法は固体の黒鉛を主たる蒸発源として用いることができるので、炭化水素ガスを主原料とする CVD 法に比べると DLC 膜中へ混入する水素量を少なく制限でき、水素で終端している炭素結合の割合を少なく制限できるため、CVD 法よりも硬質な DLC の成膜に適した手法である (非特許文献 1)。しかしながら、PVD 法を用いた場合であっても、DLC 膜と下地との密着性が不十分であったり、摺動抵抗が高くなったりするといった課題がある。

20

【0003】

そこで、DLC 膜と下地との密着性を向上させたり、摺動抵抗の低下を図る目的で、DLC 膜中へ炭素元素以外の元素種 (以下、ヘテロ元素) をドーピングしたりすることも知られており、例えば、モリブデン、チタン、タングステン等の元素をドーピングすることが提案されている (特許文献 1)。

【0004】

また、PVD 法を用いて上記ヘテロ元素を DLC 膜中へドーピングする場合には、黒鉛の蒸発源とは別に、ヘテロ元素を含む蒸発源を用意し、それらを同時に蒸発させる方法がある。しかしながら、当該方法では、黒鉛の蒸発とヘテロ元素を含んだ材料の蒸発とをそれぞれ制御する必要があるが、当該制御は困難であるということから、DLC 膜中のヘテロ元素の濃度をコントロールすることは容易ではない。そこで、ヘテロ元素 (ケイ素) を含有した炭素複合材料を蒸発源に用いることによってヘテロ元素を所定濃度含有した炭素蒸気を発生させる方法が提案されている (特許文献 2)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2001 - 316686 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 92408 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 監修 齋藤秀俊

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記ケイ素、モリブデン、チタン、タングステン等のヘテロ元素を含有した炭素複合材料を蒸発源に用いた場合、黒鉛の蒸発源に比べて蒸発速度が低いという課題があった。このように、蒸発速度が低いと、結果として DLC 膜の成膜速度が低くなって、DLC 膜の生産効率が低下するという課題を有していた。

【0008】

そこで本発明は、蒸発源の蒸発速度を高めて DLC 膜の成膜速度を高めることにより、

50

DLC膜の生産効率を向上することができる炭素蒸発源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】

【0009】

本発明は上記目的を達成するために、炭素と、少なくとも1つのヘテロ元素とを含有する炭素蒸発源であって、上記ヘテロ元素がホウ素であり、炭素蒸発源の総量を100原子%としたときに、炭素蒸発源の総量に対する上記ホウ素の割合が0.3原子%以上30原子%以下に規制され、且つ、電気抵抗率が $25\ \mu\cdot m$ 以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、炭素蒸発源の蒸発速度を高めてDLC膜の成膜速度を高めることにより、DLC膜の生産効率を向上することができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】炭素蒸発源の電気抵抗率と平均アーク電圧との関係を示すグラフ。

【図2】炭素蒸発源の電気抵抗率と蒸発速度との関係を示すグラフ。

【図3】蒸発源A1の偏光顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明者は、黒鉛及びヘテロ元素含有炭素蒸発源の蒸発過程を研究することにより、炭素蒸発源の蒸発速度は炭素蒸発源の電気抵抗率に強く影響を受けることを見出した。その機構は明らかではないものの、下記に示す理由によるものと考えられる。

【0013】

炭素蒸発源の電気抵抗率が高い素材は、低い電圧が印加されても容易に蒸発するため、蒸発源への投入電力が小さくても蒸発状態が維持される。結果として、蒸発源が得るエネルギーが小さくなるので、蒸発量は比較的少なくなる。一方、炭素蒸発源の電気抵抗率が低い素材は、高い電圧が印加されても容易には蒸発しないため、蒸発の維持には蒸発源への投入電力が大きくなる傾向がある。結果として、蒸発源が得るエネルギーが大きくなるので、蒸発量が比較的多くなる。つまり、炭素蒸発源の電気抵抗率が低い素材ほど、蒸発量が大きくなる傾向がある。

