

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6409930号
(P6409930)

(45) 発行日 平成30年10月24日 (2018. 10. 24)

(24) 登録日 平成30年10月5日 (2018.10.5)

(51) Int. Cl.		F I	
C 3 0 B	29/04	(2006. 01)	C 3 0 B 29/04 E
C 2 3 C	16/27	(2006. 01)	C 2 3 C 16/27
B 2 3 B	27/14	(2006. 01)	B 2 3 B 27/14 B
B 2 3 B	27/20	(2006. 01)	B 2 3 B 27/20

請求項の数 2 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2017-188357 (P2017-188357)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)		住友電気工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-522674 (P2014-522674) の分割		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
原出願日	平成25年6月27日 (2013. 6. 27)	(74) 代理人	100116713
(65) 公開番号	特開2018-39724 (P2018-39724A)		弁理士 酒井 正己
(43) 公開日	平成30年3月15日 (2018. 3. 15)	(74) 代理人	100179844
審査請求日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)		弁理士 須田 芳園
(31) 優先権主張番号	特願2012-146444 (P2012-146444)	(72) 発明者	植田 暁彦
(32) 優先日	平成24年6月29日 (2012. 6. 29)		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)	(72) 発明者	西林 良樹
(31) 優先権主張番号	特願2012-152485 (P2012-152485)		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24年7月6日 (2012. 7. 6)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CVDダイヤモンド単結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CVDダイヤモンド単結晶であって、
波長が350nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であり、
厚みが1mmであるときの色が茶色から黒色であり、
実質的にグラファイトの黒点を内包しない、

CVDダイヤモンド単結晶。

【請求項2】

前記吸収係数が 30 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下である請求項1に記載のCVDダイヤモンド単結晶。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、切削工具、耐摩工具、精密工具、放熱部材、半導体デバイス用基板や光学部品などに用いられるCVDダイヤモンド単結晶及び自動車部品の旋削加工、光学部品の鏡面加工、球面加工、微細溝入れ加工などで使用するCVD単結晶ダイヤモンド工具、特に単結晶ダイヤモンド切削工具に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率の他、高い光透過率、ワイドバンドギャップなどの

多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。

【0003】

ダイヤモンドの工業応用としては、天然に産出するものに加えて、品質が安定している人工合成されたものが主に使用されている。人工ダイヤモンド単結晶は現在工業的には、そのほとんどがダイヤモンドの安定存在条件である千数百 から二千数百 程度の温度かつ数万気圧以上の圧力環境下で合成されている。一方、高温高圧合成法と並んでダイヤモンドの合成法として確立されている方法として気相合成法がある。近年、気相合成法によるダイヤモンド単結晶、すなわち、CVDダイヤモンド単結晶の製造技術向上に伴って、非特許文献1や、特許文献1に記載されているような宝飾用途を初めとして、工具用途や光学用途が市場に流通するようになってきた。

10

【0004】

例えば、自動車、光学機器、電子機器などで使用されるアルミニウム合金や銅合金といった非鉄金属や、アクリルといったプラスチックなどの鏡面加工、精密加工では、単結晶ダイヤモンド工具が利用されている。比較的粗い加工で良く用いられる焼結ダイヤモンド工具よりも一般的に高価であるため、例えば、特許文献2のように、コストを抑えつつ性能を向上させた単結晶ダイヤモンド工具が提案されている。

【0005】

ダイヤモンド単結晶の工業利用に関しては、ミリメートルサイズ程度以上の比較的大きな単結晶のほとんどが、バイトやドレッサ、エンドミルといった切削工具に応用されている。これらは、砥石の目立てや非鉄金属の超精密加工、あるいは、樹脂の鏡面仕上げ加工といった産業の根幹を担う工程で使用されているので、常にダイヤモンド単結晶を安定に供給することが重要である。

20

【0006】

切削工具(バイト)やドレッサ、エンドミルといった単結晶ダイヤモンド工具は、上記のように産業の根幹を担う工程で使用されているので、用いられるダイヤモンド単結晶は、安定に供給されることが重要である。

【0007】

工業用ダイヤモンドのほとんどを占める天然ダイヤモンド単結晶の価格や流通量の変動は、安定供給と相反する要因である。天然品の埋蔵量は有限であるので、採掘が進むと同時に枯渇が進行する。枯渇が進むと、価格の高騰や流通量の減少が懸念されることから、人工ダイヤモンド単結晶が担う役割は今後、一層重要となると予測される。

30

【0008】

今後は、天然ダイヤモンド単結晶からCVDダイヤモンド単結晶への置換も進むと考えられる。しかしながら、工業利用、特に切削工具用途では、現状のCVDダイヤモンド単結晶は、高圧合成ダイヤモンド単結晶を上回って普及しているという状況ではない。なぜなら、天然ダイヤモンド単結晶や高温高圧合成Ib型ダイヤモンド単結晶と比べて韌性が低いので、バイトやエンドミルなどの工具形状に加工しにくい、あるいは、被削材の加工時に欠けやひび割れが発生しやすいといった問題が、技術的原因の一つとして存在するからである。これは、高温高圧合成Ib型ダイヤモンド単結晶と比べて、結晶中の窒素不純物量が少ないために比較的脆い高温高圧合成IIa型ダイヤモンド単結晶が、比較的高硬度であり長寿命が期待できるにもかかわらず、切削工具用途としてほとんど利用されていない状況と類似している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第4344244号公報

【特許文献2】特開2008-207334号公報

【非特許文献】

【0010】

50

【非特許文献1】 Rizwan U. A. Khan et al., Color alterations in CVD synthetic diamond with heat and UV exposure: implications for color grading and identification, Gem & Gemology, spring 2010 pp18 - 26

