

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/010028

発行日 平成29年4月27日 (2017. 4. 27)

(43) 国際公開日 **平成28年1月21日 (2016. 1. 21)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/04 (2006.01)	C30B 29/04 E	4G077
C23C 16/27 (2006.01)	C30B 29/04 W	4G146
C23C 16/01 (2006.01)	C30B 29/04 V	4K030
CO1B 32/25 (2017.01)	C23C 16/27	
	C23C 16/01	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2016-534443 (P2016-534443)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/070135	(71) 出願人	503212652 住友電工ハードメタル株式会社 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号
(22) 国際出願日	平成27年7月14日 (2015. 7. 14)	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2014-145014 (P2014-145014)	(72) 発明者	西林 良樹 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社 伊丹製作所内
(32) 優先日	平成26年7月15日 (2014. 7. 15)	(72) 発明者	辰巳 夏生 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社 伊丹製作所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 単結晶ダイヤモンド、単結晶ダイヤモンドの製造方法及び単結晶ダイヤモンドを用いた工具

(57) 【要約】

硬度および耐欠損性がバランス良く向上した単結晶ダイヤモンド、当該単結晶ダイヤモンドの製造方法、当該ダイヤモンドを用いた工具を提供する。窒素原子を含む単結晶ダイヤモンドであって、前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合が、0.02%以上40%未満である、単結晶ダイヤモンドである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素原子を含む単結晶ダイヤモンドであって、
前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.02%以上40%未満である、
単結晶ダイヤモンド。

【請求項 2】

前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.1%以上20%以下である、
請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

10

【請求項 3】

前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は0.5 ppm以上100 ppm以下であり、
前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度は10 ppb以上8 ppm以下である、
請求項 1 又は 2 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 4】

前記単結晶ダイヤモンドにおいて、{100}面における<100>方向のヌーブ硬度は、80 GPa以上125 GPa以下である、
請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の単結晶ダイヤモンド。

20

【請求項 5】

前記単結晶ダイヤモンドにおいて、直角のエッジ加工時の稜線1mm当たりの欠損の発生は、1 μm以上の大きさの欠損が2個以下、かつ、10 μm以上の大きさの欠損が0個である、
請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 6】

前記単結晶ダイヤモンドは、1300 以上の真空中でアニール処理されて得られる、
請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 7】

化学気相合成法による請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の単結晶ダイヤモンドの製造方法であって、
主面の表面粗さ(Ra)が0.006 μm以上10 μm以下の基板を準備する工程と、
前記基板上に単結晶ダイヤモンドを成長させる工程とを含み、
前記単結晶ダイヤモンドを成長させる工程の気相中、水素ガス濃度に対するメタンガス濃度の割合は7%以上30%以下であり、前記メタンガス濃度に対する窒素ガス濃度の割合は0.02%以上10%以下である、
単結晶ダイヤモンドの製造方法。

30

【請求項 8】

前記基板の主面は、{001}面に対するオフ角が0°以上15°以下である、
請求項 7 に記載の単結晶ダイヤモンドの製造方法。

40

【請求項 9】

前記基板の主面は、(001)面に対して±[100]方向および±[010]方向の少なくともいずれかの方向に平行な溝を有する、
請求項 7 または請求項 8 に記載の単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の単結晶ダイヤモンドを被削材との接触部分に用いた、切削バイト、フライスイパー、エンドミル、ドリル、リーマー、カッター、ドレッサー、ワイヤーガイド、伸線ダイス、ウォータージェットノズル、ダイヤモンド、ガラス切りならびにスクライパーからなる群から選択される工具。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は単結晶ダイヤモンド、その製造方法及び単結晶ダイヤモンドを用いた工具に関する。

【背景技術】

【0002】

単結晶ダイヤモンドは、高い硬度、高い熱伝導率、高い光透過性などの優れた性能を有することから、切削工具、研削工具、耐摩工具などの工具、光学部品、半導体、電子部品などの各種製品（以下、「ダイヤモンド製品」ともいう。）に幅広く用いられている。

【0003】

ダイヤモンド製品に用いられる単結晶ダイヤモンドとして、天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドとを挙げることができる。天然ダイヤモンドは品質のばらつきが大きく、供給量が安定しない。一方、合成ダイヤモンドは一定の品質のものを安定的に供給できる。したがって、工業分野では合成ダイヤモンドが多く用いられている。

【0004】

ダイヤモンドの性能を決める主な要因の一つに、結晶中の不純物窒素がある。不純物窒素は硬度、靱性、半導体特性など、ダイヤモンドの多くの物性に影響を与える。たとえば、ダイヤモンド中の窒素濃度が減少すると、ダイヤモンドの硬度が大きくなり耐摩耗性が向上するが、耐欠損性が低下することが知られている。したがって、所望の物性の合成ダイヤモンドを得るために、ダイヤモンド中の窒素濃度を制御する技術が開発されている。

【0005】

合成ダイヤモンドの製造方法には、高温高圧合成法（HPHT：High Pressure High Temperature Method）ならびに、熱フィラメントCVD（Chemical Vapor Deposition）法、マイクロ波励起プラズマCVD法および直流プラズマCVD法などの化学気相合成（CVD）法がある。

【0006】

高温高圧合成法では、ダイヤモンド合成時の窒素ゲッタや成長条件を調整することで、不純物窒素の濃度を約1ppm～200ppmに制御することができる。

【0007】

CVD法では、基板の表面上に単結晶ダイヤモンド（エピタキシャル成長層）を成長させる際の条件を調整することで、ダイヤモンド結晶中の窒素濃度を約10ppb～5ppmに制御することができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

高温高圧合成法で作製したダイヤモンドは、耐摩耗性の向上を目的として不純物窒素の濃度を小さくして硬度を大きくすると、破壊靱性が低下し、耐欠損性が不十分となる問題があった。また、CVD法で作製したダイヤモンドは、不純物窒素の濃度を非常に小さくできるため、硬度が大きくなり耐摩耗性が優れているが、十分な破壊靱性および耐欠損性を得ることが難しいという問題があった。

【0009】

このように従来の単結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド工具の材料として用いる場合に、さらなる性能の向上が求められている。

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来に比べて、硬度および耐欠損性がバランス良く向上した単結晶ダイヤモンド、当該単結晶ダイヤモンドの製造方法及び当該単結晶ダイヤモンドを用いた工具を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、結晶内に不純物や欠陥を適度に導入して素材を欠け難くする方法につい

10

20

30

40

50

て検討した。その結果、単結晶ダイヤモンド中の不純物である全窒素原子の濃度および孤立置換型窒素原子の濃度が特定の範囲であると、単結晶ダイヤモンドの硬度と耐欠損性がバランス良く向上することを発見し、本発明を完成させたものである。

【0012】

すなわち、本発明は、窒素原子を含む単結晶ダイヤモンドであって、前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.02%以上40%未満である、単結晶ダイヤモンドである。

【0013】

また、本発明は、化学気相合成法による前記単結晶ダイヤモンドの製造方法であって、主面の表面粗さ(Ra)が0.006μm以上10μm以下の基板を準備する工程と、前記基板上に単結晶ダイヤモンドを成長させる工程とを含み、前記単結晶ダイヤモンドを成長させる工程の気相中、水素ガス濃度に対するメタンガス濃度の割合は7%以上30%以下であり、前記メタンガス濃度に対する窒素ガス濃度の割合は0.02%以上10%以下である、単結晶ダイヤモンドの製造方法である。