【0014】

ここで、蒸発量はアーク電流値の装置上の制限値を考慮しなければ、いくらでも高い電流値で放電することが可能であるが、現実的には設備的な制約や成膜の最適条件などの制限があるため、必然的に定電流制御のもとでの比較が前提となる。

【0015】

真空アーク蒸発法の場合は、炭素蒸発源の電気抵抗率が直接影響し、炭素蒸発源の電気抵抗率が低い素材ほど、蒸発量が大きくなる傾向がある。また、スパッタリング法の場合も同様に、炭素蒸発源の電気抵抗率が低い素材ほど、蒸発量が大きくなる傾向がある。これは、スパッタリング法の場合、炭素蒸発源の電気抵抗率が高い素材では、少ない投入電力でも炭素蒸発源が容易に加熱されてしまうために、グロー放電からアーク放電への好ましくない移行（いわゆる、アーキング現象）を誘発し、この結果、投入電力を大きくできない。一方、炭素蒸発源の電気抵抗率が低い素材では、投入電力を大きくできるので、蒸発速度を大きくできる。以上のことから、真空アーク蒸発法のみならずスパッタリング法の場合であっても、炭素蒸発源の電気抵抗率の影響を受けることとなる。

【0016】

ここで、スパッタリング法もしくは真空アーク放電法による非晶質炭素膜の製造に用いられる炭素蒸発源の構成は、以下の通りである。

【0017】

炭素と、少なくとも1つのヘテロ元素とを含有する炭素蒸発源であって、

上記ヘテロ元素がホウ素であり、炭素蒸発源の総量を100原子%としたときに、炭素

10

20

30

40

50

蒸発源の総量に対する上記ホウ素の割合が0.3原子%以上30原子%以下に規制され、且つ、電気抵抗率が $25\ \mu\cdot m$ 以下であることを特徴とする。

【0018】

有機物を700～1300で焼成して炭素化し、炭素化した材料を2000を超える高温に加熱処理すると、黒鉛的な結晶の積層規則性が生じてくる。この現象を黒鉛化処理といい、結晶構造が発達して、電気抵抗率の低い黒鉛材となる。しかしながら、ヘテロ元素を含有した炭素蒸発源に黒鉛化処理を施すとヘテロ元素が気化蒸発するため、当該炭素蒸発源に黒鉛化処理を施すのは困難である。このようなことから、ヘテロ元素を含有した炭素蒸発源では、電気抵抗率が高くなる。このように電気抵抗率が高い炭素蒸発源を用いて非晶質炭素膜を成膜すると、炭素蒸発源の蒸発速度が小さくなるという問題がある。

10

【0019】

そこで、上記構成の如く、ヘテロ元素としてホウ素を用い、当該ホウ素の割合を規制すると共に、電気抵抗率を $25\ \mu\cdot m$ 以下とすれば、この炭素蒸発源を用いた場合に、黒鉛材料と同等の蒸発速度を有することになる。これは、電気抵抗率を $25\ \mu\cdot m$ 以下とすることで、高い電圧が印加されても容易には蒸発しないため、蒸発の維持には蒸発源への投入電力が大きくなる。その結果として、蒸発源が得るエネルギーが大きくなって、炭素蒸発源の蒸発量が多くなるからである。

【0020】

尚、ホウ素の割合を上述のように規制するのは、ホウ素の割合が0.1原子%未満の場合にはホウ素元素の触媒黒鉛化作用による電気抵抗率の低減が不十分となる一方、30原子%を超える場合には炭素材料よりも電気抵抗率の高い炭化ホウ素の体積含有率が増すため、却って電気抵抗率の増加を招いてしまうからである。

20

また、電気抵抗率の下限は限定するものではないが、 $3.5\ \mu\cdot m$ 以上であるのが好ましい。電気抵抗率が $3.5\ \mu\cdot m$ 未満になると、蒸発させるための電力が過剰に必要となるためである。