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

以上のように、従来技術によるCVDダイヤモンド単結晶は、天然品や高温高压合成Ib品と比べて靱性が低かったので、加工が難しい上に割れや欠けが発生しやすく適用範囲が限られていた。また、従来技術によるCVDダイヤモンド単結晶を用いた単結晶ダイヤモンド工具は、天然品や高温高压合成Ib品を用いた工具と比べて、切削時に刃先に割れや欠けが発生しやすかった。そしてこの問題が、CVDダイヤモンド単結晶の普及を妨げる一因となっていた。

10

【0012】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決し、高硬度且つ高靱性を両立して、工具作製時には加工しやすく、天然品や高温高压合成Ib品を用いた工具と同等以上に割れや欠けが発生しにくく、切削時には長寿命且つ耐欠損性の高いダイヤモンド単結晶、単結晶ダイヤモンド工具及び、これを実現するダイヤモンド単結晶の製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は上記課題を解決すべく以下の構成を採用する。

即ち、本発明に係るダイヤモンド単結晶は、CVDダイヤモンド単結晶であって、波長が350nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であり、厚みが1mmであるときの色が茶色から黒色であり、実質的にグラファイトの黒点を内包しない、CVDダイヤモンド単結晶、である。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、高硬度且つ高靱性を両立して、工具作製時には加工しやすく、天然品や高温高压合成Ib品を用いた工具と同等以上に割れや欠けが発生しにくく、切削時には長寿命且つ耐欠損性の高いダイヤモンド単結晶、単結晶ダイヤモンド工具及び、これを実現するダイヤモンド単結晶の製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の製造方法に使用される種基板の一例を示す図である。

【図2】本発明の単結晶ダイヤモンド工具の構成の一例を示す図である。

【図3】実施例で作製した単結晶ダイヤモンド切削工具の構成の概略を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

最初に本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

(1)本発明のダイヤモンド単結晶は、化学気相合成法により合成したダイヤモンド単結晶であって、波長が350nmの光の吸収係数が、 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下である。

(2)上記(1)に記載のダイヤモンド単結晶は、前記吸収係数が 30 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

紫外可視分光光度計等で測定した結果である透過率から求めた光の吸収係数(波長350nm)が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であるダイヤモンド単結晶は、天然品や高温高压合成Ib品と同等以上に加工しやすく、割れや欠けが発生しにくい特性が得られることを見出した。さらには、波長350nmの光の吸収係数が、 30 cm^{-1} 以上、8

40

50

0 cm⁻¹以下であるダイヤモンド単結晶は、天然品や高温高圧合成Ib品よりも加工しやすく、割れや欠けが発生しにくい特性が得られることを見出した。

【0017】

(3) 本発明のダイヤモンド単結晶は、気相合成法で作製したダイヤモンド単結晶であって、350 nmの波長の光の吸収係数が異なる二層以上のダイヤモンド単結晶層で構成されており、一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹未満であり、且つ、もう一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹以上、80 cm⁻¹以下であり、前記二層以上のダイヤモンド単結晶層のいずれも350 nmの波長の光の吸収係数が80 cm⁻¹を超えない、ダイヤモンド単結晶、である。

10

一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹未満で、且つ、もう一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹以上、80 cm⁻¹以下であり、更に、前記二層以上のダイヤモンド単結晶層のいずれも350 nmの波長の光の吸収係数が80 cm⁻¹を超えないようにすれば、吸収係数が低い側のダイヤモンド単結晶層において高硬度と高靱性が両立する効果が顕著であり、工具応用において通常利用されている高温高圧合成Ib型ダイヤモンド単結晶を上回る特性が得られることを見出した。

【0018】

(4) 上記(3)に記載のダイヤモンド単結晶は、二層以上のダイヤモンド単結晶層を有するダイヤモンド単結晶であって、一方の主面を含む350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹未満のダイヤモンド単結晶層から、もう一方の主面を含む350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹以上、80 cm⁻¹以下のダイヤモンド単結晶層に向かって、350 nmの波長の光の吸収係数が単調増加していることが好ましい。

20

二層以上のダイヤモンド単結晶層を有するダイヤモンド単結晶であって、一方の主面を含む350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹未満のダイヤモンド単結晶層から、もう一方の主面を含む350 nmの波長の光の吸収係数が25 cm⁻¹以上、80 cm⁻¹以下のダイヤモンド単結晶層に向かって、350 nmの波長の光の吸収係数が単調増加していれば、前記効果はより顕著であることを見出した。

【0019】

(5) 本発明のダイヤモンド単結晶の製造方法は、{100}面からのオフ角が7°以内である面を主面とするダイヤモンド単結晶種基板の主面に炭素以外のイオンを注入して波長が800 nmの光の透過率を低下させる工程と、前記種基板のイオン注入した主面上に化学気相合成法で、気相中の炭素を含有する分子の分子数N_Cと水素分子数N_Hとの比N_C/N_Hが10%以上40%以下であり、且つ窒素分子数N_Nと炭素分子数N_Cとの比N_N/N_Cが0.1%以上10%以下であり、且つ種基板温度Tが850以上1000未満の合成条件でダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させる工程と、を含む、ダイヤモンド単結晶の製造方法、である。

30

なお、前記炭素を含有する分子の分子数とは、炭素を含有する分子がメタンガスであればメタンの分子数を、エタンガスであればエタンの分子数のことを指す。

【0020】

本発明者らは前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ジャスト{100}面よりオフ角が7°以内である主面を有するダイヤモンド単結晶種基板の主面から、イオン注入装置などを利用して炭素以外のイオンを主面より深い位置に注入して、ダイヤモンド単結晶の結晶構造を破壊してグラファイト化することで波長が800 nmの光の透過率を低下させて、イオン注入した種基板の主面に破壊されずに残ったダイヤモンド構造を有する表面に、マイクロ波プラズマCVD法などの化学気相合成法で、気相中の炭素を含有する分子の分子数N_Cと水素分子数N_Hの比N_C/N_Hが10%以上40%以下、且つ、窒素分子数N_Nと炭素を含有する分子の分子数N_Cの比N_N/N_Cが0.1%以上10%以下、且つ、種基板温度Tが850以上1000未満の合成条件で、ダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させることによって得られたダイヤモンド単結晶は、従来