10

【0014】

また、本発明は、前記単結晶ダイヤモンドを被削材との接触部分に用いた、切削バイト、フライスワイパー、エンドミル、ドリル、リーマー、カッター、ドレッサー、ワイヤーガイド、伸線ダイス、ウォータージェットノズル、ダイヤモンドナイフ、ガラス切りならびにスクライパーからなる群から選択される工具である。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、硬度および耐欠損性がバランス良く向上した単結晶ダイヤモンド、当該単結晶ダイヤモンドの製造方法及び当該単結晶ダイヤモンドを用いた工具を提供することができる。本発明の単結晶ダイヤモンドを工具材料に用いると、工具の耐摩耗性および耐欠損性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

[本願発明の実施形態の説明]

初めに、本発明の実施の形態を列記して説明する。なお、本明細書中において、個別の方向を[]で示し、結晶幾何学的に等価な方向を含む総称的な方向を<>で示し、個別の面方位を()で示し、結晶幾何学的に等価な面方位を含む総称的な面方位を{ }で示す。

30

【0017】

本発明の第1の態様は、窒素原子を含む単結晶ダイヤモンドであって、前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.02%以上40%未満であり、好ましくは0.1%以上20%以下である、単結晶ダイヤモンドである。

【0018】

本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドは、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、孤立置換型窒素原子数の割合を上記の範囲とすることで、硬度および耐欠損性がバランス良く向上する。

40

【0019】

本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドにおいて、前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は0.5ppm以上100ppm以下であり、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度は10ppb以上8ppm以下であることが好ましい。これにより、単結晶ダイヤモンドの硬度および耐欠損性が、さらにバランス良く向上する。

【0020】

本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドにおいて、{100}面における<100>方向のヌーブ硬度は、80GPa以上125GPa以下であることが好ましい。この硬度は、従来のCVD法により作製した単結晶ダイヤモンドよりも硬度が大きいため、単結晶ダイヤモンドを工具材料に用いた場合、工具の耐摩耗性が向上する。

50

【0021】

本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドにおいて、直角のエッジ加工時の稜線1mm当たりの欠損の発生は、1 μ m以上の大きさの欠損が2個以下、かつ、10 μ m以上の大きさの欠損が0個であることが好ましい。欠損の発生が前記範囲内にあることで、硬度と耐欠損性のバランスが良好となり、単結晶ダイヤモンドを工具材料に用いた場合、工具の耐摩耗性および耐欠損性がバランス良く向上する。ここで、直角のエッジ加工は、メタルボンドの研磨盤上で、1.2km/分の速度で1時間研磨して行う。単結晶ダイヤモンドの(100)面(オフ角は15°以内の面)を研磨した後、その表面にほぼ垂直に加工して、直角のエッジ加工とする。

【0022】

なお、高温高圧合成法により作製した高純度単結晶ダイヤモンドは、ヌーブ硬度は100GPaを超えるものの、直角のエッジ加工時の欠損の発生に関しては、1 μ m以上の大きさの欠損が3個/mm以上であり、十分ではなかった。高温高圧合成法により作製した窒素含有単結晶ダイヤモンドは、耐欠損性に関しては、本発明と同等であったが、ヌーブ硬度が95GPa未満であり、硬度が不十分であった。

【0023】

本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドにおいて、前記単結晶ダイヤモンドは、1300以上の真空中でアニール処理されて得られることが好ましい。アニール処理を行うことにより、単結晶ダイヤモンド中の内部原子が再構成され、単結晶ダイヤモンドは、優れた硬度を維持しつつ、クラックの伝播が抑制される。

【0024】

本発明の第2の態様は、化学気相合成法による本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドの製造方法であって、主面の表面粗さ(Ra)が0.006 μ m以上10 μ m以下の基板を準備する工程と、前記基板上に単結晶ダイヤモンドを成長させる工程とを含み、前記単結晶ダイヤモンドを成長させる工程の気相中、水素ガス濃度に対するメタンガス濃度の割合は7%以上30%以下であり、前記メタンガス濃度に対する窒素ガス濃度の割合は0.02%以上10%以下である、単結晶ダイヤモンドの製造方法である。主面の表面粗さ(Ra)は、100 μ m角エリアで測定した表面粗さを指し、その測定中心が基板表面の中央部(面重心の500 μ m半径内)であるものである。表面粗さは、基板面で均質であることがさらに好ましい。ここで均質とは、基板表面の中央部(面重心の500 μ m半径内)と、周辺部(基板表面の端から1mm以内に測定中心がある位置)の少なくとも1ヶ所、好ましくは3ヶ所以上、さらに好ましくは5ヶ所以上とのそれぞれにおける100 μ m角エリアで測定した表面粗さが、これらの測定値の中央値の1/3倍から3倍までの範囲にある状態である。さらに基板の形状は、主面が一辺3mm以上の正方形又は直方形であることが好ましい。

【0025】

本発明の第2の態様の単結晶ダイヤモンドの製造方法によれば、本発明の第1の態様の単結晶ダイヤモンドを得ることができる。

【0026】

本発明の第2の態様の単結晶ダイヤモンドの製造方法において、基板の主面は、{001}面に対するオフ角が0°以上15°以下であることが好ましい。

【0027】

これによると、単結晶ダイヤモンドを基板上に効率的に厚く形成することができる。さらに単結晶ダイヤモンドの均質性が向上する。

【0028】

本発明の第2の態様の単結晶ダイヤモンドの製造方法において、種基板の主面は、(001)面に対して±[100]方向および±[010]方向の少なくともいずれかの方向に平行な溝を有することが好ましい。

【0029】

基板の主面が上記の溝を有すると、その上への成長過程で、すぐに溝は埋まるが、溝が

10

20

30

40

50

埋まった成長後のその表面は単結晶ダイヤモンド中に取り込まれる全窒素原子の量を大きくすることができるものとなる。さらに、全窒素原子数に対する孤立置換型窒素原子数の割合を小さくすることができるものとなる。

【0030】

[本願発明の実施形態の詳細]

以下、本発明に係る単結晶ダイヤモンドおよびその製造方法について、さらに詳細に説明する。

【0031】

<単結晶ダイヤモンド>

本発明の一実施の形態において、単結晶ダイヤモンドは窒素原子を含み、前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.02%以上40%未満であり、好ましくは0.1%以上20%以下である。

10

【0032】

前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は0.5ppm以上100ppm以下であり、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度は10ppb以上8ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、全窒素原子の濃度は5ppm以上70ppm以下であり、孤立置換型窒素原子の濃度は50ppb以上4ppm以下である。さらに好ましくは、全窒素原子の濃度は10ppm以上50ppm以下であり、孤立置換型窒素原子の濃度は200ppb以上2ppm以下である。

20

【0033】

本実施形態において、単結晶ダイヤモンドは不純物として窒素原子を含む。単結晶ダイヤモンド中に窒素原子が存在すると、単結晶ダイヤモンドの結晶中に欠陥や格子歪みが生じる。一般的に、単結晶ダイヤモンドはクラックが発生した場合にクラックが伝播しやすく、このため耐欠損性が不十分である。一方、ダイヤモンド結晶中に欠陥や格子歪みが存在すると、この欠陥や格子歪みがクラックの伝播を抑制するため、ダイヤモンド結晶の耐欠損性が向上する。したがって、本実施形態の単結晶ダイヤモンドは、クラックの伝播を抑制でき、優れた耐欠損性を有することができる。また本実施形態の単結晶ダイヤモンドは、工具材料として用いた場合に、工具の耐欠損性を向上させることができる。