【0021】

上記炭素は2種類以上の炭素質を含んでいることが望ましい。

2種類以上の炭素質を含んでいれば、1又は2以上の炭素質を変更することにより、電気抵抗率を容易に調整することが可能となる。

30

【0022】

上記炭素質は、炭素骨材と、この炭素骨材間に存在する補助炭素と、を含んでいることが望ましい。

このように炭素骨材間に補助炭素が存在していれば、炭素蒸発源内部の空隙が少なくなって、炭素間の接触面積が大きくなるので、電気抵抗率が一層低下する。したがって、蒸発源への投入電力が大きくなるので、炭素蒸発源の蒸発量がより多くなる。

尚、上記補助炭素とは炭素骨材以外の炭素であり、上述の如く炭素骨材間に存在している。

【0023】

上記ヘテロ元素とは、炭素および水素以外の元素をいう。例えば、上記ホウ素であるが、ホウ素と共に、第2族元素、第3族元素、第4族元素、第5族元素、第6族元素、鉄族元素（鉄、コバルト、ニッケル）、及び第13族元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素が用いられていても良い。具体的には、マグネシウム、カルシウム、イットリウム、ランタン、セリウム、ガドリニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、又はケイ素が例示される。尚、炭素蒸発源の総量に対する上記元素（第2族元素、第3族元素、第4族元素、第5族元素、第6族元素、鉄族元素、第13族元素）の割合は、それぞれ1原子%以上10原子%以下であることが望ましい。

40

このような構成であれば、上述の作用効果が一層発揮される。

尚、ホウ素以外の元素をホウ化物としてドーブさせる場合は、そのホウ化物を構成する

50

ホウ素に触媒黒鉛化作用を担わせることも可能となる。

【0024】

上記ヘテロ元素（ホウ素、アルミニウム、ケイ素等）を添加する場合、添加物は粉末状であることが好ましく、また、平均粒径が1 μm以上100 μm以下（特に5 μm以上50 μm以下）であることが望ましい。これは、平均粒径が1 μm未満の金属は入手が困難かコスト高となり、平均粒径が5 μm未満になると凝集を生じてしまい炭素原料との均一な分散が困難となる一方、平均粒径が100 μmを上回る塊状の場合は、炭素に対して金属を均一に分散させるのが困難となるからである。

【0025】

上記添加物は、上記ヘテロ元素の元素単体から構成されていても良いし、上記ヘテロ元素を含む化合物からなってもよい。このヘテロ元素を含む化合物としては、例えば、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、炭酸塩、無機酸あるいは有機酸との塩等が挙げられる。

10

【0026】

上記電気抵抗率が20 μ · m以下であることが望ましく、特に、15 μ · m以下であることが望ましい。

このように規制すれば、上述の作用効果が一層発揮される。

【0027】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜を金型に用いることができる。

具体的には、アルミ絞り加工用工具、リードフレームパンチ、曲げ具、プラスチック成型金型に用いることができる。

20

【0028】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜を切削工具に用いることができる。

具体的には、アルミ切削用スローアウェイチップ、ドリル、エンドミルに用いることができる。

【0029】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜を機械部品に用いることができる。

具体的には、油圧機器としての油圧シリンダー部品、動力伝達部品としてのギア、プーリー、ロボット部品としての間接やアーム、摺動部品としてのローラーシャフト、クランクジョイントに用いることができる。

30

【0030】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜を自動車部品に用いることができる。

具体的には、エンジン部品として例えば、バルブリフター、カムシャフト、ロッカーアーム、あるいは燃料噴射ポンプ部品、ハイブリッドカー部品、駆動系部品としてのクラッチ、カップリング、サスペンション部品に用いることができる。

