

(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2014-237890

(P2014-237890A)

(43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 16/455 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/455	4 K O 3 0
<b>C 2 3 C 16/26 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/26	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-98357 (P2014-98357)	(71) 出願人	504133110 国立大学法人電気通信大学 東京都調布市調布ケ丘一丁目5番地1
(22) 出願日	平成26年5月12日 (2014.5.12)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(31) 優先権主張番号	特願2013-100200 (P2013-100200)	(74) 代理人	100101247 弁理士 高橋 俊一
(32) 優先日	平成25年5月10日 (2013.5.10)	(72) 発明者	西永 泰隆 東京都調布市調布ケ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	田中 勝己 東京都調布市調布ケ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

最終頁に続く

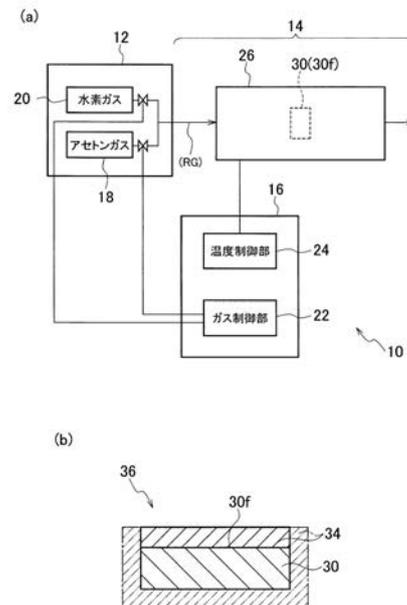
(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置および形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】成膜に要する時間を短縮することができ、且つ膜品質を向上させることが可能なダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置およびその形成方法を提供する。

【解決手段】ガス制御部22は、流動経路14が成膜温度に達するまで、キャリアガスをキャリアガス供給源20から流動経路14に供給するように制御すると共に、流動経路14が成膜温度に達した際に、炭素源が所定濃度で含まれるように、成膜用ガスをキャリアガス供給源20および炭化水素ガス供給源18から流動経路14に所定流量で供給するように制御するように構成されている。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ダイヤモンドライクカーボン膜を成膜する成膜対象物を配置し、成膜用ガスおよび前記成膜用ガス以外のガスを流動させる流動経路と、

水素ガス、窒素ガスまたはアルゴンガスの何れかを含むキャリアガスを所定流量で前記流動経路に供給するキャリアガス供給源と、

ケトン体、アルコール類またはカルボン酸の何れかのガスから成る炭素源を所定流量で前記流動経路に供給する炭素源ガス供給源と、

前記キャリアガス供給源および前記炭素源ガス供給源から前記流動経路へのガス流量を制御するガス制御部と、

前記流動経路の温度を上昇させる加温部と、

前記流動経路内の温度が所定温度となるように前記加温部を制御する温度制御部と、を備え、

前記ガス制御部は、前記流動経路が成膜温度に達するまで、前記キャリアガスを前記キャリアガス供給源から前記流動経路に供給するように制御すると共に、前記流動経路が成膜温度に達した際に、炭素源が所定濃度で含まれるように、前記成膜用ガスを前記キャリアガス供給源および前記炭化水素ガス供給源から前記流動経路に所定流量で供給するように制御することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 2】**

前記ガス制御部は、成膜完了後において、前記キャリアガス供給源から供給されるキャリアガスを前記流動経路に供給するように制御することを特徴とする請求項 1 に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 3】**

前記ガス制御部は、成膜前と成膜後とで、前記キャリアガスの種類を変更するように制御することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 4】**

前記成膜温度は、1000～1400 であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 5】**

前記成膜用ガスの前記炭素源と前記成膜用ガス以外のモル比が 0.18～0.30:1.0 であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 6】**

前記ケトン体は、アセトンであることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 7】**

前記キャリアガス供給源およびガス制御部によるガスの供給は、バブリングを經由して行われることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 8】**

前記成膜対象物は、所定のセラミックまたは所定の金属で構成されることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置。

**【請求項 9】**

水素ガスを流動させる流動経路に、ダイヤモンドライクカーボン膜を成膜する成膜対象物を配置する工程と、

前記水素ガスを所定流量で前記流動経路に流すと共に前記成膜対象物を室温から所定温度まで上昇させる工程と、

前記所定温度に達した際に、前記水素ガスをキャリアガスとして炭素源であるケトン体、アルコール類またはカルボン酸の何れかを所定の濃度で含む成膜用ガスを前記流動経路

10

20

30

40

50

に所定時間にわたって流動させる工程と、

前記所定温度の状態を所定時間にわたって保持する工程と

を有することを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 10】

前記炭素源としてのケトン体は、アセトンであることを特徴とする請求項 9 に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 11】

前記成膜対象物は、セラミックまたは金属で構成されることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 12】

前記成膜用ガスを流す前に、前記水素ガスを流動させることにより、前記成膜対象物の表面について前記水素ガスの還元作用により不純物除去を行うことを特徴とする請求項 9 から請求項 11 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 13】

前記成膜対象物の表面には、金属からなる触媒が塗布されていることを特徴とする請求項 9 から請求項 12 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 14】

前記金属からなる触媒は、セラミックで構成されることを特徴とする請求項 13 に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 15】

前記所定温度は、1000～1400 であることを特徴とする請求項 9 から請求項 14 の何れか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【請求項 16】

ダイヤモンドライクカーボン膜の形成後に、前記水素ガスを流動させることにより、前記成膜対象物上の前記ダイヤモンドライクカーボン膜の表面に残留している不要の炭素の除去を行うことを特徴とする請求項 9 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置および形成方法に係り  $sp^3/sp^2$  構造比が比較的高いダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置および形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

硬度、摺動性などの特性に加えて、耐熱性、耐融着性、耐溶着性に優れ、しかも極めて平坦な表面を備えたダイヤモンドライクカーボン (Diamond Like Carbon。以下「DLC」ともいう。) 膜は、工具等の硬質被覆材などとして実用化されている。

【0003】

DLC 膜は、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置を用いて低温で作製できることが広く知られている。

【0004】

しかし、プラズマ CVD 装置は装置自体が複雑な作りとなり装置導入コストが高くなるという難点がある。

【0005】

そこで、大気圧中での DLC 膜の作成を可能にする大気圧熱分解法が開発されつつある (例えば、特許文献 1、2 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特許第 5 0 0 2 8 0 3 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 2 6 0 6 7 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

ところが、上記従来の大気圧熱分解法による D L C 膜の形成方法は、成膜に例えば 1 時間以上の時間を要していた。

【 0 0 0 8 】

即ち、比較的大きな試料表面に D L C 膜を形成する場合に、単位表面当たりの D L C 量を増大させる必要から反応に必要な炭化水素を供給するために長時間の反応時間を必要とするという難点があった。

【 0 0 0 9 】

また、炭素源としてメタンを用いた場合には、形成された D L C 膜の表面に煤状の不要な炭素が残留するという不都合もあった。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上述のような課題を解決すべくなされたものであり、成膜に要する時間を短縮することができ、且つ膜品質を向上させることが可能なダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置および形成方法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 1 1 】

前記課題を解決するため、本発明に係るダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置は、ダイヤモンドライクカーボン膜を成膜する成膜対象物を配置し、成膜用ガスおよび前記成膜用ガス以外のガスを流動させる流動経路と、水素ガス、窒素ガスまたはアルゴンガスの何れかを含むキャリアガスを所定流量で前記流動経路に供給するキャリアガス供給源と、ケトン体、アルコール類またはカルボン酸の何れかのガスから成る炭素源を所定流量で前記流動経路に供給する炭素源ガス供給源と、前記キャリアガス供給源および前記炭素源ガス供給源から前記流動経路へのガス流量を制御するガス制御部と、前記流動経路の温度を上昇させる加温部と、前記流動経路内の温度が所定温度となるように前記加温部を制御する温度制御部とを備え、前記ガス制御部は、前記流動経路が成膜温度に達するまで、前記キャリアガスを前記キャリアガス供給源から前記流動経路に供給するように制御すると共に、前記流動経路が成膜温度に達した際に、炭素源が所定濃度で含まれるように、前記成膜用ガスを前記キャリアガス供給源および前記炭化水素ガス供給源から前記流動経路に所定流量で供給するように制御することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、本発明に係るダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法は、水素ガスを流動させる流動経路に、ダイヤモンドライクカーボン膜を成膜する成膜対象物を配置する工程と、前記水素ガスを所定流量で前記流動経路に流すと共に前記成膜対象物を室温から所定温度まで上昇させる工程と、前記所定温度に達した際に、前記水素ガスをキャリアガスとして炭素源であるケトン体、アルコール類またはカルボン酸の何れかを所定の濃度で含む成膜用ガスを前記流動経路に所定時間にわたって流動させる工程と、前記所定温度の状態を所定時間にわたって保持する工程とを有することを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば以下の効果を奏することができる。

【 0 0 1 4 】

即ち、本発明に係るダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置によれば、 $s p^3 / s p^2$  構造比が、0.32 ~ 0.5 であり、ラマン分光法における G バンドピークの半値幅が、 $70 \text{ cm}^{-1}$  以下であることにより、硬度が高く、抵抗率の高い優れた特性を有するダイヤモンドライクカーボン膜を得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明に係るダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法によれば、炭素源としてメタンを用いる場合に比して、成膜に要する時間を大幅に短縮することができる。