【0034】

本発明の一実施の形態において、単結晶ダイヤモンドは窒素原子を含み、前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.02%以上40%未満である。全窒素原子数に対する孤立置換型窒素原子数の割合が0.02%以上40%未満の範囲であると、単結晶ダイヤモンドにアニール処理を施した場合などによる内部原子の再構成で、単結晶ダイヤモンドは優れた硬度を維持しつつ、クラックの伝播を抑制することができる。なお、アニール処理は、1300以上の真空中で行われる。

30

【0035】

本発明者らは、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する孤立置換型窒素原子数の割合が、硬度及び耐欠損性に大きな影響を与えることを見出した。さらに、本発明者らは、本発明の単結晶ダイヤモンドに真空中でアニール処理を施すことにより、単結晶ダイヤモンドの特性が改善することを見出した。アニール処理による特性改善効果を得るためには、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する孤立置換型窒素原子数の割合が、所望の範囲、具体的には0.02%以上40%未満にあることが重要である。該割合が前記の範囲から外れる場合は、アニール処理を施しても、単結晶ダイヤモンドの硬度は向上するものの、欠けが増えるなど、特性が劣化するからである。

40

【0036】

前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.1%以上20%以下が好ましい。全窒素原子数に対する孤立置換型窒素原子数の割合が0.1%以上20%以下の範囲であると、単結晶ダイヤモ

50

ンドにアニール処理を施さなくても、単結晶ダイヤモンドは優れた硬度を維持しつつ、クラックの伝播を抑制することができる。全窒素原子数に対する孤立置換型窒素原子数の割合は、0.5%以上15%以下がさらに好ましく、1%以上10%以下がよりさらに好ましい。なお、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、孤立置換型窒素原子数の割合が、0.02%以上40%未満の範囲外であると、単結晶ダイヤモンドにアニール処理を施しても、高硬度で耐クラック伝播性に優れた単結晶ダイヤモンドは得られない。

【0037】

前記単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は0.5ppm以上100ppm以下であることが好ましい。

【0038】

単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度が0.5ppm未満であると、ダイヤモンド結晶中の欠陥や歪みの量が少なく、クラックの伝播を十分に抑制することができない。一方、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度が100ppmを超えると、ダイヤモンド結晶中の欠陥や歪みの量が多くなりすぎ、硬度が低下する。単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は、5ppm以上70ppm以下がより好ましく、10ppm以上50ppm以下がさらに好ましい。単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) によって測定した値である。

【0039】

単結晶ダイヤモンド中の窒素は、その存在形態により置換型窒素原子と非置換型窒素原子に分類することができる。

【0040】

置換型窒素原子とは、ダイヤモンド結晶中の炭素原子の位置に置換して存在する窒素原子である。置換型窒素原子は、ダイヤモンド結晶中の窒素の配置により、さらに、孤立置換型窒素原子、ダイマー置換型窒素原子、テトラマー置換型窒素原子などに分類することができる。

【0041】

孤立置換型窒素原子とは、ダイヤモンド結晶中の炭素原子の位置に窒素原子が孤立して置換しているものであり、Ib型ダイヤモンド中に存在する。孤立置換型窒素原子を含む単結晶ダイヤモンド中には、窒素原子由来の対電子が存在するため、たとえばESR分析 (ESR: Electron Spin Resonance、電子スピン共鳴) で孤立置換型窒素原子の濃度を測定することができる。ESRでは、孤立置換型窒素以外にも対電子を有する欠陥などの信号も検出するが、g値によって分離するか、信号の緩和時間によって分離する。

【0042】

ダイマー置換型窒素原子は窒素2原子ペアともいい、2つの窒素原子が共有結合をし、かつ、炭素原子と置換しているものであり、IaA型ダイヤモンド中に存在する。テトラマー置換型窒素原子は窒素4原子凝縮ともいい、4つの窒素原子が1つの空孔に隣接して存在し、かつ、炭素原子と置換しているものであり、IaB型ダイヤモンド中に存在する。ダイマー置換型窒素原子およびテトラマー置換型窒素原子を含む単結晶ダイヤモンド中には対電子が極少量しか存在しない。したがって、ダイマー置換型窒素原子およびテトラマー置換型窒素原子は、ESR分析を行うと非常に微弱な吸収しか示さない。

【0043】

非置換型窒素原子とは、単結晶ダイヤモンド中に存在する窒素原子のうち、置換型窒素原子に該当しないものである。非置換型窒素原子は、単結晶ダイヤモンド中で炭素原子同士の結合を阻害しつつ、隣接する炭素原子または窒素原子とファンデルワールス力による弱い結合力で結合している。単結晶ダイヤモンドにクラックなどの外部からの力が加わった場合、非置換型窒素原子は容易にその配置がずれるため、クラックの伝播が抑制される。また、単結晶ダイヤモンド中に非置換型窒素原子が存在すると、単結晶ダイヤモンド中に空孔が形成される。単結晶ダイヤモンド中に空孔が存在すると、空孔部分においてクラ

10

20

30

40

50

ックの伝播が抑制される。すなわち、単結晶ダイヤモンド中に非置換型窒素原子が存在すると、クラックの伝播を抑制することができる。

【0044】

本発明の一実施の形態において、単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度は10ppb以上8ppmが好ましい。孤立置換型窒素原子は、単結晶ダイヤモンドの結晶構造自体に大きな影響を与えないため、クラックの伝播の抑制に寄与しない。一方、非置換型窒素原子は、単結晶ダイヤモンドにおいてクラックの伝播を抑制することができる。したがって、単結晶ダイヤモンド中に存在する窒素原子のうち、クラックの伝播の抑制に寄与しない孤立置換型窒素原子の濃度を小さくすることで、非置換型窒素原子によるクラックの伝播の抑制効果を向上させることができる。単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度が10ppb未満であると非置換型窒素原子も導入し難くなる。したがって、孤立置換型窒素原子は、ある程度の混入が必要である。一方、単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度が8ppmを超えると、結晶各部の結合力が弱くなり、却ってクラックを助長する。クラックの抑制効果と硬度とのバランスの観点から、単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度は、30ppb以上5ppm以下が好ましく、50ppb以上4ppm以下が好ましく、100ppb以上800ppb以下が好ましく、200ppb以上2ppm以下がさらに好ましい。単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度はESR分析によって測定した値である。

10

【0045】

本発明の一実施の形態において、単結晶ダイヤモンドは、{100}面における<100>方向のヌーブ硬度は、80GPa以上125GPa以下であることが好ましく、95GPa以上120GPa以下であることがさらに好ましく、100GPa以上120GPa以下であることがさらに好ましい。この硬度は、ヌーブ型の圧子を10~20Nでダイヤモンド表面に押し付けた際の圧痕の大きさから求めることができる。硬度が前記範囲内にある単結晶ダイヤモンドは、従来用いられてきた窒素を含む天然ダイヤモンドまたは高温高压ダイヤモンド単結晶よりも硬度が大きく、耐摩耗性が優れている。