40

50

のダイヤモンド単結晶よりも高い靱性を有しており、天然品や高温高压合成 I b 品と同等以上に加工しやすく割れや欠けが発生しにくいことを見出した。すなわち、上記のようにして得られるダイヤモンド単結晶を切削工具や耐摩工具などの刃先に使用することで、刃先精度や耐欠損性などの工具性能を向上させることができる。なお、上記の化学気相合成法の合成条件においては、圧力は 30 Torr 以上、400 Torr 以下とすることが好ましく、65 Torr 以上、110 Torr 未満とすることがより好ましい。

【0021】

(6) また、上記(5)に記載のダイヤモンド単結晶の製造方法は、前記ダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させた成長面にさらに、化学気相合成法で、気相中の炭素を含有する分子の分子数 N_C と水素分子数 N_H との比 N_C / N_H が 0% より大きく 10% 未満か、窒素分子数 N_N と炭素を含有する分子の分子数 N_C との比 N_N / N_C が 0.1% 未満かのどちらか一方を満たし、且つ種基板温度 T が 1000 未満の合成条件でダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させる工程、を更に含むことが好ましい。また、この工程においては、圧力は 30 Torr 以上、400 Torr 以下とすることが好ましく、110 Torr 以上、400 Torr 以下とすることがより好ましい。

【0022】

本発明者らは、気相合成法で作製したダイヤモンド単結晶の 350 nm の波長の光の吸収係数が異なると、硬度と靱性が異なることを見出した。更に、350 nm の波長の光の吸収係数が 80 cm^{-1} 以下であれば、吸収係数が増加するにつれて、硬度が低下し、靱性が向上することを見出した。一方で、ダイヤモンド単結晶は気相合成によりダイヤモンド単結晶種基板上にエピタキシャル成長させてできるので、合成条件を変化させれば成長方向、すなわち、厚さ方向に吸収係数が急峻に異なる複数層を有するダイヤモンド単結晶が形成できる。従って、吸収係数が異なる、すなわち、硬度と靱性が異なる二層以上の複数層を有するダイヤモンド単結晶が形成できる。このようにして作製したダイヤモンド単結晶は、日本刀のごとく、吸収係数が低く高硬度であるが低靱性な層側において、その下層にある吸収係数が高く低硬度であるが高靱性な層が靱性を補うので、単層では成しえなかった高硬度と高靱性が両立することを見出した。

【0023】

そして、このようなダイヤモンド単結晶は、上記のようにして作製できることを見出した。すなわち、ジャスト {100} 面よりオフ角が 7° 以内である主面を有するダイヤモンド単結晶種基板の主面から、イオン注入装置などを利用して炭素以外のイオンを主面より深い位置に注入して、ダイヤモンド単結晶の結晶構造を破壊してグラファイト化することで 800 nm の波長の光の透過率を低下させて、イオン注入した種基板の主面の破壊されずに残ったダイヤモンド構造を有する表面に、マイクロ波プラズマ CVD 法などの化学気相合成法で、気相中の炭素を含有する分子の分子数 N_C と水素分子数 N_H との比 N_C / N_H が 10% 以上 40% 以下であり、且つ、窒素分子数 N_N と炭素を含有する分子の分子数 N_C との比 N_N / N_C が 0.1% 以上 10% 以下であり、且つ、種基板温度 T が 850 以上 1000 未満の合成条件で、ダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させて、さらにその成長面に、マイクロ波プラズマ CVD 法などの化学気相合成法で、 N_C / N_H が 0% より大きく 10% 未満か、 N_N / N_C が 0.1% 未満かのどちらか一方を満たし、且つ種基板温度 T が 1000 未満を満たす合成条件で、ダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させた後で、種基板とその上に成長したダイヤモンド単結晶とを、レーザによるスライスやイオン注入で形成されたグラファイト層を電気化学的にエッチングして分離することによって得られる。こうして作製したダイヤモンド単結晶は、吸収係数が低い側の単結晶層においては、従来の CVD ダイヤモンド単結晶よりも高硬度と高靱性が両立する結果、天然品や高温高压合成 I b 品よりも加工しやすく割れや欠けが発生しにくいことを見出した。

【0024】

(7) 上記(5)又は上記(6)に記載のダイヤモンド単結晶の製造方法は、前記オフ角が 3° 以内が好ましく、 0.5° 以内であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

前記ダイヤモンド単結晶種基板の主面をジャスト{100}面よりオフ角が3°以内、より好ましくは0.5°以内とすることで、ホモエピタキシャル成長時の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がオフ角7°以内よりもさらに抑制できるので、天然品や高温高压合成Ib品よりも加工しやすく割れや欠けが発生しにくいことを見出した。

【0025】

(8) 上記(5)から上記(7)のいずれか一項に記載のダイヤモンド単結晶の製造方法は、前記種基板と、前記種基板上にホモエピタキシャル成長したダイヤモンド単結晶とを分離する工程を更に含むことが好ましい。

前記種基板上にダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させた後、種基板とその上に成長したダイヤモンド単結晶とを、レーザによるスライスやイオン注入で形成されたグラファイト層を電気化学的にエッチングして分離することができる。このような、前記種基板と前記ダイヤモンド単結晶とを分離する工程を更に含むことにより、種基板を再利用することが可能となる。

【0026】

(9) 本発明の単結晶ダイヤモンド工具は、上記(3)又は上記(4)に記載のダイヤモンド単結晶で刃先を構成する単結晶ダイヤモンド工具であって、すくい面が、前記ダイヤモンド単結晶の350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満の主面側で形成されている単結晶ダイヤモンド工具、である。