## 【 0 0 1 6 】

また、成膜用ガスを流す前に、水素ガスを流動させることにより、成膜対象物の表面について水素ガスの還元作用により不純物除去を行う場合には、成膜対象物の表面を清浄化して成膜品質を向上させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

また、成膜対象物の表面に、所定の触媒を塗布する場合には、成膜温度をより低温とすることができる。

## 【 0 0 1 8 】

また、ダイヤモンドライクカーボン膜の形成後に、水素ガスを流動させることにより、成膜対象物上のダイヤモンドライクカーボン膜の表面に残留している不要の炭素の除去を行う場合には、成膜品質を一層向上させることができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 ( a ) は、実施の形態に係る成膜装置の概念を説明する模式図であり、 ( b ) は、成膜対象物に D L C 膜が形成された状態を示す断面図である。

【 図 2 】 管状の電気炉の概略構成を示す模式図である。

【 図 3 】 実施の形態に係る成膜装置を用いた成膜実験例の電気炉内温度と時間との関係を示すグラフである。

【 図 4 】 成膜用ガスの生成方法を示す模式図である。

【 図 5 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 6 0 、 熱分解温度 : 1 2 0 0 ) で成膜された D L C 膜のラマンスペクトルを示すグラフである。

【 図 6 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 6 0 、 熱分解温度 : 1 2 0 0 ) で成膜された D L C 膜の X P S スペクトルを示すグラフである。

【 図 7 】 実施の形態において所定条件で成膜された D L C 膜中の  $s p^3 / s p^2$  構造比と G ピークの半値幅 ( f w h m ) の関係を示すグラフである。

【 図 8 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度 ( 触媒無しの場合と有りの場合 ) とラマンシフトの G ピーク位置との関係を示すグラフである。

【 図 9 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度 ( 触媒無しの場合と有りの場合 ) と G - ピーク半値幅との関係を示すグラフである。

【 図 1 0 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度 ( 触媒無しの場合と、触媒有りの場合 ) とラマンスペクトルの G ピークと D ピークの面積強度の比、  $I ( D ) / I ( G )$  比との関係を示すグラフである。

【 図 1 1 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度 ( 触媒無しの場合と有りの場合 ) と  $s p^3 / s p^2$  構造比との関係を示すグラフである。

【 図 1 2 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度と光学バンドギャップとの関係を示すグラフである。

【 図 1 3 】 アセトン捕集装置の概略構成を示す図である。

【 図 1 4 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度と抵抗値との関係を示す図表である。

【 図 1 5 】 実施の形態において所定条件 ( アセトン湯浴温度 : 5 0 、 6 0 ) で成膜された D L C 膜の  $s p^3 / s p^2$  構造比と電気抵抗率との関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

以下、本発明の一例としての実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。ここで、添付図面において同一の部材には同一の符号を付しており、また、重複した説明は省略されている。なお、ここでの説明は本発明が実施される最良の形態であることから、本発明は当該形態に限定されるものではない。

## [ D L C 膜の形成方法の実施の形態 ]

実施の形態に係る D L C 膜の形成方法は、次の ( a ) ~ ( d ) の形成工程を有する。即ち、

( a ) 水素ガスを流動させる流動経路に、ダイヤモンドライクカーボン膜を成膜する成膜対象物を配置する工程、

( b ) 前記水素ガスを所定流量で前記流動経路に流すと共に前記成膜対象物を室温から所定温度まで上昇させる工程、

( c ) 前記所定温度に達した際に、前記水素ガスをキャリアガスとして炭素源であるケトン体、アルコール類またはカルボン酸の何れかを所定の濃度で含む成膜用ガスを前記流動経路に所定時間にわたって流動させる工程、

( d ) 前記所定温度の状態を所定時間にわたって保持する工程、  
である。

## 【0021】

なお、本実施の形態において、前記炭素源としてのケトン体として、アセトン (  $\text{C H}_3 \text{ C O C H}_3$  ) を用いた。

## 【0022】

ケトン体としては、アセトン以外にアルデヒド等を用いることもできる。また、ケトン体に代えて、メタノールやエタノール等のアルコール類を用いることもできる。

## 【0023】

成膜対象物は、所定のセラミックまたは所定の金属で構成されるようにできる。セラミックとしては、アルミナ、シリカ等を用いることができる。金属としては、鉄、モリブデン鋼などを用いることができる。

## 【0024】

また、成膜用ガスを流す前に、水素ガスを流動させることにより、成膜対象物の表面について前記水素ガスの還元作用により不純物除去を行う工程を有するようにしても良い。

## 【0025】

また、成膜対象物の表面には、所定の触媒が塗布されるようにしても良い。なお、所定の触媒は、所定の濃度で塗布されるようにできる。

## 【0026】

また、前記所定温度は、1000 ~ 1400 とすることが好ましい。

## 【0027】

さらに、D L C 膜の形成後に、水素ガスを流動させることにより、成膜対象物上の D L C 膜の表面に残留している不要の炭素の除去を行う工程を有するようにしても良い。

## [ 実施の形態に係る成膜装置の基本構成 ]

上記形成方法を実施可能な実施の形態に係る成膜装置の基本構成は、次の通りである。

## 【0028】

即ち、実施の形態に係る成膜装置は、ダイヤモンドライクカーボン膜を成膜する成膜対象物を配置し、成膜用ガスおよび前記成膜用ガス以外のガスを流動させる流動経路と、水素ガス、窒素ガスまたはアルゴンガスの何れかを含まないキャリアガスを所定流量で前記流動経路に供給するキャリアガス供給源と、ケトン体、アルコール類またはカルボン酸の何れかのガスから成る炭素源を所定流量で前記流動経路に供給する炭素源ガス供給源と、前記キャリアガス供給源および前記炭素源ガス供給源から前記流動経路へのガス流量を制御するガス制御部と、前記流動経路の温度を上昇させる加温部と、前記流動経路内の温度が所定温度となるように前記加温部を制御する温度制御部とを備え、前記ガス制御部は、前

10

20

30

40

50

記流動経路が成膜温度に達するまで、前記キャリアガスを前記キャリアガス供給源から前記流動経路に供給するように制御すると共に、前記流動経路が成膜温度に達した際に、炭素源が所定濃度で含まれるように、前記成膜用ガスを前記キャリアガス供給源および前記炭化水素ガス供給源から前記流動経路に所定流量で供給するように制御する構成となっている。

【0029】

また、前記ガス制御部は、成膜完了後において、前記キャリアガス供給源から供給されるキャリアガスを前記流動経路に供給するように制御するようにできる。

【0030】

さらに、前記ガス制御部は、成膜前と成膜後とで、前記キャリアガスの種類を変更するように制御するようにしてもよい。

10

【0031】

また、前記成膜温度は、1000～1400 であることが好ましい。

【0032】

前記成膜用ガスの前記炭素源と前記成膜用ガス以外のモル比は、0.18～0.30：1.0であることが望ましい。

【0033】

また、前記ケトン体は、アセトンとすることができる。

【0034】

前記キャリアガス供給源およびガス制御部によるガスの供給は、バブリングを經由して行われるようにしてもよい。

20

【0035】

また、前記成膜対象物は、所定のセラミックまたは所定の金属で構成されるようにできる。

[実施の形態に係る成膜装置の構成例]

上記形成方法を実施可能な成膜装置の構成例について、図1～図3を参照して説明する。

【0036】

図1(a)は本実施の形態に係る成膜装置の概念を説明する模式図、図1(b)はDL膜が形成された状態を示す断面図である。

30

【0037】

本実施の形態に係る成膜装置10は、図1(a)に示すように、ガス供給源12と、ガス供給源12から供給されたガスを流動させる流動経路14と、ガス供給源12および流動経路14を制御する制御部16とを有する。

【0038】

ガス供給源12は、炭素源としてのアセトンガス供給源18と、キャリアガスとしての水素ガス(H<sub>2</sub>ガス)供給源20とを有する。

【0039】

流動経路14には、成膜対象物30を載置する炉26が設けられている。

【0040】

制御部16は、例えばマイクロコンピュータ等で構成され、ガス制御部22と温度制御部24とを有する。

40

【0041】

ガス制御部22は、アセトンガスと水素ガスとの混合比を制御すると共に、混合される成膜用ガスRGの流量を調整するように構成されている。

【0042】

温度制御部24は、成膜用ガスRGの温度制御を行うように構成されている。

(配置工程)

本実施形態では、流動経路14に設ける炉としては、図2に示すような管状の電気炉26を用いることができる。

50

## 【 0 0 4 3 】

管状の電気炉 2 6 内には、炉心管 2 8 が挿通され、成膜用ガス R G や水素ガスが流通されるようになっている。

## 【 0 0 4 4 】

炉心管 2 8 内には、D L C 膜の成膜対象となるセラミック製あるいは金属製の成膜対象物 3 0 が載置される。

## 【 0 0 4 5 】

セラミックとしては、例えばアルミナやシリカ等が適用可能である。

## 【 0 0 4 6 】

金属製の成膜対象物 3 0 としては、例えば、S K D 1 1、S 4 5 C、S K H 5 1、S N C M 4 3 9、S U S 3 0 4、S C M 4 4 0 などの金属物（金属部材や金属部品など）が挙げられる。なお、S K D 1 1 はドリルロッドに使用されるのに適しており、S K H 5 1 は高速鋼に使用されるのに適している。また、S C M 4 4 0 はクロムモリブデン鋼であり構造用鋼として使用されるのに適しており、S 4 5 C は鋼管として使用されるのに適している。