20

【0046】

単結晶ダイヤモンドは、直角のエッジ加工時の欠損によって耐欠損性を評価できる。直角のエッジ加工は、通常メタルボンドの研磨盤上で、1.2km/分の速度で1時間研磨して行う。これは通常のダイヤモンドを平坦にする加工条件である。単結晶の(100)面(オフ角は15°以内の面)を研磨した後、その表面にほぼ垂直に加工して、直角のエッジ加工とする。時間はあまり大きくは影響しない。時間が長くと、新しい面を平坦に加工してゆくからである。垂直の稜線から内側に向かって1mmが平坦になる時間で十分である。耐欠損性は稜線の単位長さ(1mm)当たり存在する欠損の大きさおよび個数で評価する。なお、欠損の大きさとは、1μmより小さい(高い)分解能の観察手段(例えば、走査型電子顕微鏡:SEM)で観察して、稜線の直線性から0.3μm以上離れた部分(欠損部)の長さを意味する。

30

【0047】

本実施形態の単結晶ダイヤモンドにおいて、直角のエッジ加工時の稜線1mm当たりの欠損の発生は、1μm以上の大きさの欠損が2個以下、かつ、10μm以上の大きさの欠損が0個であることが好ましい。1μm以上の大きさの欠損は稜線1mm当たり1個以下がさらに好ましく、稜線1mm当たり0個が最も好ましい。

40

【0048】

<単結晶ダイヤモンドの製造方法>

本発明の一実施の形態における単結晶ダイヤモンドは、たとえば、以下の方法で作製することができる。

【0049】

[基板の準備]

はじめに、基板として、高温高压合成法または化学気相合成法によって作製された単結晶ダイヤモンドを準備する。高温高压合成法によって作製された単結晶ダイヤモンドは、

50

結晶歪みが比較的少ないため好ましい。基板の厚さは、取り扱いの観点から100 μm以上が好ましく、入手の容易性から3 mm以下が好ましい。基板の厚さとは、基板主面の中心近傍で測定した厚さとする。

【0050】

次に基板の主面の表面粗さ(Ra)を0.006 μm以上10 μm以下に調整する。ここで、表面粗さ(Ra)とは算術平均粗さを意味し、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向にX軸を、縦倍率の方向にY軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したときに、以下の式(1)によって求められる値をマイクロメートル(μm)で表したものをいう。

【0051】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |f(x)| dx \quad \dots \text{式(1)}$$

【0052】

化学気相合成法では、エピタキシャル成長させる単結晶ダイヤモンドの均質性を高めるために、基板表面は機械研磨などにより平滑化、清浄化されるのが一般的である。一方、本発明の一実施の形態においては、基板として、表面が粗面化され、表面粗さ(Ra)が0.006 μm以上10 μm以下の単結晶ダイヤモンド基板を用いる。基板の表面を粗面化して凹凸を形成すると、基板上に単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長させる際に、該凹凸が単結晶ダイヤモンドへの不純物窒素の混入や単結晶ダイヤモンド中の空孔の形成の起点となる。したがって、得られた単結晶ダイヤモンドには窒素原子および空孔が含まれる。単結晶ダイヤモンド中の窒素原子や空孔はクラックの伝播を抑制することができるため、単結晶ダイヤモンドは優れた耐欠損性を有することができる。

【0053】

なお、単結晶ダイヤモンドに不純物窒素を混入したり空孔を形成するための方法としては、電子線照射、中性子線照射、イオン注入などが一般的である。しかし、これらの方法は、照射によって弾き飛ばされた過剰な炭素がグラファイト成分となるため、単結晶ダイヤモンドの硬度が小さくなり、耐摩耗性が低下する。一方、表面が粗面化された基板を用いて単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長させると、単結晶ダイヤモンド中にグラファイト成分がほとんど形成されないため、単結晶ダイヤモンドの硬度を低下させることなく、耐欠損性を向上することができる。単結晶ダイヤモンド中のグラファイトの有無は、たとえば、X線回折、ラマン分光法、電子エネルギー損失分光法(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、カソードルミネッセンス(CL: Cathode Luminescence)によって確認できる。

【0054】

基板の表面粗さ(Ra)が0.006 μm未満であると、エピタキシャル成長時に不純物窒素の混入や空孔の形成が不十分となり、アニール処理を施しても、得られた単結晶ダイヤモンドの耐欠損性を向上することができない。一方、基板の表面粗さ(Ra)が10 μmを超えると、単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長させることができない。基板の表面粗さ(Ra)は0.03 μm以上10 μm以下が好ましく、0.05 μm以上1 μm以下がさらに好ましい。また、基板の表面粗さ(Ra)は、0.05 μm以上10 μm以下が好ましく、0.1 μm以上5 μm以下が好ましく、0.5 μm以上1 μm以下が好ましい。基板の表面粗さ(Ra)は、走査型白色干渉の原理を使った顕微鏡によって測定された値である。

【0055】

基板の表面を粗面化する方法は特に限定されない。たとえば、メタルボンド砥石を使い、通常のダイヤモンドを研磨する方法を用いて、研磨速度を定常的な動摩擦係数よりも1

10

20

30

40

50

0 ~ 30%高い係数になるように調整して、 $\langle 100 \rangle$ 方向に研磨することによって基板の主面に研磨傷の溝を形成する方法が挙げられる。あるいは、通常の平坦研磨後に、レーザー、フォトリソグラフィー、またはメタルマスクを用いたエッチングによって、アスペクト比（深さ/幅比）が2以上の溝を形成し、その後、窒素を含まない条件で、ダイヤモンドを10分~60分、好ましくは0.5~5時間、溝の埋まり具合（溝の幅と成長速度）に合わせて合成することが有効である。単結晶ダイヤモンドがこのように種基板の溝を埋める過程でできた表面構造を有することで、窒素を特異的に含有し、単結晶ダイヤモンドの耐欠損性が向上する。レーザーでは、溝入れの加工以外にも、表面をスライスするように表面にほぼ平行に加工するような直接表面を荒らす加工も可能である。しかし、レーザーにより得られる表面粗さ R_a は $5\mu\text{m}$ 以上となる。本実施の形態における表面の粗さは、単純に溝を形成するというだけのものではなく、その後のノンドープエピタキシャル成長によって溝を埋めることで、隙間が閉じた部分に段差が生じることを利用して、表面の粗さを制御することが重要である。この方法では溝の幅が同じ場合は、基板のオフ角に依存して表面の粗さが大きくなり、 $0 \sim 15^\circ$ のオフ角が、主面の表面粗さ（ R_a ）を $0.006\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下に形成しやすいため好ましい。フォトリソグラフィーを使用すると、表面粗さを面内で均一に形成できるので都合がよい。機械研磨を使用する場合は、表面粗さを面内で均一に形成することが重要であるので、荷重や研磨方向などを制御しなければならない。

10

【0056】

基板の主面の溝は、 (001) 面に対して $\pm[100]$ 方向および $\pm[010]$ 方向の少なくともいずれかの方向に平行であることが好ましい。溝の方向が、 (001) 面に対して $\pm[110]$ 方向および $[011]$ の少なくともいずれかの方向であると、基板を自立させた時に割れやすくなるため好ましくない。溝の密度は、3本/mm以上1000本/mm以下であることが、単結晶ダイヤモンドへの窒素原子の混入と空孔の形成の観点から好ましい。溝の密度は、30本/mm以上100本/mm以下がさらに好ましい。