【0031】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜をレンズの保護膜に用いることができる。

具体的には、通常のレンズ保護膜の他、屋外監視カメラや車載カメラ等厳しい環境で使われる赤外光学レンズなどの保護膜に用いることができる。

40

【0032】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜を医療器具に用いることができる。

具体的には、炭素材料の有する高い生体適合性を活用したステントや人工関節に用いることができる。

【0033】

上述の炭素蒸発源を用いて形成されたDLC膜を精密加工機器に用いることができる。

具体的には、マイクロギア成形用のナノインプリント型などが挙げられる。

【0034】

次に、ヘテロ元素含有炭素蒸発源の製造方法の一例を以下に示す。

まず、炭素骨材として人造黒鉛と、バインダーとしてのフェノール樹脂と、添加物とし

50

ての B_4C （平均粒径：15 μm ）とを所定の割合（例えば、ヘテロ元素含有炭素蒸発源の総量に対するホウ素の割合が10原子%）で混合した後、オープンロールにて混練する。次に、成形可能な粒度まで粉碎した後、粉碎物を成形し、更に、還元雰囲気下にて700～1300にて焼成する。最後に、上記焼成物を1600～2000で熱処理することにより、ヘテロ元素含有炭素蒸発源を作製する。

【0035】

ここで、上記炭素骨材となる炭素材料としては、人造黒鉛に限定するものではなく、天然黒鉛やキッシュ黒鉛などの黒鉛質、あるいはコークス、ガラス状炭素、カーボンブラックなどの炭素質等を用いることも可能である。また、炭素骨材となる炭素材料は粉末状であることが望ましく、その平均粒径は100 μm 以下であることが好ましい。特に、1 μm 以上100 μm 以下であることが好ましく、中でも5 μm 以上50 μm 以下であることが望ましい。これは、1 μm 未満の炭素材料はカーボンブラックを除いては入手が困難であり、5 μm 未満になると凝集により金属との均一な分散が困難となる一方、100 μm を超えると粒子離脱を生じて好ましくないという理由によるものである。

10

【0036】

上記バインダーとしては、上記フェノール樹脂に限定するものではなく、ピッチ、タール、フルフリルアルコール、フラン樹脂、イミド系樹脂ワニス等を使用することができる。尚、上記フェノール樹脂、ピッチ等は、当初は粉末状を成しているが、混練時に軟化する構成である。

また、上記炭素骨材自身が自己焼結性を有したり予めバインダーを混合させた炭素骨材を用いたりする場合には、バインダーを混合させる工程を省くことができる。

20

【実施例】

【0037】

（実施例1）

炭素骨材としての人造黒鉛と、バインダーとしての粉末状のフェノール樹脂と、添加物としての B_4C （平均粒子径：15 μm ）とを混合した後、オープンロールにて混練した。この混練時に、上記粉末状のフェノール樹脂が軟化するので、上記人造黒鉛間に、フェノール樹脂が存在することになる。次に、成形可能な粒度まで粉碎した後、粉碎物を成形し、更に、還元雰囲気中で焼成して、上記バインダーを炭素化させた。

【0038】

上記バインダーを炭素化させた物が補助炭素を構成することになる。このような構成であれば、黒鉛粉末の間の空隙に補助炭素が入り込み、成形体の空隙が少なくなるので、炭素間の接触面積が大きくなって、電気抵抗率が減少する。

30

【0039】

最後に、上記焼成物を2000で最終熱処理することにより、B元素を含有した炭素蒸発源を作製した。尚、上記混合時に、B元素を含有した炭素蒸発源（以下、B元素等のヘテロ元素を含有した炭素蒸発源を、単に、炭素蒸発源と称することがある）の総量に対するB元素の濃度が、0.3原子%となるように B_4C を添加した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A1と称する。

【0040】

（実施例2）

最終熱処理時の温度を1600とすると共に、炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度を2原子%となるように B_4C を添加した以外は、上記実施例1と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A2と称する。