上記のようにして得られた吸収係数が異なるダイヤモンド単結晶層を複数層有するダイヤモンド単結晶は、吸収係数が低い側の単結晶層において、単層では成しえなかった靱性が得られるので、高硬度と高靱性が両立する。従って、切削工具や耐摩工具に適用した場合、従来のダイヤモンド単結晶である高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶や、天然ダイヤモンド単結晶を使用した場合よりも、長寿命でありながら、割れや欠けが発生しにくいことを見出した。

特に、このようにして得られた吸収係数が異なるダイヤモンド単結晶層を複数層有するダイヤモンド単結晶をダイヤモンド単結晶バイトに適用する場合、高硬度と高靱性が両立した350nmの波長の光の吸収係数が小さい方の主面側にすくい面を形成すれば、長寿命且つ割れや欠けが発生しにくい効果が顕著であることを見出した。

【0027】

(10) 本発明の単結晶ダイヤモンド工具は、工具のシャンクにダイヤモンド単結晶が接合されている単結晶ダイヤモンド工具であって、前記ダイヤモンド単結晶は、シャンクと接合される側の結晶面からイオン注入加工されたことによるイオン注入層を有する単結晶ダイヤモンド工具、である。

(11) 上記(10)に記載の単結晶ダイヤモンド工具は、単結晶ダイヤモンド切削工具であることが好ましい。

【0028】

まず、従来の単結晶ダイヤモンド工具において切削時に刃先に割れや欠けが発生する原因については、以下に一因があると考えた。すなわち、単結晶ダイヤモンド工具では、単結晶ダイヤモンドチップが、金属のシャンクに銀口ウ等によって強固に口ウ付けされている。切削時には、単結晶ダイヤモンドチップの刃先に切削抵抗がかかり、底面にはシャンクからはがれようとする応力がかかっているが、チップの切削部分にも相当な応力がかかっている。このような状態で、被削材の特異点によって切削部分の一点に大きな切削抵抗が衝撃としてスパイク状に加わった場合、それに耐えきれずに微小チップングや微小クラックが発生すると推定される。

【0029】

このようなチップ刃先の欠損は非常に小さいので、通常、切削は継続されるが、欠損後の被削材の表面粗さは、欠損前と比べて悪くなってしまふ。しかしながら、単結晶ダイヤモンド工具で切削する場合は、被削材表面の粗さが小さい、すなわち、鏡面加工の程度を注目することが多いので、なるべく微小欠損の少ない素材として天然品や高温高压合成I

10

20

30

40

50

b品が用いられている。逆に、高温高圧合成 I I a品やC V Dダイヤモンド単結晶は、比較的硬くて脆い傾向があるので、あまり使用されない。

【0030】

本発明者らは、低コストで量産可能なC V Dダイヤモンド単結晶があまり利用されていないという上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、気相合成ダイヤモンド単結晶のシャンクと接合する結晶面からイオン注入して、結晶面から少し深い位置にイオン注入層を設けた後でロウ付け接合して、単結晶ダイヤモンド工具とすれば、形成したイオン注入層が切削時に衝撃緩和層として働く結果、天然品や高温高圧合成 I b品を用いた工具と同等以上に割れや欠けが発生しにくいことを見出したものである。すなわち、本発明の単結晶ダイヤモンド工具は、ダイヤモンド単結晶を工具のチップとして使用しつつも、耐欠損性などの工具性能を向上させることができる。

10

このイオン注入層による衝撃緩和効果は、単結晶ダイヤモンド工具のうち、特に単結晶ダイヤモンド切削工具で効果が顕著であることを見出した。

【0031】

(12)上記(10)又は上記(11)に記載の単結晶ダイヤモンド工具は、前記イオン注入層を有するダイヤモンド単結晶において、イオン注入層に対して垂直方向の波長800nmの光の透過率が、イオン注入層除去前後で10%以上変化することが好ましい。

形成されたイオン注入層を除去する前と除去した後の、イオン注入層に垂直な方向の波長800nmの光の透過率が、10%以上変化するようなイオン注入層であれば、イオン注入層においてダイヤモンドの結晶構造が破壊されてできたグラファイトが、より効果的な衝撃緩和効果を与えるので好ましい。

20

【0032】

(13)上記(10)から上記(12)のいずれか一項に記載の単結晶ダイヤモンド工具は、前記イオン注入加工される前のダイヤモンド単結晶は、イオン注入層が形成される面に対して垂直方向の波長350nmの光の吸収係数が、 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

ダイヤモンド単結晶において、イオン注入層除去後の波長350nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であれば、ダイヤモンド単結晶自体が、空孔、水素原子、窒素原子、あるいは、これらが複合した欠陥を多く含む結果、結晶破壊の伝搬が欠陥で停止しやすく靱性が高いので、本発明によるイオン注入層と組み合わせて、天然品や高温高圧合成 I b品を用いた工具よりも割れや欠けが発生しにくいことを見出したものである。

30

【0033】

以下、添付図面を参照して、本発明に係るダイヤモンド単結晶及びその製造方法並びに単結晶ダイヤモンド工具の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明においては、同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。

【0034】

[ダイヤモンド単結晶種基板準備]

まず、例えば図1に示すようなダイヤモンド単結晶種基板11を準備する。高温高圧合成ダイヤモンド単結晶(H P H T)の方が、結晶歪が比較的少なく好ましいが、C V Dダイヤモンド単結晶(C V D)であっても構わない。種基板の厚さは、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3mm以下が好ましい。種基板の厚さとは種基板主面の中心近傍で測定した厚さとする。

40

【0035】

主面12は{100}面であり、表面粗さR aは40nm以下が好ましい。R aが40nmを超えると主面に成長させるダイヤモンド単結晶にクラックが入ってしまう場合がある。