20

【0057】

基板の主面は、 $\{001\}$ 面に対するオフ角が 0° 以上 15° 以下であることが好ましい。オフ角が 0° 以上 15° 以下であると、基板の主面上にエピタキシャル成長させて単結晶ダイヤモンドを得ようとした時の結晶成長モードである島状成長とステップフロー成長のうち、低靱性の要因となるステップフロー成長を抑制することができる。ステップフロー成長の抑制効果を向上させ、膜成長時に不純物を導入するという観点から、前記オフ角は 7° 以下が好ましく、 3° 以下がさらに好ましい。一方、オフ角が大きい方が、機械研磨や、レーザーやフォトリソグラフィーによる溝入れや、その後のノンドープエピタキシャル成長後の表面形状改質によっても、最大表面粗さ（ R_{max} ）が大きくなる。すなわち、その $1/3 \sim 1/30$ の値の表面粗さ（ R_a ）も大きくなる。この表面の荒れを大きくするという観点でみると、オフ角は 0.5° 以上が好ましく、 5° 以上が好ましい。以上を総合的に勘案すると、 0.5° 以上 8° 以下が好ましく、 2° 以上 7° 以下がさらに好ましい。

30

【0058】

[単結晶ダイヤモンドの成長]

次に、基板上に単結晶ダイヤモンドを成長させる。成長方法は特に限定されず、熱フィラメントCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、直流プラズマCVD法、直流アーク放電プラズマ法などを用いることができる。中でも、マイクロ波プラズマCVD法は、意図しない不純物の混入が少ないため好ましい。

40

【0059】

マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンドのエピタキシャル成長においては、原料ガスとして水素ガス、メタンガス、窒素ガスを合成炉内に導入して、炉内圧力を 4kPa 以上 53.2kPa 以下に保ち、周波数 2.45GHz （ $\pm 50\text{MHz}$ ）、あるいは 915MHz （ $\pm 50\text{MHz}$ ）のマイクロ波を電力 $100\text{W} \sim 60\text{kW}$ 投入することによりプラズマを発生させて、基板上に活性種を堆積させることにより単結晶ダイヤモンドをエ

50

ピタキシャル成長させることができる。

【0060】

炉内圧力は、4 kPa以上53.2 kPa以下が好ましく、8 kPa以上40 kPa以下がさらに好ましく、10 kPa以上20 kPa以下がさらに好ましい。炉内圧力が4 kPa未満であると成長に時間がかかったり、多結晶が成長しやすくなったりする。一方、炉内圧力が53.2 kPaを超えると放電が不安定になったり、成長中に1ヶ所に集中したりして、長時間の成長が困難となる。

【0061】

基板の温度は、800 以上1300 以下であることが好ましく、900 以上1100 以下であることがさらに好ましい。基板の温度が800 未満であると成長に時間がかかる。一方、基板の温度が1300 を超えるとグラファイトが成長しやすくなる。

10

【0062】

単結晶ダイヤモンド合成する気相中、水素ガス濃度に対するメタンガス濃度の割合は7%以上30%以下であり、メタンガス濃度に対する窒素ガス濃度の割合は0.02%以上10%以下である。ここで、ガス濃度の割合は、反応炉中の各ガスのモル%に基づき算出される値であり、標準状態のガス流量比(割合)に等しい。これにより、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合が、0.02%以上40%未満である単結晶ダイヤモンドを得ることができる。さらに、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度が0.5 ppm以上100 ppm以下、かつ、孤立置換型窒素原子の濃度が10 ppb以上8 ppm以下である単結晶ダイヤモンドを得ることができる。水素ガス濃度に対するメタンガス濃度の割合は10%以上20%以下がさらに好ましく、10%以上15%以下がさらに好ましい。メタンガス濃度に対する窒素ガス濃度の割合は0.1%以上5%以下がさらに好ましく、0.5%以上10%以下が好ましく、1%以上10%以下が好ましい。さらに、窒素ガス濃度 C_n (%)とメタンガス濃度 C_c (%)とが、以下の式(2)の関係を満たすことが好ましい。

20

$$A + B \times \log_{10} C_n = C_c \quad \text{式(2)}$$

(式(2)中、10 A 20、2 B 7である。)

窒素ガス濃度 C_n (%)とメタンガス濃度 C_c (%)とが上記式(2)の関係を満たすと、単結晶ダイヤモンドの硬度を維持しつつ、耐欠損性を向上させることができる。

30

【0063】

[単結晶ダイヤモンドの分離]

次に、エピタキシャル成長させた単結晶ダイヤモンドを基板から分離して、単結晶ダイヤモンドを得る。分離方法は、たとえば、レーザー照射により切断する方法、イオン注入で予め分離境界を形成しておき、イオン注入面上にダイヤモンドを合成し、その後イオン注入の分離境界面で分離する方法などが挙げられる。

【0064】

得られた単結晶ダイヤモンドは、従来の化学気相合成法によって作製された単結晶ダイヤモンドと同等の硬度を維持したまま、耐欠損性が向上している。

【0065】

<単結晶ダイヤモンドを用いた工具>

40

本発明の一実施の形態において、単結晶ダイヤモンドはダイヤモンド製品に好適に用いることができる。具体的には、切削バイト(ダイヤモンドバイト)、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チップ、エンドミル用刃先交換型切削チップ、フライス加工用刃先交換型切削チップ(フライスワイパー)、切削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、カッター、ウォータージェットノズル、ダイヤモンドナイフ、ガラス切りなどの切削工具に用いることができる。また、切削工具に限られず、研削工具、耐摩工具、部品などにも用いることができる。研削工具としては、ドレッサーなどを挙げることができる。耐摩工具、部品としては、伸線ダイス、スクライバー、水または粉末噴出ノズル、ワイヤーガイド、また放熱部品(ヒートシンク)やX線窓材などを挙げることができる。後者の工具に関係のない部品ではあるが、レーザーマウント用の精度を有

50

する端面（鏡面加工を要する）や応力のかかる窓材では、欠損が起点となって割れることを極力防ぐ必要の成る部品では耐欠損性を重要とするからである。

【実施例 1】

【0066】

[試料 1 ~ 5]

（基板の準備）

基板として、高温高压合成法によって作製された I b 型の単結晶ダイヤモンドからなる基板（厚み 500 μm 、5 mm 角）を準備した。この基板の主面の面方位は（001）面であった。

【0067】

準備した基板の主面に関し、（001）面から [010] 方向に 2° オフするように機械研磨した。その後、試料 1 ~ 試料 4 で用いる基板は、基板の表面が表 1 に示す表面粗さになるようにメタルボンドダイヤモンド砥石で速度を制御して研磨傷を形成し、粗面化した。試料 5 で用いる基板は、従来の CVD 法で用いる基板と同様の処理を行った。具体的には、研磨傷が微分干渉顕微鏡によって観察できない程度にまで機械研磨した後、さらに、酸素ガスおよび CF_4 ガスを用いた反応性イオンエッチング（RIE: Reactive Ion Etching）により厚み方向に 2 μm エッチングした。

10

【0068】

（単結晶ダイヤモンドの成長）

作製した基板を公知のマイクロ波プラズマ CVD 装置内に配置して、単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長させた。成長条件を表 1 に示す。なお、マイクロ波周波数は 2.45 GHz、マイクロ波電力は 5 kW、成長時間は 60 時間であった。

20

【0069】

成長の結果、厚さが 1.2 mm の気相合成単結晶ダイヤモンドが得られた。

（単結晶ダイヤモンドの分離）

基板と気相合成単結晶ダイヤモンドとをレーザーで切断、分離し、その後、平坦に通常の研磨をした。

【0070】

（測定）

得られた単結晶ダイヤモンドおよび、比較例として準備した高温高压合成 I b 型ダイヤモンドについて、全窒素原子濃度、孤立置換型窒素原子濃度、ヌーブ硬度および耐欠損性を測定した。