【0041】

（実施例3）

最終熱処理時の温度を2000とした以外は、上記実施例2と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A3と称する。

40

50

【0042】

(実施例4)

炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度を5原子%となるように B_4C を添加した以外は、上記実施例2と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A4と称する。

【0043】

(実施例5)

炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度を5原子%となるように B_4C を添加した以外は、上記実施例3と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A5と称する。

10

【0044】

(実施例6)

炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度を10原子%となるように B_4C を添加した以外は、上記実施例2と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A6と称する。

【0045】

(実施例7)

炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度を10原子%となるように B_4C を添加した以外は、上記実施例3と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A7と称する。

20

【0046】

(実施例8)

炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度を20原子%となるように B_4C を添加した以外は、上記実施例3と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A8と称する。

【0047】

(実施例9)

バインダー成分としてピッチを混合した炭素骨材をマトリックスとして、炭素蒸発源の総量に対するB元素の濃度が1原子%となるように B_4C を添加すると共に、ヘテロ元素としてB元素と共にSi元素を用い、炭素蒸発源の総量に対するSi元素の濃度が2原子%となるようにSiC(平均粒子径: 5 μm)を添加し、Wコーン型混合器で均一に混合した後、成形し、更に還元雰囲気中で焼成して炭素化させた。最後に、上記焼成物を2000で最終熱処理することにより炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A9と称する。

30

【0048】

(実施例10)

ヘテロ元素としてB元素と共にTi元素を用い、炭素蒸発源の総量に対するTi元素の濃度が2原子%となるようにTiC(平均粒子径: 5 μm)を添加した以外は、上記実施例9と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A10と称する。

40

【0049】

(実施例11)

ヘテロ元素としてB元素と共にW元素を用い、炭素蒸発源の総量に対するW元素の濃度が2原子%となるようにWC(平均粒子径: 5 μm)を添加した以外は、上記実施例9と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A11と称する。

【0050】

(実施例12)

ヘテロ元素としてB元素と共にMo元素を用い、炭素蒸発源の総量に対するMo元素の濃度が2原子%となるようにMo(平均粒子径: 5 μm)を添加した以外は、上記実施例

50

9と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A12と称する。

【0051】

(実施例13)

ヘテロ元素としてB元素と共にGd元素を用い、炭素蒸発源の総量に対するGd元素の濃度が2原子%となるようにGd₂O₃(平均粒子径:5μm)を添加した以外は、上記実施例9と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源A13と称する。

【0052】

(比較例1)

ヘテロ元素としてB元素に代えてSi元素を用い、炭素蒸発源の総量に対するSi元素の濃度が5原子%となるようにSiC(平均粒子径:5μm)を添加した以外は、上記実施例2と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z1と称する。

【0053】

(比較例2)

粉砕物の成形時に高圧で成形することにより、成形時の比重を高くし、これにより、蒸発源Z1よりもかさ密度が高くなるような炭素蒸発源を作製した以外は、上記比較例1と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z2と称する。

【0054】

(比較例3)

粉砕物の成形時により高圧で成形することにより、成形時の比重をより高くし、これにより、蒸発源Z1、Z2よりもかさ密度が高くなるような炭素蒸発源を作製した以外は、上記比較例1と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z3と称する。

【0055】

(比較例4)

ヘテロ元素を積極的に添加せずに、炭素骨材として人造黒鉛と、バインダーとしてのフェノール樹脂とを混合すると共に、炭素化のみを行い、最終の熱処理を行わなかった以外は、上記実施例1と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z4と称する。

【0056】

(比較例5)

微粉砕したコークス粉末と黒鉛粉末をピッチバインダーで結合して成形して炭素化し、最終の熱処理で黒鉛化することで炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z5と称する。

【0057】

(比較例6)