なお、本発明においては{100}ジャスト面からのオフ角が7°以内の場合には{100}面と称する。オフ角を7°以内に制御する目的は、主面12上にホモエピタキシャ

50

ル成長させてダイヤモンド単結晶を得ようとしたとき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、低靱性というほとんどのダイヤモンド単結晶切削工具にとって望ましくない性質が発現する要因となるステップフロー成長を抑制して、本発明の、 350 nm の波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下のダイヤモンド単結晶層を実現するためである。前記オフ角が 3° 以内、さらには 0.5° 以内であればステップフロー成長がさらに抑制されるので、より望ましい。

主面12の形状は典型的には四角形であるが、多角形であっても円形であっても構わない。

【0036】

また、ダイヤモンド単結晶種基板11の光学特性は、ダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させる表側の主面12や裏側の主面をイオンエッチング等で荒らしてRaを 100 nm 以上にしたり、イオン注入等で結晶内部に欠陥を形成したりしない状態で、紫外可視分光光度計等で測定した 800 nm の波長の光の透過率が 0% よりも大きいことが好ましい。透過率が 0% であるような黒色の種基板であれば、結晶品質が悪く気相成長させてもエピタキシャル成長しないので不適である。

【0037】

[イオン注入]

次に、準備したダイヤモンド単結晶種基板11の主面12から、種基板11内部にイオンを注入することにより、ダイヤモンドの結晶構造を破壊しグラファイトを生成させて、 800 nm の波長の光の透過率をイオン注入前から低下させる。このイオン注入処理の目的は、主面12の最表層のダイヤモンド結晶構造を適度に破壊して点欠陥を導入することで、その上にエピタキシャル成長させるダイヤモンド単結晶の品質を本発明のダイヤモンド単結晶とするためであり、特に、 350 nm の波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下のダイヤモンド単結晶層を実現するためである。ここでいう適度とは、後工程でのダイヤモンド単結晶成長において、主面12上の全面に渡ってエピタキシャル成長が可能な程度にダイヤモンド構造が維持されている場合を指す。主面12上の一部であっても多結晶ダイヤモンドが成長したりするなど、ダイヤモンド単結晶以外のものが発生する場合は本発明の範囲外である。

【0038】

イオン注入した主面が上記のような表面状態となるようなイオン注入条件であれば、注入イオン種、注入エネルギー、注入ドーズ量は任意に選択可能であるが、ダイヤモンドを構成する元素である炭素のイオン注入では、次工程での 350 nm の波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下のダイヤモンド単結晶層をエピタキシャル成長させる時の温度(850 以上 1000 未満)によって、注入する前の表面状態にまで結晶構造が回復してしまうので不適である。イオン注入時の温度も 1000 未満で行う。通常は温度制御せずに注入しても、注入時に 1000 まで温度が上がることはないので、温度制御せずに注入する。また、エピタキシャル成長しないようなイオン注入処理は、本特許の範囲外である。

【0039】

適度に破壊された構造を有する表面状態は、注入深さが浅い方が低ドーズ量、すなわち短時間で効率的に実現できるので、質量が重く、エネルギーが低い方がよい。具体的には、注入深さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるのが好ましく、さらには、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるのがより好ましい。より具体的な注入条件は、例えば、イオン種がホウ素(質量数11)でエネルギーが 175 keV の場合は $1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2} \sim 0.8 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 、イオン種がシリコン(質量数28)、リン(質量数31)、イオウ(質量数32)でエネルギーが 300 keV の場合は $1 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ などが利用可能である。従って、シリコン、リン、イオウは、ホウ素、炭素、窒素に比べてより好ましい。

【0040】

そして、注入後に 800 nm の波長の光の透過率を測定して、値の低下を確認する。このとき、イオン注入の前後において波長 800 nm の光の透過率の低下率が 0% より大き

10

20

30

40

50

ければよい。前記低下率は、10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。

なお、イオン注入の前後における波長800nmの光の透過率の低下率は次のように定義される。

低下率 =

$$\{ (\text{イオン注入前の透過率}) - (\text{イオン注入後の透過率}) \} \div (\text{イオン注入前の透過率}) \times 100$$

【0041】

[ダイヤモンド単結晶成長]

次に、ダイヤモンドのCVD成長炉の基板ホルダ上に配置した種基板上にダイヤモンド単結晶を成長させる。成長方法は、熱フィラメント法、燃焼炎法、アークジェット法等が利用可能であるが、意図しない不純物の混入が少ないダイヤモンドを得るためにマイクロ波プラズマ法が好ましい。

【0042】

マイクロ波プラズマCVD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、メタン、窒素を合成炉内に導入して、炉内圧力を30 Torr ~ 400 Torrに保ち、周波数2.45 GHz (±50 MHz)、あるいは915 MHz (±50 MHz)のマイクロ波を電力100 W ~ 60 kW投入することによりプラズマを発生させて、種基板上に活性種を堆積させることによりダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させる。炉内圧力は、前記のように30 Torr以上、400 Torr以下の範囲であることが好ましく、65 Torr以上、110 Torr未満の範囲であることがより好ましい。

【0043】

この際、水素、メタン、窒素の各ガスを合成気相中に導入する比率は、炭素を含有する分子の分子数 N_C と水素分子数 N_H の比 N_C/N_H が10%以上40%以下、窒素分子数 N_N と炭素を含有する分子の分子数 N_C の比 N_N/N_C が0.1%以上10%以下とし、プラズマによる種基板の加熱では、種基板温度 T を850以上、1000未満に保つことが、本発明のダイヤモンド単結晶を合成する条件である。このようにして得られるダイヤモンド単結晶は、波長が350 nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下となる。前記吸収係数は、 30 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下となるようにすることがより好ましく、 35 cm^{-1} 以上、 64 cm^{-1} 以下となるようにすることが更に好ましい。 N_C/N_H や N_N/N_C や T が上記範囲外であったり、先述のイオン注入工程を省略したり、イオン注入工程とダイヤモンド単結晶成長工程の間に1000以上でのアニールなどの主面の表面状態を変化させる工程を入れると、波長が350 nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満か、 80 cm^{-1} より大きくなる。