10

## 【 0 0 4 7 】

また、セラミック製あるいは金属製の成膜対象物に代えて、サファイアガラスなどで構成した成膜対象物を用いることもできる。

## 【 0 0 4 8 】

（不純物除去・成膜工程）

成膜対象物 3 0 を配置した後、流動経路 1 4 には、図 3 に示す時間 T 1 の期間にわたって水素ガスが流通される。図 3 に示す実験例では、水素ガスの流量は 5 0 m l / m i n とした。

20

## 【 0 0 4 9 】

なお、図 3 は、本実施の形態に係る成膜装置 1 0 を用いた成膜実験例の電気炉内温度と時間との関係を示すグラフである。

## 【 0 0 5 0 】

次いで、電気炉 2 6 により、図 3 に示す時間 T 1 の期間にわたって成膜対象物 3 0 を室温から所定温度になるまで加熱する工程を経る。

## 【 0 0 5 1 】

図 3 に示す例では、時間 T 1 は約 2 4 0 分となっている。

30

## 【 0 0 5 2 】

この水素ガスを流通させる工程において、成膜対象物 3 0 の表面 3 0 f に存在する不純物は、水素ガスの還元作用により除去される。即ち、不純物は、水素ガスとの反応により H<sub>2</sub>O や C O<sub>2</sub> などのガス状となって除去される。これにより、成膜対象物 3 0 の表面 3 0 f を清浄な状態に保つことができる。

## 【 0 0 5 3 】

そして、温度制御部 2 4 において所定温度に達したと判定された時点から図 3 に示す時間 T 2 の期間にわたって水素ガスとアセトンガスの混合ガスから成る成膜用ガス R G が流通される。

40

## 【 0 0 5 4 】

なお、図 3 に示す実験例では、所定温度は A ~ G の 1 0 0 間隔の 7 種類の温度（約 8 0 0 ~ 1 4 0 0 ）で試行された。

## 【 0 0 5 5 】

また、図 3 に示す例では、時間 T 2 は約 1 0 分となっている。

## 【 0 0 5 6 】

このように、成膜対象物 3 0 を所定温度で保持しつつアセトンガスを含む成膜用ガス R G を成膜対象面 3 0 f に触れさせることにより、成膜対象面 3 0 f と成膜用ガス R G を反応させて D L C 膜 3 4 （図 1 （ b ）参照）を成膜対象面 3 0 f 上に成膜させる。

## 【 0 0 5 7 】

50

所定温度の上限は、成膜対象物 30 の耐熱温度（即ち、成膜対象物 30 が熱で溶けない温度）で規制される。この所定温度は、低くて済むほど、成膜装置の装置構成を簡素化あるいは低コスト化できる。

【0058】

また、図 3 に示す例では、成膜に要する時間 T2 は約 10 分で済み、炭素源としてメタンガスを用いた場合の成膜時間（約 2 時間）に比して、成膜時間を大幅に短縮することができる。これにより、効率的に DLC 膜の形成を行うことができ、コストの低廉化を図ることができる。

【0059】

次いで、時間 T2 の成膜工程が終了した後、図 3 に示す時間 T3 の期間にわたって、ガス制御部 22 の制御により再び水素ガスを流通させる。これにより、成膜対象物 30 上に形成された DLC 膜 34 上に不要の炭素（煤）が付着した場合にも水素ガスと反応させて除去することができ、DLC 膜の品質を向上させることができる。

10

【0060】

その後、電気炉 26 の開放などを行い、電気炉 26 から成膜対象物 30 を取り出す。その際、成膜工程の終了時に不活性ガスまたは窒素ガスを流動経路 14 に流すことで水素ガス等を排除し、電気炉 26 内の成膜対象物 30 を室温にまで冷却した後に電気炉 26 を開放することが好ましい。

【0061】

このようにして形成された DLC 膜 34 は、炭化水素熱分解法で成膜されているので、プラズマ法で作製された DLC 膜に比して、ラマン散乱分光において後述するように G ピーク、D ピークが共に顕著に観測される。

20

【0062】

また、管状の電気炉 26 に代えて、市販の電気炉 26 も用いることができるので、プラズマ CVD などの装置を用いて成膜する場合に比べ、成膜対象物 30 の寸法が大きい場合にも DLC 膜を成膜することができる。

【0063】

また、成膜用ガス RG の流量については、多すぎると成膜用ガス RG の温度が低下すること、また、成膜用ガス RG を効率良く使用することを考慮し、成膜対象面 30 f（被成膜面）に対して成膜用ガス RG ができるだけゆっくりと接触するように流すことが好ましい。ただし、流量が少なすぎると DLC 膜の原料となる炭素が十分に供給されないおそれもあるので、電気炉 26 の寸法や成膜対象物 30 の寸法などを考慮して適度な流量に設定される。

30

【0064】

また、本実施形態では、説明の便宜上、片面側の成膜対象面 30 f に DLC 膜 34 を成膜する場合について述べたが、成膜用ガス RG に接する成膜対象物表面であれば成膜が可能である。

【0065】

即ち、図 1 (b) の二点鎖線および実線で示すように、成膜対象物 30 の成膜用ガス RG と接する全面に DLC 膜 34 を成膜することも可能である。

40

【0066】

また、成膜対象面 30 f に触媒（例えば、Ni、Fe、Co 等の微粒子）を塗布して DLC 膜 34 を成膜するようにしても良い。

【0067】

なお、DLC 膜 34 は、膜厚約 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲内で成膜できる。

[成膜用ガスの生成方法]

図 4 の模式図を参照して、成膜用ガスの生成方法について説明する。

【0068】

図 4 に示す例では、容器 61 に入れた液体状のアセトン 63 を湯浴容器 60 に浸し、所定の温度で湯浴しながら水素ガス ( $\text{H}_2$ ) をバブリングして成膜用ガス RG を生成した後

50

、供給管70を介して電気炉26に供給するようになっている。

【0069】

また、供給管71を介して水素ガス( $H_2$ )を単独で電気炉26に供給できるようになっている。

【0070】

なお、湯浴する所定の温度は、後述するように、アセトン沸点(56)より低く設定した50と、該沸点よりも高く設定した60で実験を行った。

【0071】

図4に示す成膜用ガスの生成方法を適用することにより、前出の図3のグラフに従えば、時間T1においては、供給管71を介して水素ガス( $H_2$ )を単独で電気炉26に供給する。

10

【0072】

次いで、電気炉26を加熱して所定温度に達した場合には、時間T2の期間、上述のようにして生成した成膜用ガスRGを供給管70を介して電気炉26に供給する。

【0073】

次に、時間T2経過後には、時間T3の期間にわたって再び供給管71を介して水素ガス( $H_2$ )を単独で電気炉26に供給する。

【0074】

以上のように電気炉26に供給するガスを所定のタイミングで切り換えることにより、成膜対象物30にDLC膜を形成することができる。

20

[成膜されたDLC膜の評価結果]

図5~図12に、本実施の形態において所定条件で成膜されたDLC膜の評価結果を示す。

【0075】

図5は、実施の形態において所定条件(アセトン湯浴温度:60、熱分解温度:1200)で成膜されたDLC膜のラマンスペクトルを示すグラフである。

【0076】

図5に示すように、通常用いられる可視光レーザを用いたラマン散乱分光において、成膜されたDLC膜は、 $1333\text{ cm}^{-1}$ と $1584\text{ cm}^{-1}$ の2箇所にピークを有することが分かる。

30

【0077】

図示しないグラファイトでは $1584\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピークが一本観測され、この振動モードはグラファイト(Graphite)の頭文字をとってG-bandと呼ばれる。

【0078】

また、グラファイトでは $1333\text{ cm}^{-1}$ 付近の領域に大きなフォノン状態密度を持つがラマン活性でないため、結晶性の高いグラファイトではピークは観測されない。しかし、欠陥が導入されるとラマンピークとなって観測され、このピークは欠陥(Defect)由来のピークとしてD-bandと呼ばれる。

【0079】

欠陥由来であるため、結晶性の低いグラファイトやアモルファス、ナノ粒子において強い強度で観測される。

40

【0080】

また、同じカーボン結晶でも、グラファイトと異なる結晶構造であるダイヤモンドの振動モードでは $1333\text{ cm}^{-1}$ に一本鋭いピークが現れ、微小結晶および薄膜の結晶性評価などに使用されている。

【0081】

つまり、ダイヤモンドやグラファイトのような完全な結晶構造を持たない炭素材料は、二本のラマンピークが観測され、結晶性が高くなるほど鋭く、半値幅の狭いピークを示す。

【0082】

50

DLC膜における $1333\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなD-bandの相対感度と比較して、ダイヤモンドに観測される $1333\text{ cm}^{-1}$ の鋭い1本のピークの相対感度は極めて低いため、わずかにDLCを含んだダイヤモンドにおいても $1333\text{ cm}^{-1}$ の鋭い1本のピークは僅かにしか観測されない。