微粉砕したコークスをピッチバインダーで結合して成形して炭素化し、最終の熱処理で黒鉛化することで炭素蒸発源を作製した。尚、上記成形時に、比較例5より高圧で成形することにより、成形時の比重をより高くし、これによって、蒸発源Z5よりもかさ密度が高くなるように構成した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z6と称する。

【0058】

(比較例7)

最終熱処理温度を1600とした以外は、実施例8と同様にして炭素蒸発源を作製した。

このようにして作製した炭素蒸発源を、以下、蒸発源Z7と称する。

【0059】

10

20

30

40

50

(実験1)

上記蒸発源 A 1 ~ A 1 2、Z 1 ~ Z 7 からテストピースを採取して物理特性を調査した。具体的には、以下の通りである。

テストピースの重量を体積で除した値からかさ密度を算出し、また、硬さの測定は室温にてショア硬度試験機 D 形を用いて測定した。電気抵抗率は J I S R 7 2 2 2 - 1 9 9 7 に基いて測定した。機械強度については、室温にてインストロン型材料試験機を用いて 3 点曲げによる曲げ強さを測定するとともに、室温にてテンシロン万能試験機を用いて圧縮強さを測定した。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

材料の種類	ヘテロ元素1		ヘテロ元素2			最終熱処理温度 (°C)	かさ密度 (Mg/m ³)	硬さ (HSD)	電気抵抗率 (μΩ・m)	機械強度	
	種類	化合物	割合 (atmic%)	種類	化合物					割合 (atmic%)	曲げ強さ (MPa)
蒸発源A 1			0.3			2000	1.75	106	17	79	216
蒸発源A 2			2			1600	1.71	73	20	59	150
蒸発源A 3						2000	1.75	71	13	52	136
蒸発源A 4			5			1600	1.71	69	21	63	151
蒸発源A 5						2000	1.75	69	13	50	124
蒸発源A 6			10			1600	1.77	72	19	60	140
蒸発源A 7	B	B ₄ C				2000	1.78	68	14	54	118
蒸発源A 8			20			2000	1.70	52	19	35	81
蒸発源A 9				Si	SiC	2000	1.74	96	14	82	199
蒸発源A 10				Ti	TiC	2000	1.84	106	16	103	224
蒸発源A 11			1	W	WC	2000	2.21	104	15	93	251
蒸発源A 12				Mo	Mo	2000	1.93	96	22	85	155
蒸発源A 13				Gd	Gd ₂ O ₃	2000	1.91	48	11	40	88
蒸発源Z 1						1600	1.57	54	38	34	83
蒸発源Z 2	Si	SiC	5			1600	1.73	68	31	49	113
蒸発源Z 3						1600	1.84	78	28	61	147
蒸発源Z 4						炭素化	1.67	55	30	57	151
蒸発源Z 5						黒鉛化	1.70	48	12	32	64
蒸発源Z 6						黒鉛化	1.92	64	9	56	119
蒸発源Z 7	B	B ₄ C	20			1600	1.67	57	26	38	96

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

上記表 1 から明らかなように、ヘテロ元素としてホウ素を含んだ蒸発源 A 1 ~ A 8 は、ヘテロ元素としてケイ素を含んだ蒸発源 Z 1 ~ Z 3 に比べて電気抵抗率が低く、ヘテロ元素を含んでいない蒸発源 Z 4 ~ Z 6 と略同等となっていることが認められる。また、ヘテロ元素としてホウ素と共にケイ素も含んだ蒸発源 A 9 でも、ヘテロ元素としてケイ素のみを含んだ蒸発源 Z 1 ~ Z 3 に比べて電気抵抗率が低くなっていることが認められる。更に、ヘテロ元素としてホウ素と共にチタン、タングステン、又はモリブデンも含んだ蒸発源 A 10 ~ A 13 でも、ヘテロ元素としてケイ素のみを含んだ蒸発源 Z 1 ~ Z 3 に比べて電気抵抗率が低くなっていることが認められる。