30

【0071】

全窒素原子濃度は、SIMS によって測定した。

孤立置換型窒素原子濃度は、ESR 分析によって測定した。

【0072】

硬度は、単結晶ダイヤモンドの（001）面の $\langle 100 \rangle$ 方向に荷重 5 N で 5 点圧痕をつけ、得られた圧痕幅の最大と最小を除いた 3 点の平均値を、あらかじめ硬度の分かっている標準サンプル（高温高压 I I a 型単結晶ダイヤモンド）の結果と比較することで求めた。

40

【0073】

耐欠損性は、直角のエッジ加工時の欠損によって評価した。具体的には、ダイヤモンド単結晶の（100）面（オフ角は 3° 以内の面）をメタルボンドの研磨盤上で、1.2 km/分の速度で研磨した後、それにほぼ垂直（87 ~ 93° の範囲）に加工して、直角のエッジ加工とする。垂直の稜線から内側に向かって 1 mm が平坦になるまで研磨する。稜線の単位長さ（1 mm）当たりの欠けの長さおよび個数を計測した。

【0074】

結果を表 1 に示す。

【0075】

【表 1】

試料	基板		成長条件						単結晶ダイヤモンド					
	表面粗さ (Ra)	(μm)	水素ガス	タンガス	窒素ガス	炉内圧力 (kPa)	基板温度 (°C)	全窒素 原子 濃度 (ppm)	孤立置 換型窒 素原子 濃度 (ppb)	孤立置 換窒素 /全窒 素 (%)	硬度 (GPa)	耐久損性 (稜線1mm当たりの欠損の個数)		
			流量	流量	流量							欠損の大きさ 1μm以上	欠損の大きさ 10μm以上	
1	0.05	0.05	1000	150	0.5	15	1150	1	100	10	120	2	0	
2	0.2	0.2	1000	150	1	15	1150	10	250	2.5	105	1	0	
3	0.5	0.5	1000	150	1	15	1150	50	400	0.8	95	0	0	
4	0.2	0.2	1000	120	0.05	15	1150	0.4	100	25	110	5	0	
5	0.005	0.005	1000	80	0.5	15	1150	0.2	80	40	120	8	0	
高温 高压合成 Ib型ダイヤ			—						150	150	100	85	1	0

10

20

30

40

【0076】

(評価結果)

試料1～試料3は、表面粗さ(Ra)が0.05μm以上0.5μm以下の基板を用いて作製された単結晶ダイヤモンドであり、全窒素原子濃度が1ppm以上50ppm以下

50

、かつ、孤立置換型窒素原子濃度が100ppb以上400ppb以下であった。これらの単結晶ダイヤモンドは、硬度が95Ga以上120GPa以下であった。耐欠損性については、長さが1μm以上の欠けが0個以上2個以下であり、長さが10μm以上の欠けが0個であった。

【0077】

試料4は、表面粗さ(Ra)が0.2μmの基板を用いて作製された単結晶ダイヤモンドであり、全窒素原子濃度が0.4ppm、かつ、孤立置換型窒素原子濃度が100ppbであった。試料4の単結晶ダイヤモンドは、硬度が110GPaであった。耐欠損性については、長さが1μm以上の欠けが5個であり、長さが10μm以上の欠けが0個であった。

10

【0078】

試料5は、表面粗さ(Ra)が0.005μmの基板を用いて作製された単結晶ダイヤモンドであり、全窒素原子濃度が0.2ppm、かつ、孤立置換型窒素原子濃度が80ppbであった。試料5の単結晶ダイヤモンドは、硬度が120GPaであった。耐欠損性については、長さが1μm以上の欠けが8個であり、長さが10μm以上の欠けが0個であった。

【0079】

高温高圧合成Ib型ダイヤモンドは、全窒素原子濃度が150ppm、かつ、孤立置換型窒素原子濃度が150ppb、硬度が85GPaであった。耐欠損性については、長さが1μm以上の欠けが1個であり、長さが10μm以上の欠けが0個であった。

20

【0080】

以上の結果から、試料1～試料3の単結晶ダイヤモンドは、硬度および耐欠損性がバランス良く向上しており、工具として用いた場合に、優れた耐摩耗性および耐欠損性を示すと考えられる。

【実施例2】

【0081】

[試料1-1～1-5]

(試料の準備)

試料1-1～1-5は、それぞれ実施例1で作製した試料1～5に、1500の真空中で1時間アニール処理を施して作製した。得られた試料において、耐欠損性を評価した。結果を表2に示す。なお、各試料において、アニール処理を行っても、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は変化しなかった。

30

【0082】

【表2】

試料	アニール後	
	耐欠損性 (稜線1mm当たりの欠損の個数)	
	欠損の大きさ 1um以上	欠損の大きさ 10um以上
1-1	0	0
1-2	0	0
1-3	0	0
1-4	1	0
1-5	4	0

40

【0083】

実施例1の評価結果に示される通り、試料1及び試料2は、大きさ1μm以上の欠損の

50

数が、それぞれ2個、1個であった。これらの試料にアニール処理を施して得られた試料1-1及び試料1-2では、大きさ1 μm 以上の欠損の数がいずれも0個になり、工具にとっての性能が改善された。

【0084】

試料4は、大きさ1 μm 以上の欠損の数が5個であった。試料4にアニール処理を施して得られた試料1-4では、大きさ1 μm 以上の欠損の数が1個となり、良品になることが確認できた。

【0085】

試料5は、大きさ1 μm 以上の欠損の数が8個であった。試料5にアニール処理を施して得られた試料1-5では、大きさ1 μm 以上の欠損の数が4個となり、良品への大きな改善には至らなかった。

10

【0086】

上記の結果から、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、孤立置換型窒素原子数の割合は25%以下であると、アニール処理により、単結晶ダイヤモンドの耐欠損性が非常に向上することが確認された。

【0087】

なお、試料1~5について、それぞれアニール処理を、1300の真空中で50時間、又は1400の真空中で8時間行った場合も、得られた試料について、上記と同様の結果を得られた。

【実施例3】

20

【0088】

[試料11~22]

試料11~22では、基板のオフ角、処理方法、溝幅及び表面粗さを変化させて、表4に示す条件で単結晶ダイヤモンド合成を行った。

【0089】

(基板の準備)

基板として、高温高圧合成法によって作製されたIb型の単結晶ダイヤモンドからなる基板(厚み500 μm 、5mm角)を準備した。この基板の主面の面方位は(001)面であった。

【0090】

30

準備した基板の主面に関し、(001)面から[010]方向に表3に示すような値のオフ角となるように、全ての試料を機械研磨した。その後、試料11、12、16、18、21で用いる基板は、基板の表面が表3に示す表面粗さになるようにメタルボンドダイヤモンド砥石で速度を制御して研磨傷を形成し、機械研磨で粗面化した(機械研磨)。試料13、14、15、17、19で用いる基板は、基板の表面が表3に示す表面粗さになるようにフォトリソグラフィーによる溝形成と、その後溝が埋まるようにダイヤモンドエピタキシャル成長を行って、粗面化した(溝埋合成)。ここで、溝を埋めるエピタキシャル成長条件は、水素ガスに対するメタンガス流量は7%、窒素ガスは添加しなかった。圧力は13kPa、基板温度は1180であった。試料20、22で用いる基板は、レーザー加工によって、表面をほぼ平行に(スライスするように)照射することによって、粗面化した(レーザー加工)。最後に、試料21で用いる基板は、実施例1の試料5と同じ処理をした。