【0083】

したがって、図5に示すように実施の形態において所定条件（アセトン湯浴温度：60、熱分解温度：1200）で成膜された膜は、ダイヤモンドに特徴的な $1333\text{ cm}^{-1}$ の鋭い1本のピークは観測されず、 $1333\text{ cm}^{-1}$ と $1584\text{ cm}^{-1}$ の2箇所にもブロードなピークを有している。これにより、本実施の形態に係るDLC膜は、ダイヤモンド的な性質を有してはいるが、その量は限定的であるという特性を有する特徴的なDLC膜であると判断することができる。

10

【0084】

図6は、実施の形態において所定条件（アセトン湯浴温度：60、熱分解温度：1200）で成膜されたDLC膜のXPSスペクトル（C1sについて波形分離）を示すグラフである。

【0085】

ここで、波形（イ）は元データ（Raw Intensity）、（ロ）はバックグラウンドであり、（ハ）および（ニ）は、元データ（イ）から波形分離された $sp^2$ と $sp^3$ の波形である。

【0086】

図6を見ると、 $284\text{ eV}$ に鋭いピークが表れている。これは、 $sp^2$ 軌道の炭素の1s電子を検出したものであると考えられる。

20

【0087】

また、 $285\text{ eV}$ 付近にある程度のピークが表れている。これは、 $sp^3$ 軌道の炭素の1s電子を検出したものであると考えられる。

【0088】

なお、 $sp^3$ 軌道の炭素には、ダイヤモンドにおける炭素と結合したC-C結合した炭素とともに、水素と結合したC-H結合による炭素が存在することが知られている。

【0089】

したがって、図5に示すように実施の形態において所定条件（アセトン湯浴温度：60、熱分解温度：1200）で成膜された膜は、通常の炭素としての性質を有する $sp^2$ 軌道の炭素と、ダイヤモンド的な性質を有する $sp^3$ 軌道の炭素と水素とが結合したC-H結合による炭素を含んでいることが分かる。

30

【0090】

図7は、実施の形態において所定条件で成膜されたDLC膜中の $sp^3/sp^2$ 構造比とGピークの半値幅（fwhm）の関係を示すグラフである。

【0091】

図7において横軸は、XPSスペクトルより求めた $sp^3/sp^2$ 比、縦軸は、ラマンスペクトルより求めたGピークの半値幅（ $\text{cm}^{-1}$ ）である。

【0092】

図7にプロットした成膜条件は、以下の4種類である。

40

【0093】

：触媒なしで、メタン+Ar（10%+90%） 処理温度：1000、1100、1200、1300

：触媒なしで、湯浴温度50 アセトン+水素50ml 処理温度：1200、1300、1400

：触媒なしで、湯浴温度60 アセトン+水素50ml 処理温度：1000、1200、1300、1400

：触媒有り、湯浴温度50 アセトン+水素50ml 処理温度：1100、1200、1300、1400

50

：触媒有り、湯浴温度 60 アセトン+水素 50 ml 処理温度：1000、1100、1200、1300、1400

なお、メタン+Arは1時間、アセトンは10分間の反応で、成膜対象物としてのセラミック基板上に成膜した。

触媒の塗布方法としては滴下法を用い、触媒の量はその機能を持たせるためセラミックの表面原子数(約  $8.18 \times 10^{14}$ )個の  $1/10$  ( $8.18 \times 10^{13}$  個 =  $1.36 \times 10^9$  mol)となるように硝酸ニッケル(II)六水和物、硝酸鉄(III)九水和物、硝酸コバルト(II)六水和物を蒸留水に溶かし、硝酸塩水溶液を調製した。これらの硝酸塩は、昇温中で水素によって還元され、純粋な金属クラスタとなって基板に残る。

【0094】

10

図7より、

(1) 湯浴 50 でアセトン+水素を原料とすると( および )、メタン+Arで作製した DLC ( ) と比べ  $sp^3/sp^2$  は大きな値をとる。

(2) 湯浴 60 でアセトン+水素を原料とすると( および )、メタン+Arで作製した DLC ( ) と比べ  $sp^3/sp^2$  は僅かに小さな値をとる ( $0.26 \pm 0.04$ 、 $0.20 \pm 0.04$ )。

(3) Gピークの fwhm 値はアセトンを用いるとメタン+Arの時に比べ必ず小さな値をとる。

【0095】

ということが分かる。

20

【0096】

そして、本発明者は、図7に基いて、本実施の形態に係る成膜装置で成膜された DLC 膜は、 $sp^3/sp^2$  構造比が  $0.32 \sim 0.5$  であるとの知見を導き出した。

【0097】

図8は、実施の形態に係る成膜装置において所定条件(アセトン湯浴温度：50、60)で成膜された DLC 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度(触媒無しの場合と、触媒有りの場合)とラマンシフトの Gピーク位置との関係を示すグラフである。

【0098】

図8に基いて、触媒無しでセラミック上に成膜した DLC 膜について検討すると、それぞれの結果から、湯浴温度 50、湯浴温度 60 とともに 1400 では殆どグラファイトの領域、1000~1300 では nc-graphite(nano-crystalline Graphite)から非晶質炭素(a-C)の領域であるということが分かる。

30

【0099】

図9は、実施の形態において所定条件(アセトン湯浴温度：50、60)で成膜された DLC 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度(触媒無しの場合と、触媒有りの場合)と G-ピーク半値幅(fwhm)との関係を示すグラフである。

【0100】

図10は、実施の形態に係る成膜装置において所定条件(アセトン湯浴温度：50、60)で成膜された DLC 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度(触媒無しの場合と、触媒有りの場合)とラマンスペクトルの Gピークと Dピークの面積強度の比、 $I(D)/I(G)$  比との関係を示すグラフである。

40

【0101】

ここで、触媒なしでアセトンにより作製された DLC 膜について、メタンで作製した DLC 膜と比較すると、以下の(1)~(5)に示す事項が分かる。

(1) メタンで作製した DLC では作製温度を 1000 から 1300 に変えても、Gピーク位置、 $I(D)/I(G)$  比、G peak 半値幅はあまり変化がないのに対し、アセトンで作製した DLC 膜では、これらの値の変化が大きい。

(2) 成膜温度上昇により、Gピーク半値幅が減少し、結晶性の高い DLC 膜が作製される。

(3) 湯浴温度が 50、60 いずれの場合で作製しても DLC の特性に大きな差はな

50

い。

(4) 1300 で作製した DLC 膜の G ピーク位置はグラファイトの  $1575 \text{ cm}^{-1}$  より低くなり、非晶質炭素 (a-C) の特性を示す。

(5) 1400 で作製すると、グラファイトが生成すると考えられる。

【0102】

また、湯浴温度の違いによる DLC 膜の特性について検討すると、以下の (6)、(7) の事項が分かる。

(6) 触媒の無い場合に作製した DLC の特性については、ほとんど違いがない。

(7) 触媒を塗布して作製した DLC の特性については、1400 で作製した膜に違いが見られる。具体的には、60 で作製した場合に G ピーク、 $I(D)/I(G)$  比、G ピーク半値幅が 1300 で作製した場合より大きな値となり、本来は結晶性の良いグラファイトが作成される 1400 という温度にも拘らず、供給されるアセトンの量が多いため崩れたグラファイト結晶ができていていることが示唆される。

【0103】

また、触媒の有無による DLC 膜の特性について検討すると、以下の (8) の事項が分かる。

(8) 触媒がない場合は、1300 以上で作製した膜では G ピーク位置がグラファイトの  $1575 \text{ cm}^{-1}$  より低くなり、非晶質炭素 (a-C) の特性を示す。

【0104】

そして、特に上記 (2) の事項に基いて、本発明者は、本実施の形態によって成膜された DLC 膜は、ラマン分光法における G バンドピークの半値幅が、 $70 \text{ cm}^{-1}$  以下であるとの知見を導き出した。

【0105】

図 11 は、実施の形態に係る成膜装置において所定条件 (アセトン湯浴温度: 50、60) で成膜された DLC 膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度 (触媒無しの場合と有りの場合) と  $sp^3/sp^2$  構造比との関係を示すグラフである。

【0106】

図 11 より、触媒なしでアセトンにより作製された DLC 膜について、メタンで作製した DLC 膜と比較すると、以下の (1) ~ (4) の事項が分かる。

(1) メタンで作製した膜に比べてほぼ同様 (0.2 ~ 0.3) の  $sp^3/sp^2$  比が得られる。

(2) 湯浴温度 50、加熱温度 1200 で作製された薄膜では 0.4 と大きな  $sp^3/sp^2$  比が得られる。

(3) 湯浴温度 50、加熱温度 1100 で作製された薄膜では XPS 測定ができなかった。

(4) 湯浴温度 60、加熱温度 1100 で作製した膜において特異的に大きな  $sp^3/sp^2$  比が得られた (この試料では C1s スペクトルの高 BE 側に  $CO_3$  等と考えられるピークがあり、酸素原子 O との反応により表面の  $sp^3/sp^2$  比が変化している可能性が高い)。

【0107】

また、湯浴温度の違いによる DLC 膜の特性について、以下の (5) の事項が分かる。

(5) 触媒を塗布して作製した DLC 膜において湯浴温度が 50 の膜の方が  $sp^3/sp^2$  比が大きい (湯浴温度が 60 の場合、供給される炭素量が多く安定な  $sp^2$  炭素が生成すると考えられる)。