【 0 0 6 2 】

また、蒸発源 A 1 ~ A 13 は蒸発源 Z 1 ~ Z 6 と比べて、かさ密度は同等程度のものが多くなっているにも関わらず、一般的に、蒸発源 A 1 ~ A 13 の方が硬さや機械強度が大きくなっていることが認められる。特に、蒸発源 A 9 ~ A 12 では硬さや機械強度が極めて大きくなっていることが認められる。

10

尚、蒸発源 Z 7 はヘテロ元素としてホウ素を含んでいるにも関わらず、電気抵抗率が高くなっていることが認められる。したがって、ヘテロ元素としてホウ素を含んでいても、必ずしも電気抵抗率が低くなるものではないことがわかる。

【 0 0 6 3 】

(実験 2)

上記蒸発源 A 2、A 4、A 5、Z 1 ~ Z 3、Z 5、Z 6 から、直径 100 mm x 厚さ 12 mm の円板形状のターゲット材を作製して非晶質炭素膜の成膜試験を、下記の方法で実施した。尚、成膜方法としては真空アーク放電法を用い、成膜装置としては株式会社神戸製鋼所の U B M S 2 0 2 を用いた。

20

【 0 0 6 4 】

真空アーク放電を実施するに際し、アーク電流値を DC 20 A、プロセス圧力としてアルゴン 0.13 Pa、基板バイアス電圧を -100 V、基板加熱なしの条件で 90 分間成膜した。成膜する基材には SKD 11 を硬さ HRC 60 に調質し成膜面をラッピングすると共に、事前にスパッタリングで Cr 中間層を形成した上に、非晶質炭素膜 (DLC 膜) を成膜した。そして、成膜中のアーク電圧、基板に到来するイオン種に起因するバイアス電流値をモニタリングし、その時間平均値をそれぞれ平均アーク電圧、バイアス電流値とした。蒸発速度は、蒸発前後でのターゲット材の重量を成膜時間で除した値から算出した。ワーク温度は基板の背面に熱電対を挿入することで成膜中の温度上昇をモニタリングし、終了時の温度を確認した。それらの結果を表 2 に示す。また、炭素蒸発源の電気抵抗率と平均アーク電圧との関係について図 1 に示し、炭素蒸発源の電気抵抗率と蒸発速度との関係について図 2 に示す。

30

【 0 0 6 5 】

【 測 2 】

材料の種類	ヘテロ元素 1		ヘテロ元素 2		最終熱処理 温度 (°C)	平均アーク電圧 (V)	蒸発速度 (g/H)	平均バイアス 電流 (A)	ワーク温度 (終了時) (°C)
	種類	化合物	割合 (atmic%)	種類					
蒸発源 A 2	B	B ₄ C	2	—	1600	25.6	1.34	0.139	83
蒸発源 A 4			5		1600	25.9	1.27	0.124	78
蒸発源 A 5			5		2000	27.0	1.43	0.146	80
蒸発源 Z 1	Si	SiC	5	—	1600	23.5	0.82	0.078	67
蒸発源 Z 2			5		1600	23.5	0.93	0.100	75
蒸発源 Z 3			5		1600	24.8	0.91	0.090	70
蒸発源 Z 5	—	—	—	—	黒鉛化	27.7	1.42	0.160	83
蒸発源 Z 6					黒鉛化	28.2	1.44	0.191	87

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

上記表 2 から明らかなように、蒸発源 A 2、A 4、A 5 は蒸発源 Z 1 ~ Z 3 に比べて、平均アーク電圧と平均バイアス電流とが高くなっており、これに伴って、蒸発速度が格段に高くなっていることが認められる。また、蒸発源 A 2、A 4、A 5 は蒸発源 Z 5、Z 6 に比べて、平均アーク電圧と平均バイアス電流とが若干低くなっているが、蒸発速度は略同等であることが認められる。尚、ワーク温度（終了時）については、蒸発源 A 2、A 4、A 5 は蒸発源 Z 5、Z 6 よりも低く、蒸発源 Z 1 ~ Z 3 よりも若干高くなっているが、全く問題のないレベルである。