【0044】

波長が350 nmの光の吸収係数が異なるダイヤモンド単結晶層を複数層有するダイヤモンド単結晶を得るために、成長工程としては、[1] 350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であるダイヤモンド単結晶層、[2] 350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満であるダイヤモンド単結晶層、の順に層を形成する。なぜなら、[1]の層を形成するには、イオン注入で800 nmの波長の光の透過率が低下した基材の表面上へのエピタキシャル成長が必須だからである。

ここで、本発明で言う層とは、吸収係数の厚さ方向変化率が $1 \text{ cm}^{-1} / 0.1 \mu\text{m}$ 以上で変化している領域を厚さ方向に2分する面を界面とした場合の、界面と主面に挟まれた領域、又は界面と界面に挟まれた領域と定義し、層中に $1 \text{ cm}^{-1} / 0.1 \mu\text{m}$ 未満の吸収係数変化があったとしても一層として平均の吸収係数を算出するものとする。

【0045】

前記[1]の、350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であるダイヤモンド単結晶層を成長させる際には、上記のように、水素、メタン、窒素の各ガスを合成気相中に導入する比率は、炭素を含有する分子の分子数 N_C と水素分子数

10

20

30

40

50

N_H との比 N_C / N_H が10%以上40%以下、窒素分子数 N_N と炭素を含有する分子の分子数 N_C の比 N_N / N_C が0.1%以上10%以下とし、プラズマによる種基板の加熱では、種基板温度 T を850以上1000未満に保つ。また、合成時の圧力は、30 Torr以上、400 Torr以下とすることが好ましく、65 Torr以上、110 Torr未満とすることがより好ましい。

【0046】

ある吸収係数の層を成長させている場合は、上記3つの各パラメータの値をそれぞれ1つ選択して合成中に変化しないようにする。 N_C / N_H や N_N / N_C や T が上記範囲外であったり、先述のイオン注入工程を省略したり、イオン注入工程と本成長工程の間に1000以上でのアニールなどの主面の表面状態を変化させる工程を入れると、350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満か、 80 cm^{-1} より大きくなる。

10

【0047】

ある吸収係数の層とは別の吸収係数の層を一層、あるいは複数層積み重ねる場合は、上記3つのパラメータのうち、1つ以上を変化させて波長350 nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下の層を合成する。ある吸収係数の層が形成できた時点で一旦合成を止めても良いし、パラメータを変えて連続合成しても良い。積み重ねる層の波長350 nmの光の吸収係数は、下地となる層よりも小さくなるように合成する方が好ましいが、大きくなるように合成しても構わない。但し、その場合には、波長350 nmの光の吸収係数が 80 cm^{-1} を超える層が合成されないようにする。

また、積み重ねる層の波長350 nmの光の吸収係数を下地となる層よりも小さくなるように合成することにより、本発明のダイヤモンド単結晶の高硬度且つ高靱性の特徴を顕著に引き出すことができる。

20

【0048】

次に、前記[2]の、350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満であるダイヤモンド単結晶層を成長させる。この際には、水素、メタン、窒素の各ガスを合成気相中に導入する比率は、 N_C / N_H が0%より大きく10%未満か、 N_N / N_C が0.1%未満かのどちらか一方を満たし、且つ T を1000未満の合成条件とする。

T が1000以上であると、先に成長させた[1]350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であるダイヤモンド単結晶層がアニールされて吸収係数が 25 cm^{-1} 未満に変化してしまう可能性がある。また、通常は、先に成長させた[1]の合成温度を超えないように成長させて、[1]で形成した層の吸収係数の変化が無いようにする。

30

【0049】

ある吸収係数の層を成長させている場合は、上記3つのパラメータは固定する。 N_C / N_H や N_N / N_C や T が上記範囲外であると、350 nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上か、結晶中にグラファイト黒点が発生したダイヤモンド/グラファイト複合層となり好ましくない。

【0050】

前記のように、ある吸収係数の層とは別の吸収係数の層を一層、あるいは複数層積み重ねる場合は、上記3つのパラメータのうち、1つ以上を変化させて合成し、最後に、波長350 nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満の層を合成する。ある吸収係数の層が形成できた時点で一旦合成を止めても良いし、パラメータを変えて連続合成しても良い。

40

【0051】

[種基板/ダイヤモンド単結晶分離]

そして、単層あるいは複数層のダイヤモンド単結晶層の成長が終了したら、CVD成長炉より取り出して種基板とその上に成長したダイヤモンド単結晶とを分離することが好ましい。種基板とその上に成長したダイヤモンド単結晶とが結合したままのダイヤモンド単結晶も利用可能であるが、これらを分離してCVD成長したダイヤモンド単結晶を利用することがより好ましい。

【0052】

50

得られたダイヤモンド単結晶の主面サイズが10mm角程度までであれば、レーザによるスライスで種基板とダイヤモンド単結晶を分離して、レーザ切断面を研磨する方法が適用できる。10mm角を越える主面サイズであれば、レーザ切断時に種基板あるいはダイヤモンド単結晶が割れる可能性が上がってくるので、イオン注入工程で形成された種基板内部のグラファイト化層を電気化学エッチングすることで、種基板とダイヤモンド単結晶とを分離することができる。あるいは、種基板の回収や再利用が不要である場合、研磨や反応性イオンエッチングといった手法で種基板を除去しても構わない。

【0053】

種基板から分離したダイヤモンド単結晶は、各層の350nmの波長の光の吸収係数を正確に測定するために、両主面の平行度10μm以内、且つ、表面粗さ40nm以下となるように研磨等で適宜調整を行う。このようにして得られたダイヤモンド単結晶は、単層の場合には350nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下となる。また、複数層の場合には、350nmの波長の光の吸収係数が異なる二層以上のダイヤモンド単結晶層で構成されており、一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満で、且つ、もう一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下となる。