【0108】

また、触媒の有無による DLC 膜の特性について、以下の (6) の事項が分かる。

(6) 触媒を塗布して作製した DLC 膜においては、湯浴温度が同じであれば加熱温度が変化しても作製される膜の  $sp^3/sp^2$  比は変化しない (反応が十分に早いことを暗示していると考えられる)。

【0109】

10

20

30

40

50

図12は、実施の形態において所定条件（アセトン湯浴温度：50、60）で成膜されたDLC膜およびメタンを用いた比較例1、2の熱分解温度（触媒無しの場合と、触媒有りの場合）と光学バンドギャップとの関係を示すグラフである。

【0110】

図12より、以下の(1)、(2)の事項が分かる。

(1) 光学バンドギャップに関して、触媒の有無に拘らず全ての熱分解温度で約1.5～2.0[eV]の値をとる。

(2) メタンの熱分解の値（比較例1、2）よりもアセトンの熱分解の値の方が高い。

【0111】

以上の図5～図12の評価結果から総括して次の(イ)～(ト)の事項が把握される。

(イ) 金属触媒を用いなかった場合でも10分で成膜することができた。

(ロ) 成膜に関係した触媒の効果は、湯浴温度50、熱分解温度1100で明確に確認された。

(ハ) 触媒を用いると膜厚が厚くなるが、触媒を用いないと膜の剥がれは無いことが分かった。

(ニ) 触媒によって膜質に変化が生じることが分かった。

(ホ) 触媒を用いないと、熱分解温度1300、1400では湯浴温度による変化は見られないことが分かった。

(ヘ) 炭素のsp<sup>3</sup>の割合は、触媒を用いた湯浴温度50の場合が一番高いことが分かった。

(ト) 触媒の有無に関わらず、メタンの熱分解よりも光学バンドギャップ値は高いことが分かった。

[湯浴温度が50と60の時のアセトン：水素の比]

次に、湯浴温度が50と60の時のアセトン：水素の比を求めた計測について述べる。

(計測方法)

水素量は、50ml/minとし、計測法は、水素用デジタル流量計を用いて行った。

【0112】

そして、気体の状態方程式から一定時間に流れた水素量をモル数として計算した。

【0113】

アセトン量については、図13に示すアセトン捕集装置200を用いて行った。

【0114】

アセトン捕集装置200は、図13に示すように、容器201内に液体窒素202を入れ、その中に水素とアセトン蒸気の混合ガスを流通させるU字管203aを有するパイプ203を浸すようになっている。

【0115】

ここで、前出の図4の装置において、湯浴温度を50または60として水素をバブリングし、供給管70により室温で冷却されたアセトン蒸気が電気炉26に供給される。

【0116】

そして、前記アセトン蒸気をアセトン捕集装置200のパイプ203に流通させ、U字管203aを通し、一定時間にわたって液体窒素トラップに捕集し、液体として重量を測定し、モル数に換算してアセトン量を計算した。

測定結果は、次の通りとなった。

【0117】

アセトン：水素（モル比）

湯浴温度50の時： 0.20：1.0

湯浴温度60の時： 0.29：1.0

湯浴温度を（沸点を超える温度）60としてもアセトン：水素比が50の時とそれほど大きく変わらないのは、次のような理由であると推察される。

【0118】

10

20

30

40

50

即ち、図4に示す装置において、湯浴温度を60とすると、沸点を超えたアセトン蒸気が勢いよく供給される。しかし、アセトン蒸気の大部分は、供給管70の上方部分で冷却され液化して容器60内に戻り、残りのアセトン蒸気が水素ガスによって電気炉26内に供給されることとなる。このような理由から、湯浴温度を60にしてもアセトン量は50の場合と比して余り大きくはならないものと考えられる。

(熱分解温度と抵抗値との関係)

次に、図14は、実施の形態に係る成膜装置において所定条件(アセトン湯浴温度:50、60)で成膜されたDLC膜およびメタンを用いた比較例の熱分解温度と抵抗値との関係を示す図表である。

【0119】

図14に示す抵抗値は、四探針法で測定できるI-V特性と膜厚tを使うことによって、膜の電気抵抗率、シート抵抗 $s$  [ / cm ]として下記の式1で求めることができる。

【0120】

$$= Ft \times (V/I) \cdots \text{式1}$$

但し、Fは抵抗率補正係数( = / ln 2 )である。

【0121】

本実施の形態で作製したDLC膜の抵抗率は、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ オーダーで、比較例(メタン熱分解法)で作製したDLCは $10^{-5}$ オーダーであることから、アセトンを用いて作製したDLCは抵抗率が高く、より半導体的となったと考えられる。

(DLC膜中の $sp^3/sp^2$ 比と電気抵抗率)

図15は、実施の形態に係る成膜装置において所定条件(アセトン湯浴温度:50、60)で成膜されたDLC膜の $sp^3/sp^2$ 構造比と電気抵抗率との関係を示すグラフである。

【0122】

図15において、横軸は、XPSスペクトルより求めた $sp^3/sp^2$ 比、縦軸は、電気抵抗率である。

【0123】

成膜条件は、セラミック基板上にメタン+Arは1時間、アセトンは10分間にわたって反応させて成膜した。

【0124】

ここで、湯浴温度等の条件は、

:湯浴温度50 アセトン+水素50ml 1100、1200、1300、1400

:湯浴温度60 アセトン+水素50ml 1000、1100、1200、1300、1400

である。

【0125】

また、四探針法で測定できるI-V特性と膜厚tを使うことによって、膜の電気抵抗率、シート抵抗 $s$  [ / cm ]を式2のように求めることができる。

【0126】

$$= Ft \times (V/I) = s t \cdots \text{式2}$$

但し、Fは抵抗率補正係数( = / ln 2 )である。

【0127】

図15に示す結果から以下の(1)、(2)の事項が分かる。

(1)湯浴温度が50の場合は、成膜されたDLC膜中の $sp^3/sp^2$ の値が大きくなるに従って電気抵抗率は小さくなる。 $sp^3$ 炭素は $sp^2$ 炭素と比較して電気抵抗率は高い事が予想される。このような予測と異なる結果が得られた理由は、XPSで測定する $sp^3/sp^2$ の値は表面のみの値であり、炭素と結合した炭素の他に水素と結合した炭素の情報も含まれるのに対し、四探針法で測定される抵抗は膜内部全体であることが考え

10

20

30

40

50

られる。

(2) 湯浴温度が60 の場合は、成膜されたDLC膜中の $s p^3 / s p^2$ の値はほぼ一定で電気抵抗率はDLCを作製する温度によって変化する。

【0128】

なお、触媒なしの場合については、膜が薄く、膜厚を求めることができず電気抵抗率を求めることができない。

【0129】

抵抗 $F V / I$ 自体の値は触媒無しの場合は数倍( $n$ 倍とする)の値を示した。膜厚が触媒を用いた場合と比較して薄いことから、この値を $1 / n$ 倍と仮定すると電気抵抗率は同じとなる。

【0130】

以上述べたように、本実施の形態に係る成膜装置によれば、 $s p^3 / s p^2$ 構造比が、 $0.32 \sim 0.5$ であり、ラマン分光法におけるGバンドピークの半値幅が、 $70 \text{ cm}^{-1}$ 以下であるDLC膜が得られる。

【0131】

また、このDLC膜の電気抵抗率は、 $0.2 \sim 2.0 \times 10^{-3} [\text{m}]$ である。

【0132】

また、膜厚は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることができる。

【0133】

以上本発明者によってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明したが、本明細書で開示された実施の形態はすべての点で例示であって開示された技術に限定されるものではないと考えるべきである。すなわち、本発明の技術的な範囲は、前記の実施の形態における説明に基づいて制限的に解釈されるものでなく、あくまでも特許請求の範囲の記載に従って解釈すべきであり、特許請求の範囲の記載技術と均等な技術および特許請求の範囲内でのすべての変更が含まれる。

【0134】

例えば、アセトンの湯浴温度により供給するアセトン/水素の比率を制御することで、反応炉内の処理温度を変えなく、成膜されるDLC膜の炭素 $s p^3 / s p^2$ 比、バンドギャップ値、電気抵抗値などの特性を制御することができる。

【符号の説明】

【0135】

- 10 ... 成膜装置
- 12 ... ガス供給源
- 14 ... 流動経路
- 16 ... 制御部
- 18 ... アセトンガス供給源
- 20 ... 供給源
- 22 ... ガス制御部
- 24 ... 温度制御部
- 26 ... 電気炉
- 30 ... 成膜対象物
- 30f ... 成膜対象面(表面)
- 34 ... DLC膜(ダイヤモンドライクカーボン膜)
- 60 ... 湯浴容器
- 61 ... 容器
- 63 ... アセトン
- 70、71 ... 供給管
- 128 ... 炉心管
- 200 ... アセトン捕集装置
- 201 ... 容器