40

【0091】

【表 3】

試料	オフ角 (°)	基板処理	溝幅 (μm)	基板
				表面粗さ (Ra)
11	0.1	機械研磨	—	0.05
12	2.8	機械研磨	—	0.2
13	6.7	溝埋合成	8	0.08
14	10	溝埋合成	25	0.5
15	14	溝埋合成	3	0.06
16	0.1	機械研磨	—	0.5
17	2.8	溝埋合成	10	0.03
18	6.7	機械研磨	—	0.3
19	0.8	溝埋合成	5	0.006
20	10	レーザー加工	—	9.5
21	14	機械研磨	—	0.003
22	16	レーザー加工	—	11

10

20

【0092】

(単結晶ダイヤモンドの成長)

作製した基板を公知のマイクロ波プラズマCVD装置内に配置して、単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長させた。成長条件を表4に示す。なお、マイクロ波周波数は2.45GHz、マイクロ波電力は5kW、成長時間は成長厚さが約1mm前後になるよう調整した。

【0093】

(単結晶ダイヤモンドの分離)

基板と気相合成単結晶ダイヤモンドとをレーザーで切断、分離し、その後、平坦に通常の研磨をした。

30

【0094】

(アニール)

試料11~22について、実施例2と同様に、1500の真空中で1時間アニール処理を施して作製した。得られた試料において、耐欠損性を評価した。結果を表4に示す。なお、各試料において、アニール処理を行っても、単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は変化しなかった。

【0095】

(測定)

全窒素原子濃度、孤立置換型窒素原子濃度、ヌーブ硬度および耐欠損性に関しては、実施例1と同様な方法で測定した。結果を表4に示す。

40

【0096】

【表 4】

試料	基板		成長条件						単結晶ダイヤモンド					アニール後		
	表面粗さ (Ra)	流量 (sccm)	水素ガス	タンガス	窒素ガス	水素ガスに対するタンガスの割合 (%)	タンガスに対する窒素ガスの割合 (%)	炉内圧力 (kPa)	基板温度 (°C)	全窒素原子濃度 (ppm)	全窒素原子濃度 (ppb)	孤立窒素原子濃度 (%)	孤立窒素原子濃度 (%)	硬度 (GPa)	耐欠損性 (稜線1mm当たりの欠損の個数)	
															欠損の大きさ	欠損の大きさ
11	0.05	1000	150	0.3	15	0.2	18	1150	11	1040	9.45	118	0	0	1um以上	10um以上
12	0.2	1000	150	0.8	15	0.53	15	1150	47	560	1.19	101	0	0	0	0
13	0.08	1000	150	0.5	15	0.33	18	1180	5.4	790	14.63	118	1	0	0	0
14	0.5	1000	150	1.2	15	0.8	15	1100	68	380	0.56	95	1	0	0	0
15	0.06	1000	120	0.1	12	0.083	15	1150	0.9	180	20.00	119	2	0	0	0
16	0.5	1000	150	2	15	1.33	15	1100	95	125	0.13	82	2	0	0	0
17	0.03	1000	150	0.6	15	0.4	20	1180	12	4600	38.33	110	7	0	2	0
18	0.3	1000	150	1	15	0.67	15	1100	68	13.6	0.02	98	8	1	2	0
19	0.006	1000	150	1.1	15	0.73	15	1150	60	150	0.25	100	2	0	1	0
20	9.5	1000	150	1.5	15	1	15	1100	80	70	0.09	80	5	1	2	0
21	0.003	1000	120	0.05	12	0.042	15	1150	0.4	240	60.00	125	10	3	6	2
22	11	1000	150	5	15	3.3	15	1100	110	11	0.01	70	30	3	20	2

【 0 0 9 7 】

(単 価 試 果)

試料 1 1 ~ 試料 1 6 と 試料 1 9 は、表面粗さ (R a) が 0 . 0 0 6 μ m 以上 0 . 5 μ m

10

20

30

40

50

以下の基板を用いて作製された単結晶ダイヤモンドであり、全窒素原子濃度が0.9 ppm以上95 ppm以下、かつ、孤立置換型窒素原子濃度が125 ppb以上1040 ppb以下であった。これらの単結晶ダイヤモンドは、硬度が82 GPa以上119 GPa以下であった。耐欠損性については、長さが1 μm以上の欠けが0個以上2個以下であり、長さが10 μm以上の欠けが0個であった。1500 °Cでのアニール処理を施した後は、長さが1 μm以上の欠けが0個以上1個以下となった。

【0098】

試料17、試料18、試料20は、表面粗さ(Ra)が0.03 μm以上9.5 μm以下の基板を用いて作製された単結晶ダイヤモンドであり、全窒素原子濃度が12 ppm以上80 ppm以下、かつ、孤立置換型窒素原子濃度が13.6 ppb以上4600 ppb以下であった。これらの単結晶ダイヤモンドは、硬度が80 GPa以上110 GPa以下であった。耐欠損性については、長さが1 μm以上の欠けが5個以上8個以下であり、長さが10 μm以上の欠けが0個以上1個以下であった。1500 °Cのアニール処理を施した後は、長さが1 μm以上の欠けが2個であり、長さが10 μm以上の欠けが0個であった。

10

【0099】

試料21と22は、表面粗さ(Ra)が0.003 μmと11 μmの基板を用いて作製された単結晶ダイヤモンドであり、全窒素原子濃度が0.4 ppmと110 ppmかつ、孤立置換型窒素原子濃度が240 ppbと11 ppbであった。これらの単結晶ダイヤモンドは、硬度が125 GPaと70 GPaであった。耐欠損性については、長さが1 μm以上の欠けが10個と30個であり、長さが10 μm以上の欠けが3個と3個であった。1500 °Cのアニール処理を施した後は、長さが1 μm以上の欠けが6個と20個であり、長さが10 μm以上の欠けが2個と2個であった。

20

【実施例4】

【0100】

試料11~14を切削バイト、フライスワイパー、エンドミル、ドリル、リーマー、カッター、ドレッサー、ワイヤーガイド、伸線ダイス、ウォータージェットノズル、ダイヤモンドナイフ、ガラス切りならびにスクライパーの被削材と接する主要部分に適用し、従来の高温高圧法により合成されたIb型のダイヤモンド単結晶を適用した工具と比較したところ、いずれの試料も、従来のダイヤモンド単結晶を用いた工具よりも摩耗量が5%~30%以上少なく、耐欠損性が同等以上(欠損が起こる箇所が1個以下)であることがわかった。本発明の範囲外の試料21を用いた工具は、摩耗量は、従来のダイヤモンド単結晶を用いた工具よりも20%程少ないが、欠損が発生しやすかった(欠損が起こる箇所が4~7個)。

30

【0101】

以上の結果から、試料11~試料16と試料19の単結晶ダイヤモンドは、硬度および耐欠損性がバランス良く向上しており、工具として用いた場合に、優れた耐摩耗性および耐欠損性を示すと考えられる。また、試料17、試料18、試料20も、耐欠損性がやや劣るもののアニール処理後には改善する特性を有しており、工具素材として優れていると考えられる。試料21、試料22は、工具用素材としては不十分と考えられる。