【0054】

なお、ダイヤモンド単結晶が単層の場合の吸収係数は、以下の式により算出したものとする。

$$t_{ex} = t^2 / (1 - r^2) \times \exp(-L) \quad 20$$

： 吸収係数

t_{ex} : 外部透過率 (紫外可視分光光度計等で測定される透過率)

t : 内部透過率 = 0.83

r : 反射率 = 0.17

L : ダイヤモンド単結晶の主面間距離、厚さ

【0055】

また、ダイヤモンド単結晶層が複数層の場合の吸収係数は、外部透過率の測定と最表層エッチングや研磨等による除去を繰り返して、以下の式により算出したものとする。

$$t_{ex} = t^2 / (1 - r^2) \times \exp(-{}_1L_1 - {}_2L_2 - {}_3L_3 \dots - {}_nL_n) \quad 30$$

t_{ex} : 外部透過率 (紫外可視分光光度計等で測定される透過率)

t : 内部透過率 = 0.83

r : 反射率 = 0.17

n : 主面を含み350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下のダイヤモンド単結晶層を $n=1$ とする、第 n 番目に成長させたダイヤモンド単結晶層

n : 第 n 番目に成長させたダイヤモンド単結晶層の吸収係数

L_n : 第 n 番目に成長させたダイヤモンド単結晶層の厚さ

【0056】

仮に不純物を全く含まない理想的なダイヤモンド単結晶が存在するとすれば、その350nmの波長の光の吸収係数は 0 cm^{-1} である。しかしながら、現実的には、高温高压合成や気相合成といった合成手法に関わらず、窒素や水素やニッケル等の不純物や空孔を結晶中に取り込みながら結晶が成長し、これらによる光の吸収が発生する。ダイヤモンド単結晶において350nmの波長の光に吸収が発生する原因は、CVD成長時に結晶中に導入された窒素や空孔や水素の複合した欠陥によると考えられており、この吸収が大きくなるにつれて、見た目の色は薄茶 茶 濃茶 黒と変化し、一般的に価値が高いとされる透明度の高い宝飾用ダイヤモンドの色から離れる。

【0057】

本発明で言う吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下のダイヤモンド単結晶は、例えば、ダイヤモンド単結晶の厚みが1mmであるとすれば、見た目の色は茶色から黒色にあたる。見た目の価値が低くなる上に、従来技術で成長させようとすると、本発明に

10

20

30

40

50

記載の合成条件よりも温度 T を低温にするか、 N_C / N_H を増やすか、 N_N / N_C を増やさねばならず、結晶内部にグラファイトの黒点を多数内包したグラファイト/ダイヤモンド複合材しかできないという技術的な問題点もあり、実現できていなかった。

【0058】

ここで、本発明者らは、従来技術によるCVDダイヤモンド単結晶に比べて、そのような欠陥が比較的多く導入され、且つ、実質的にグラファイトの黒点を内包しないダイヤモンド単結晶であれば、結晶の完全性が下がるので硬度は多少低下するが、結晶破壊の伝搬が欠陥により食い止められる結果、靱性が向上するのではないかと考えた。すなわち、従来のCVDダイヤモンド単結晶の、天然ダイヤモンド単結晶や高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶と比べて脆く、バイトやエンドミルなどの工具形状に加工しにくい、あるいは、被削材の加工時に欠けやひび割れが発生しやすいといった問題が解決されるのではないかと考えた。

10

【0059】

このようなダイヤモンド単結晶を実現するためには、従来技術により合成した場合の黒点を多数内包したグラファイト/ダイヤモンド複合材しかできないという問題点を解決する必要があった。

本発明者らによる鋭意研究の結果、CVD成長させる種基板の表面に、成長前に予め適度な点欠陥を与えておけば、グラファイトの黒点を内包しないダイヤモンド単結晶が成長する合成条件であっても、点欠陥を多く含みそれによって水素や窒素を多く取り込みながら成長したダイヤモンド単結晶が得られると想到した。そして、本発明のダイヤモンド単結晶の成長温度である850以上1000未満に、成長前に予備加熱したとしても、点欠陥が回復せずに残存させるために、炭素以外の、具体的には、例えば、窒素、フッ素、ネオン、シリコン、リン、硫黄、塩素、アルゴン、ヒ素といったイオン注入で表面にエピタキシャル成長する程度の欠陥を導入することを見出した。

20

【0060】

その結果、350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であって、高靱性を有する、実質的にグラファイトの黒点を内包しないダイヤモンド単結晶が実現できた。前記吸収係数が 25 cm^{-1} より小さいと、靱性が不足する結果、耐欠損性が悪いので、通常は工具用途に適さない。また、前記吸収係数が 80 cm^{-1} を超えると、ダイヤモンド構造の維持が困難なほどに欠陥が入っているので、逆に脆くなり工具用途に適さない。本発明のダイヤモンド単結晶は、ダイヤモンド単結晶と称するからには当然の性能であるが、実質的にグラファイトを内包しない。実質的には、ダイヤモンド単結晶の全領域にわたって、倍率20倍で観察してグラファイト黒点が発見できないことを指す。

30

【0061】

さらには、ホモエピタキシャル成長時の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極力抑制すれば、より工具用途に適したダイヤモンド単結晶が成長すると考えて、CVD成長させるダイヤモンド単結晶種基板の主面をジャスト{100}面よりオフ角が 7° 以内、より好ましくは 3° 以内、さらには 0.5° 以内とすることに想到した。

40

その結果、波長が350nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることを特徴とした、切削工具等への応用により適した高靱性を有する、実質的にグラファイトの黒点を内包しないダイヤモンド単結晶が実現できたものである。前記350nmの波長の光の吸収係数は、 30 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることがより好ましい。

【0062】

従来のCVDダイヤモンド単結晶のように、350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} より小さいと、靱性が不足する結果、耐欠損性が悪いので、通常は工具用途に適さない。しかしながら、本発明者らによるさらなる鋭意研究の結果、350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下の比較的高靱性なダイヤモンド単結晶