10

20

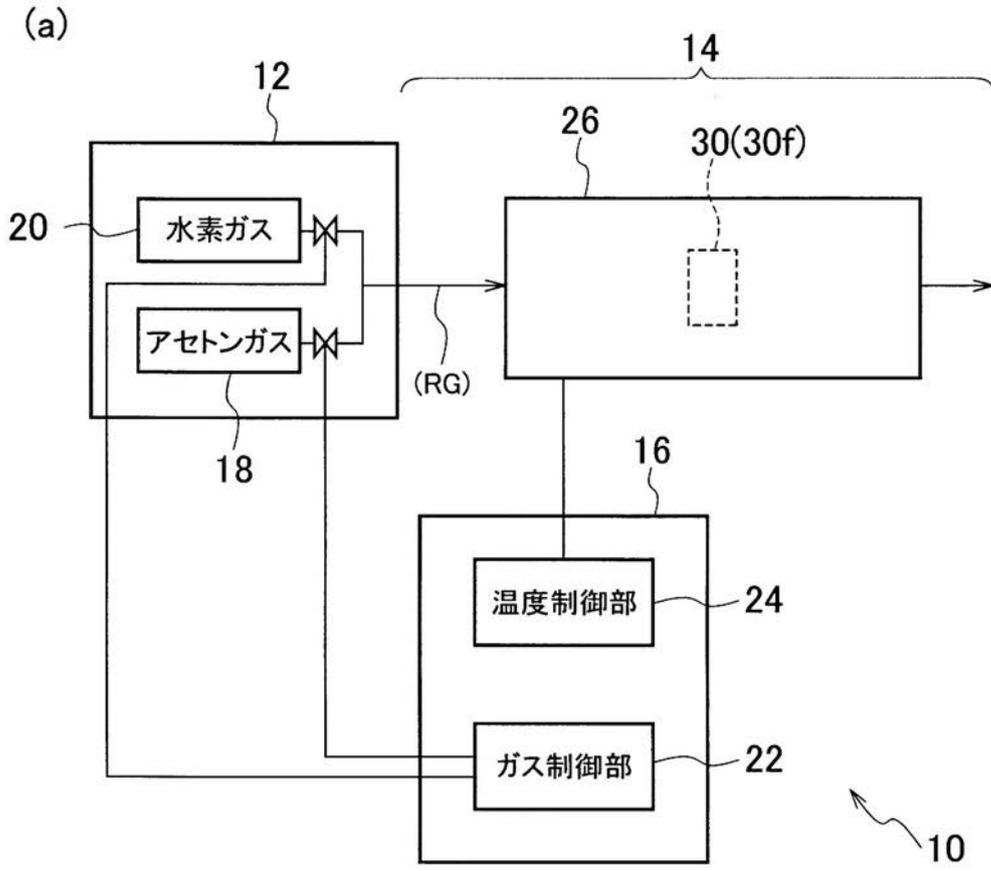
30

40

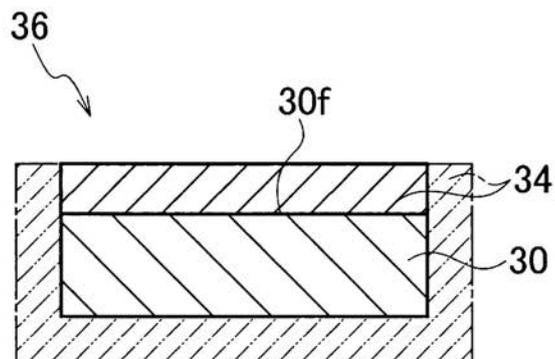
50

2 0 2 ... 液体窒素  
2 0 3 ... パイプ  
2 0 3 a ... U字管  
R G ... 成膜用ガス

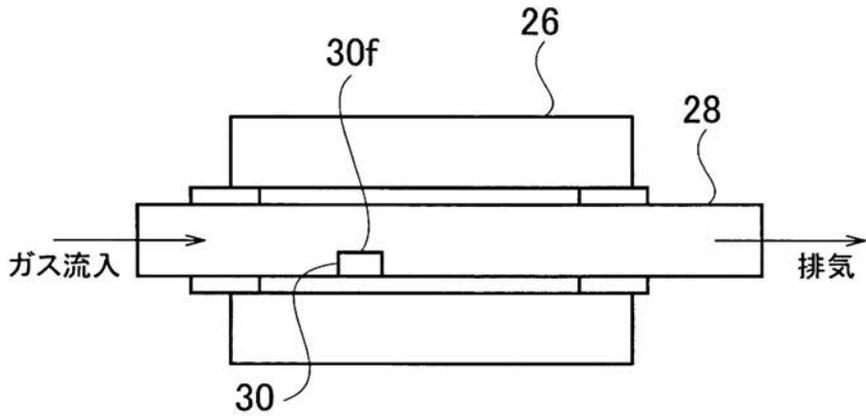
【 図 1 】



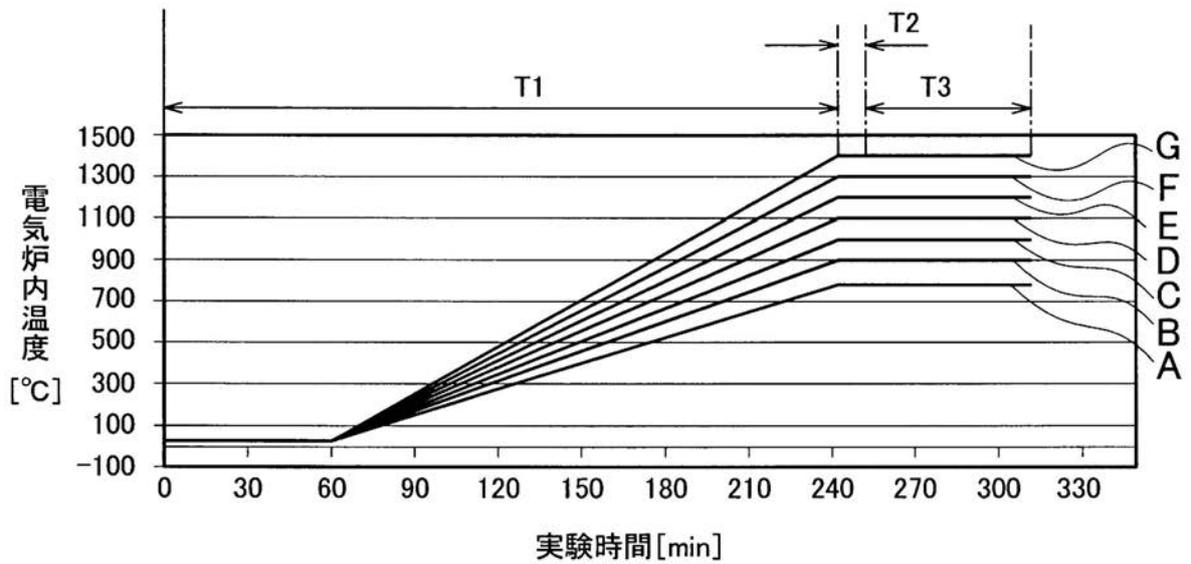
(b)