また、図 1 より、炭素蒸発源の電気抵抗率が高くなるほど、平均アーク電圧が低下することがわかり、図 2 より、炭素蒸発源の電気抵抗率が高くなるほど、蒸発速度が低下することがわかる。

【0067】

(実験 3)

上記蒸発源 A 1 を偏光顕微鏡を用いて調べたので、その結果を図 3 に示す。

図 3 から明らかなように、蒸発源 A 1 には、炭素骨材 1（白色或いは白っぽい部位であって、異方性が強い部分）と、この炭素骨材 1 間に存在する補助炭素 2（灰色の部位であって、バインダーを出発原料とする等方性が強い部分）とが存在していることが認められる。尚、図 3 中の符号 3（黒色の部位）は空隙であって、補助炭素 2 の存在により空隙 3 の体積が小さくなっている。

【0068】

ここで、2 種類以上の炭素質を含むか否かは、偏光顕微鏡の測定において、異なると思われる 2 箇所のラマンスペクトルの G バンド、D バンドのピーク比および G バンドの半値幅を比較することで推測できる。例えば、各種炭素質の微細構造のキャラクタリゼーションについては、各種文献（例えば、炭素 NO.175（1996）304 - 313 参照）において、それらを縦軸と横軸にとったマップを作成することにより、さまざまな炭素質の微細構造のキャラクタリゼーションを実施しうることが明示されている。

【産業上の利用可能性】

【0069】

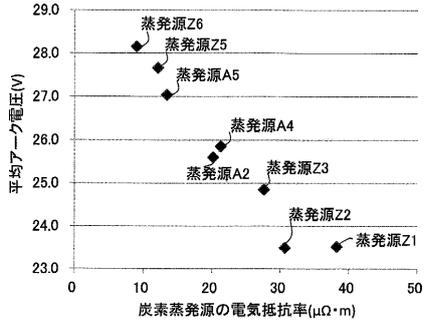
本発明の炭素蒸発源は、金型、切削工具、機械部品、自動車部品、レンズ、医療器具、或いは精密加工機器等に DLC 膜を形成する場合に蒸発源として用いることができる炭素。

10

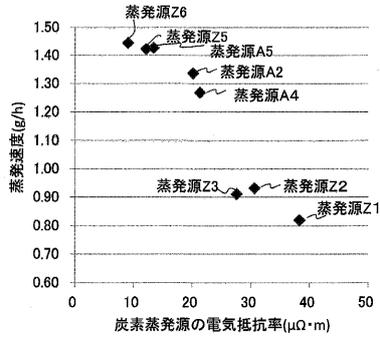
20

30

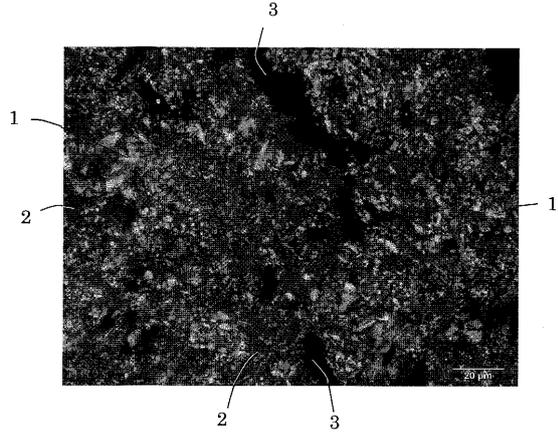
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 文滋

香川県観音寺市大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開2001-106585(JP,A)

特開平4-183853(JP,A)

特開昭54-6875(JP,A)

特開2012-92408(JP,A)

特開平3-170661(JP,A)

国際公開第2008/133156(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58

C01B 32/00 - 32/991

C04B 35/00 - 35/84