40

【0102】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の単結晶ダイヤモンドは、切削工具、研削工具、耐摩工具などの工具の他、光学部品、半導体、電子部品などの各種製品に利用可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成27年10月20日(2015.10.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素原子を含む合成単結晶ダイヤモンドであって、
前記合成単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記合成単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.02%以上40%未満である、
合成単結晶ダイヤモンド。

【請求項2】

前記合成単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子数に対する、前記合成単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子数の割合は、0.1%以上20%以下である、
請求項1に記載の合成単結晶ダイヤモンド。

【請求項3】

前記合成単結晶ダイヤモンド中の全窒素原子の濃度は0.5ppm以上100ppm以下であり、
前記合成単結晶ダイヤモンド中の孤立置換型窒素原子の濃度は10ppb以上8ppm以下である、
請求項1又は2に記載の合成単結晶ダイヤモンド。

【請求項4】

前記合成単結晶ダイヤモンドにおいて、{100}面における<100>方向のヌーブ硬度は、80GPa以上125GPa以下である、
請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の合成単結晶ダイヤモンド。

【請求項5】

前記合成単結晶ダイヤモンドにおいて、直角のエッジ加工時の稜線1mm当たりの欠損の発生は、1μm以上の大きさの欠損が2個以下、かつ、10μm以上の大きさの欠損が0個である、
請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の合成単結晶ダイヤモンド。

【請求項6】

前記合成単結晶ダイヤモンドは、1300以上の真空中でアニール処理されて得られる、
請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の合成単結晶ダイヤモンド。

【請求項7】

化学気相合成法による請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の合成単結晶ダイヤモンドの製造方法であって、
主面の表面粗さ(Ra)が0.006μm以上10μm以下の基板を準備する工程と、
前記基板上に合成単結晶ダイヤモンドを成長させる工程とを含み、
前記合成単結晶ダイヤモンドを成長させる工程の気相中、水素ガス濃度に対するメタンガス濃度の割合は7%以上30%以下であり、前記メタンガス濃度に対する窒素ガス濃度の割合は0.02%以上10%以下である、
合成単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項8】

前記基板の主面は、{001}面に対するオフ角が0°以上15°以下である、
請求項7に記載の合成単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項9】

前記基板の主面は、(001)面に対して±[100]方向および±[010]方向の少なくともいずれかの方向に平行な溝を有する、

請求項 7 または請求項 8 に記載の合成単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の合成単結晶ダイヤモンドを被削材との接触部分に用いた、切削バイト、フライスワイパー、エンドミル、ドリル、リーマー、カッター、ドレッサー、ワイヤーガイド、伸線ダイス、ウォータージェットノズル、ダイヤモンド、ガラス切りならびにスクライバーからなる群から選択される工具。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/070135
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/04(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(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) C30B29/04, B23B27/14, B23B27/20 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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.
X A	WO 2014/003110 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 January 2014 (03.01.2014), paragraphs [0001], [0011] to [0133]; claims & US 2015/0176155 A1 & EP 2868780 A & CN 104395508 A	1-8, 10 9
X A	JP 1-183409 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 July 1989 (21.07.1989), claims; pages 2 to 5 & US 4959201 A & EP 324179 A1 & DE 3875604 A & DE 3875604 T & IE 64474 B & ZA 8900186 A & IE 890046 L	1-3, 6 4-5, 7-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 26 August 2015 (26.08.15)		Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-214264 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0037] to [0040] & US 2005/0217561 A1 & WO 2004/061167 A1 & EP 1577425 A1 & CA 2474909 A & KR 10-2005-0084776 A & CN 1692186 A & HK 1076494 A & AU 2003289501 A & TW 200421455 A	1-3 4-10
X A	JP 63-291896 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 November 1988 (29.11.1988), claims; page 1, lower right column to page 4, upper left column (Family: none)	1-3 4-10
A	JP 2013-527117 A (Element Six Ltd.), 27 June 2013 (27.06.2013), entire text; all drawings & JP 2013-527042 A & JP 2013-534869 A & US 2013/0192144 A1 & US 2013/0205680 A1 & US 2013/0205681 A1 & GB 201012809 D & GB 201012807 D & GB 201009296 D & GB 2481283 A & GB 2481284 A & GB 2481285 A & GB 201009296 D0 & WO 2011/151416 A2 & WO 2011/151414 A2 & WO 2011/151415 A2 & EP 2576441 A & EP 2576442 A & EP 2576443 A & CN 102939261 A & CN 103038164 A & CN 103038165 A & KR 10-2013-0031316 A & KR 10-2013-0041884 A & KR 10-2013-0041885 A	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2015/070135									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C30B29/04(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(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. C30B29/04, B23B27/14, B23B27/20											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015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									
X A	WO 2014/003110 A1 (住友電気工業株式会社) 2014.01.03, 段落 [0001], [0011] - [0133], 請求の範囲 & US 2015/0176155 A1 & EP 2868780 A & CN 104395508 A	1-8, 10 9									
X A	JP 1-183409 A (住友電気工業株式会社) 1989.07.21, 特許請求の範囲, 第2頁-第5頁 & US 4959201 A & EP 324179 A1 & DE 3875604 A & DE 3875604 T & IE 64474 B & ZA 8900186 A & IE 890046 L	1-3, 6 4-5, 7-10									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 26.08.2015		国際調査報告の発送日 08.09.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 宮崎 園子	4G 9277								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 0 1 3 5
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
X A	JP 2004-214264 A (住友電気工業株式会社) 2004. 07. 29, 【特許請求の範囲】, 段落【0037】 - 【0040】 & US 2005/0217561 A1 & WO 2004/061167 A1 & EP 1577425 A1 & CA 2474909 A & KR 10-2005-0084776 A & CN 1692186 A & HK 1076494 A & AU 2003289501 A & TW 200421455 A	1-3 4-10
X A	JP 63-291896 A (住友電気工業株式会社) 1988. 11. 29, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄-第4頁左上欄 (ファミリーなし)	1-3 4-10
A	JP 2013-527117 A (エレメント シックス リミテッド) 2013. 06. 27, 全文, 全図 & JP 2013-527042 A & JP 2013-534869 A & US 2013/0192144 A1 & US 2013/0205680 A1 & US 2013/0205681 A1 & GB 201012809 D & GB 201012807 D & GB 201009296 D & GB 2481283 A & GB 2481284 A & GB 2481285 A & GB 201009296 D0 & WO 2011/151416 A2 & WO 2011/151414 A2 & WO 2011/151415 A2 & EP 2576441 A & EP 2576442 A & EP 2576443 A & CN 102939261 A & CN 103038164 A & CN 103038165 A & KR 10-2013-0031316 A & KR 10-2013-0041884 A & KR 10-2013-0041885 A	1-10

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/06 Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 角谷 均
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

(72) 発明者 植田 暁彦
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内

(72) 発明者 小林 豊
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 AB01 AB03 BA03 DB19 EA06 EC09 ED05 ED06
FE11 HA13 TB08 TC02 TC03 TK01 TK06
4G146 AA04 AA15 AB05 AC11A AC11B AC23A AC23B AC27A AC27B AC30A
AC30B AD01 AD26 BA12 BC09 BC23 BC25 BC26 BC27 BC34A
BC34B CA08
4K030 AA10 AA17 AA18 BA28 BB02 CA01 DA02 FA01 JA06 LA22

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。