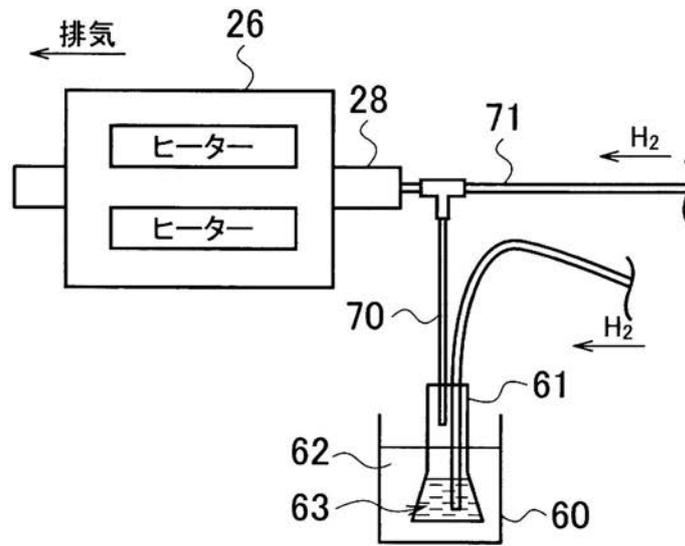
【 図 2 】



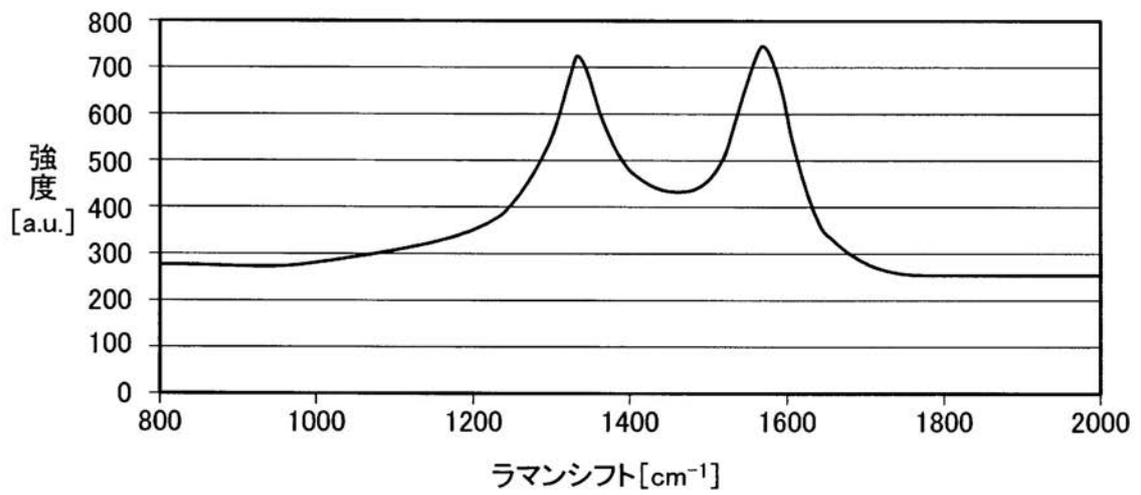
【 図 3 】



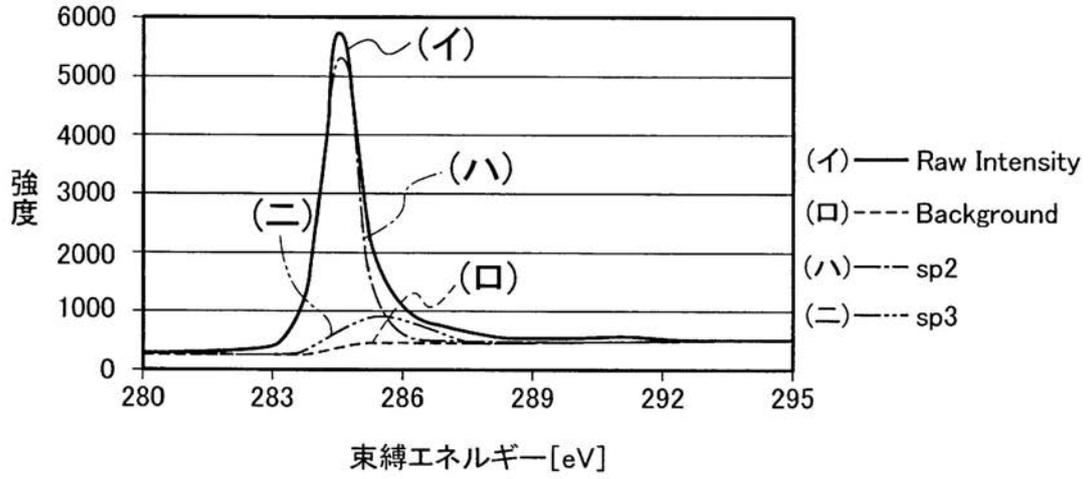
【 図 4 】



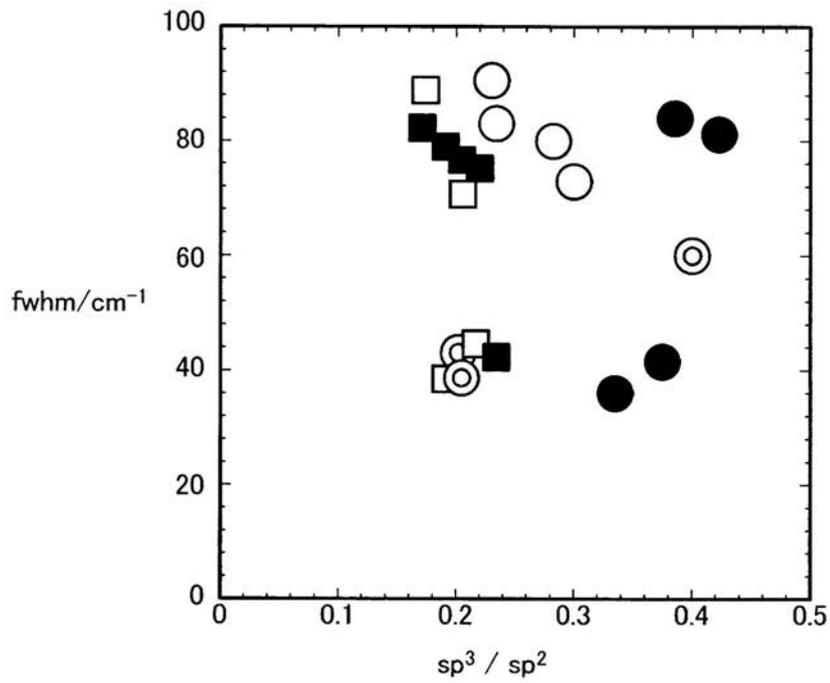
【 図 5 】



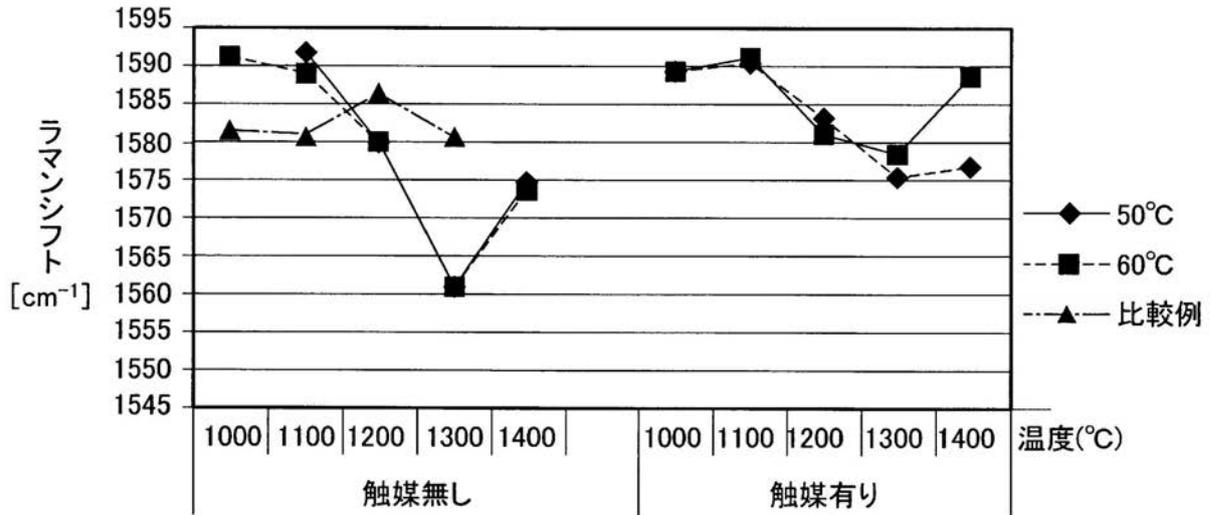
【 図 6 】



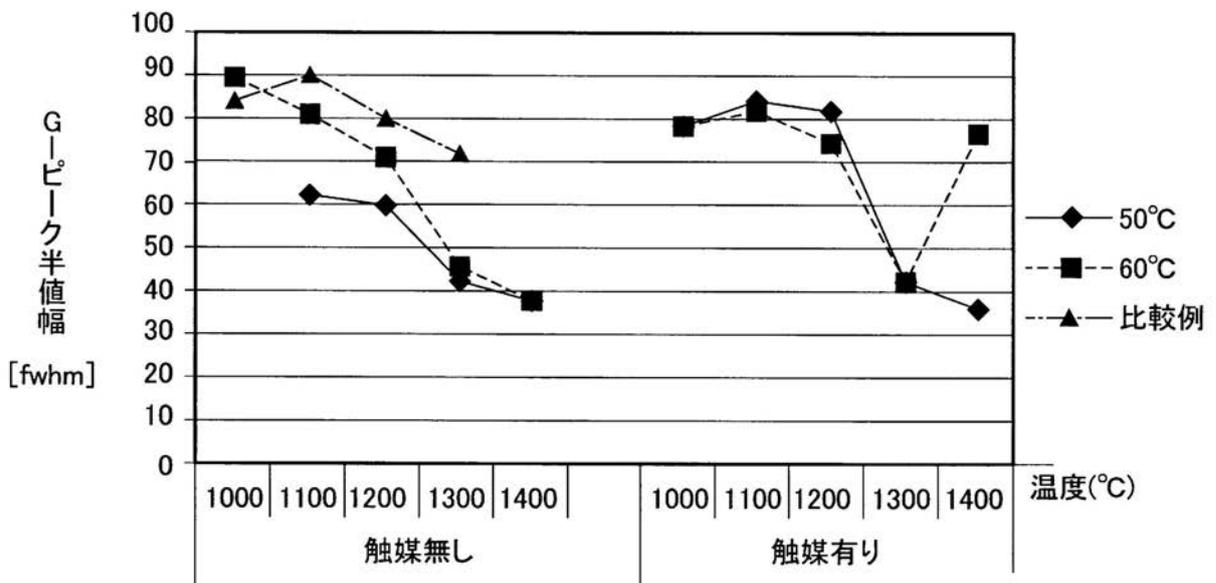
【 図 7 】



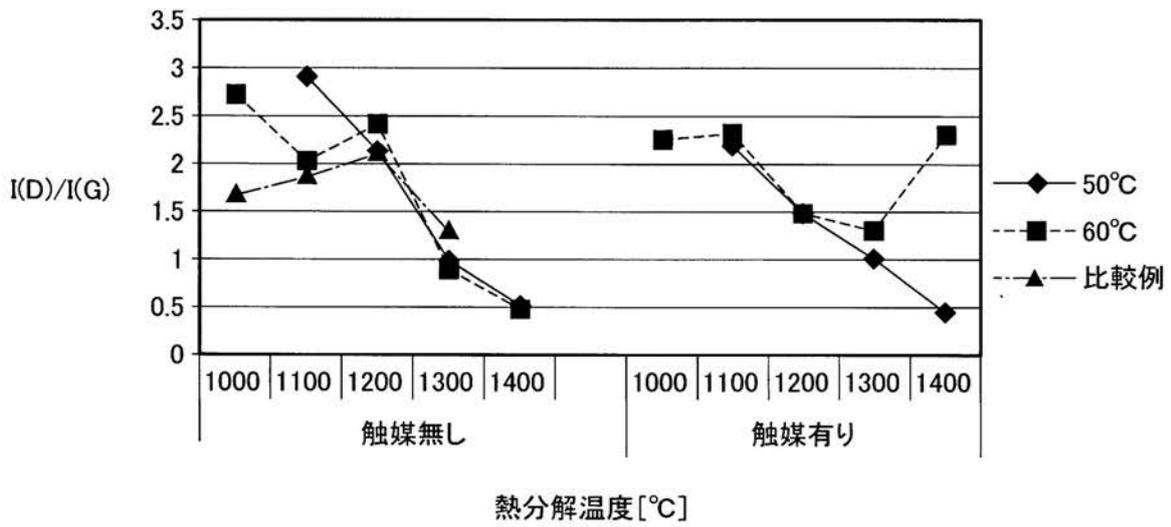
【 図 8 】



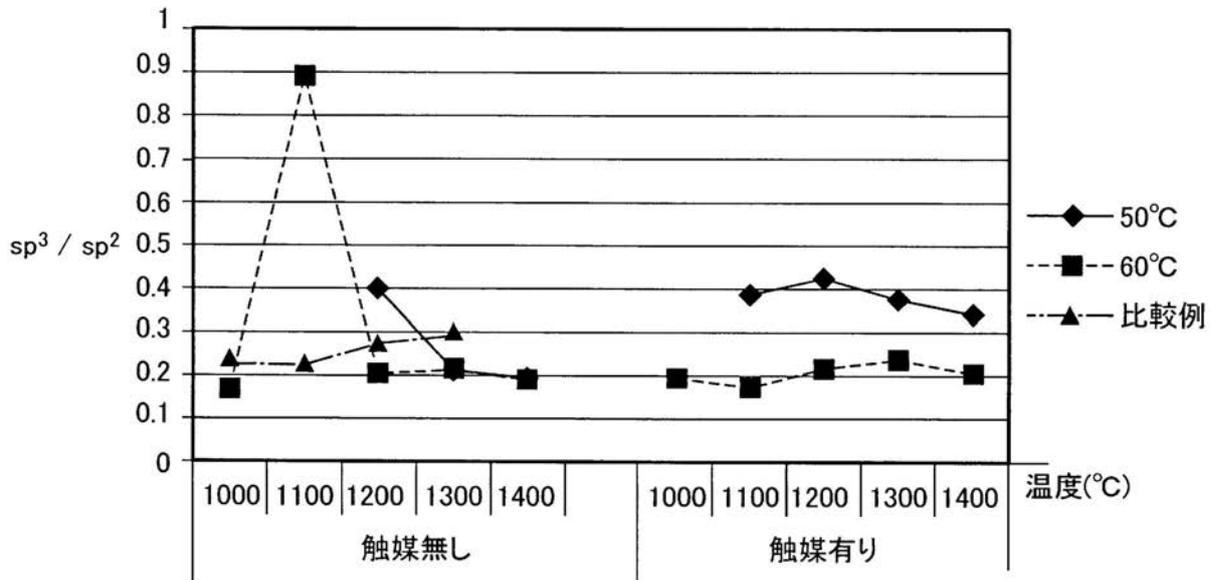
【 図 9 】



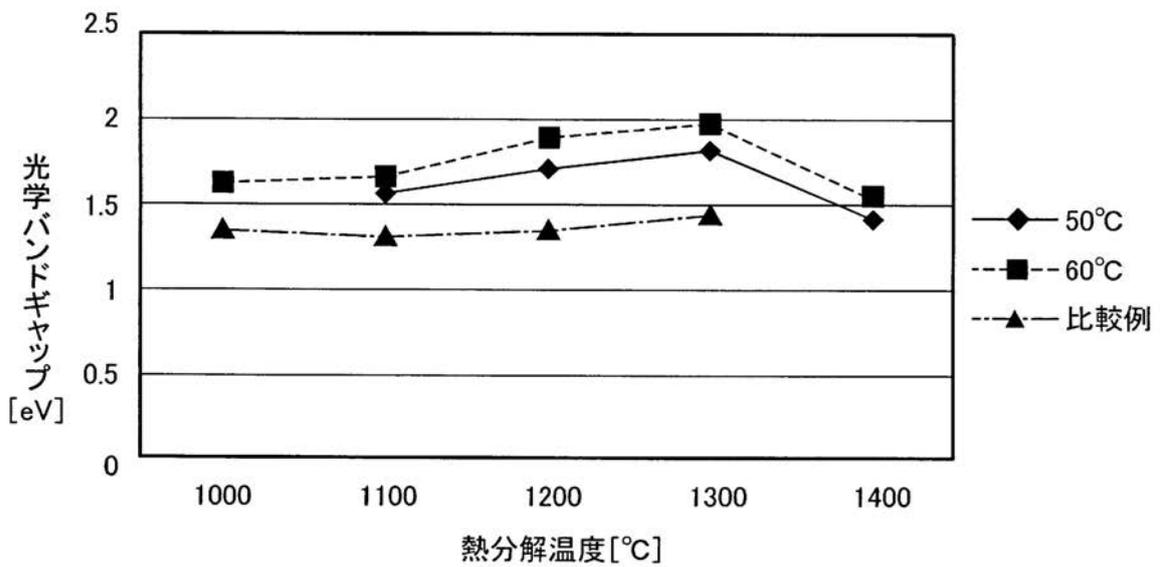
【 図 1 0 】



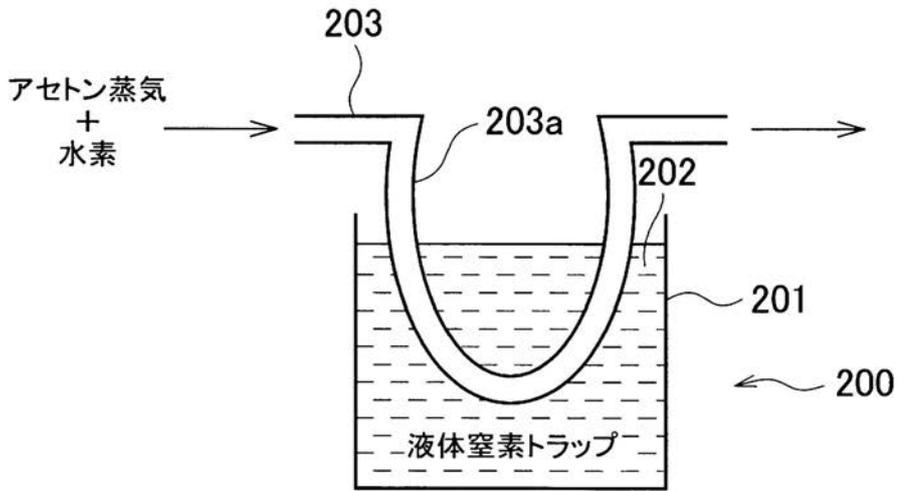
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



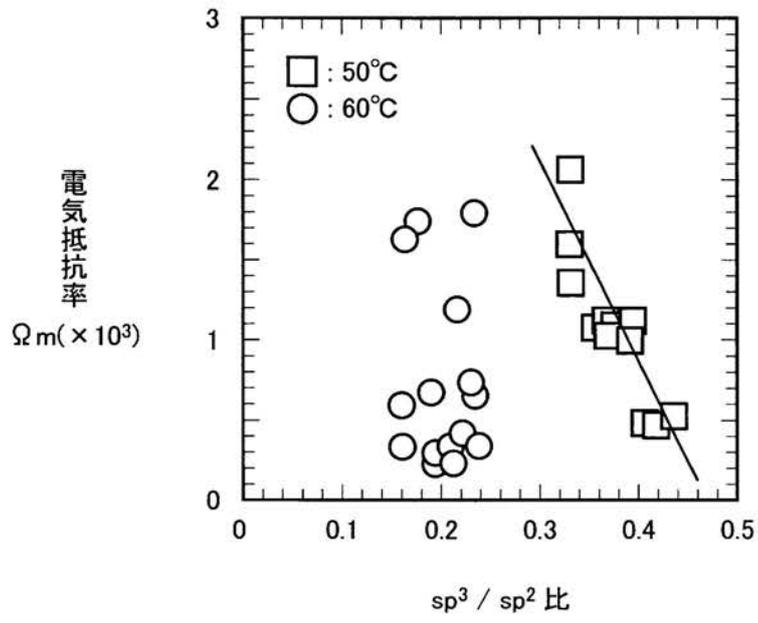
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】

	50°C	60°C	比較例
	$\rho (\Omega m) \times 10^{-3}$	$\rho (\Omega m) \times 10^{-3}$	$\rho (\Omega m) \times 10^{-5}$
1000°C		1.73	
1050°C			
1100°C	1.18	0.542	2.12
1150°C			3.91
1200°C	0.492	0.596	4.26
1250°C			
1300°C	1.04	0.61	
1350°C			
1400°C	1.69	0.247	

【 図 1 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 チュウ チャオ キョン

東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

Fターム(参考) 4K030 AA09 AA17 BA28 BB05 CA02 CA05 DA03 DA08 EA01 EA03  
FA10 JA06 JA10 KA09 KA41