50

層の上に重ねた350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} より小さいダイヤモンド単結晶層であれば、日本刀のごとく、この層の高硬度であるが低靱性であるという弱点を、その下にある高靱性層が補うので、単層では成しえなかった高硬度と高靱性が両立することを見出した。

【0063】

すなわち、前記吸収係数が異なる複数層のダイヤモンド単結晶層を有するダイヤモンド単結晶は、350nmの波長の光の吸収係数が異なる二層以上のダイヤモンド単結晶層で構成されており、一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満であり、且つ、もう一方の主面を含むダイヤモンド単結晶層の350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であり、更に、前記二層以上のダイヤモンド単結晶層のいずれも350nmの波長の光の吸収係数が 80 cm^{-1} を超えないダイヤモンド単結晶である。

10

【0064】

更に、前記一方の主面を含む350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満のダイヤモンド単結晶層から、もう一方の主面を含む350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下のダイヤモンド単結晶に向かって、350nmの波長の光の吸収係数が単調増加していることが好ましい。

【0065】

二層以上のダイヤモンド単結晶層を有する場合、一方の主面からもう一方の向かい合う主面に向かって、各層の波長350nmの光の吸収係数が単調増加していることが好ましいが、単調増加せずに、ランダムになっていても構わない。但し、その場合には、2つの主面に挟まれた複数層の中間層のいずれもが、波長350nmの光の吸収係数が 80 cm^{-1} を超えないようにする。

20

【0066】

また、一方の主面からもう一方の向かい合う主面に向かって、各層の波長350nmの光の吸収係数が単調増加していれば、高硬度と高靱性が両立するという効果が顕著に発揮されることを見出した。

【0067】

[単結晶ダイヤモンド工具の作製及び評価]

例えば図2に示すような単結晶ダイヤモンド工具21を作製する。単結晶ダイヤモンド工具21は、本発明によるダイヤモンド単結晶を使用したダイヤモンド単結晶チップ22とホルダ23からなる。ホルダ23の一端に形成した切欠部にダイヤモンド単結晶チップ22の $\{100\}$ 面、あるいは $\{110\}$ 面である底面24をロウ付けなどで接合する。ダイヤモンド単結晶チップの背面25は通常 $\{100\}$ 面であるが、 $\{110\}$ 面とする場合もある。背面25の結晶面を定めることで、ホルダ23に対してダイヤモンド単結晶チップ22の結晶方位が定まる。ダイヤモンド単結晶チップ22の底面24は、本発明によるダイヤモンド単結晶の350nmの波長の光の吸収係数が大きい側(25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下の側)の主面とする。従って、すくい面は吸収係数が小さい側(25 cm^{-1} 未満の側)となる。このとき、すくい面を含む吸収係数の層の厚さは、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような厚さとすることによって、日本刀のような、すくい面での高硬度且つ高靱性がより一層顕著に表れる。

30

40

【0068】

以上のような本発明による単結晶ダイヤモンド工具は、従来のダイヤモンド単結晶では実現し得なかった、高硬度と高靱性が両立する。従って、従来の高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶を使った切削工具よりも高硬度であるので、耐摩耗特性が優れており、長寿命である。また、従来のCVDダイヤモンド単結晶を使った切削工具よりも高靱性であるので、耐欠損性に優れている。切削時マイクロチップング発生が少ないので、切削後の被削材表面の表面粗さが小さくより滑らかな鏡面仕上がりが得られる。

【0069】

また、本発明の実施形態に係る単結晶ダイヤモンド工具としては工具のシャンクにダイ

50

ヤモンド単結晶を接合して用いるものであれば特に限定されず、例えば、切削工具やドレ
ッサ、エンドミル等が挙げられる。なかでも切削工具が好ましい。

【0070】

以下では、図3に示すような単結晶ダイヤモンド切削工具31を例に説明する。単結晶
ダイヤモンド切削工具31は、ダイヤモンド単結晶チップ32とシャンクであるホルダ3
3からなる。ホルダ33の一端に形成された切欠部にダイヤモンド単結晶チップ32の{
100}面、あるいは{110}面である底面34がロウ付けなどで接合されている。背
面35は通常は{100}面であるが、{110}面とする場合もある。背面35の結晶
面を定めることで、ホルダ33に対してダイヤモンド単結晶チップ32の結晶方位が定ま
る。

10

上記ダイヤモンド単結晶チップ32は、シャンクと接合する面である底面34から通常
で深さ50 μm 以内の位置に、より好ましくは30 μm 以内、更に好ましくは10 μm 以
内の位置にイオン注入層36が形成されている。

なお、結晶にイオン注入をした場合、注入されたイオンは結晶中で深さ方向に濃度分布
を持つが、本発明において前記イオン注入層の深さとは、結晶の深さ方向でのイオンの濃
度のピーク位置のことを意味する。

【0071】

このような構成、特にロウ付け接合された底面より少し深い位置にイオン注入層を設け
た構成とすることによって、従来技術によるCVDダイヤモンド単結晶を用いた切削工具
と比較して、刃先の耐欠損性が大幅に向上する結果、高温高压合成Ib型ダイヤモンド単
結晶を用いた切削工具と比較して同等以上の工具性能が得られる。なお、本発明の単結晶
ダイヤモンド工具においては、ダイヤモンド単結晶とシャンクとの接合手段は特に限定さ
れるものではなく、従来の公知手段によればよい。

20

【0072】

本発明の実施形態に係る単結晶ダイヤモンド工具で使用するダイヤモンド単結晶には、
イオン注入層が設けられている。イオン注入層は、注入イオン種、注入エネルギー、注入
ドーズ量、注入角度等の注入条件を決めて形成する。イオン注入層形成の目的は、イオン
注入により形成されるイオン注入層内のダイヤモンド結晶構造を破壊してグラファイト化
することにより、切削時に単結晶ダイヤモンドチップが受ける突発的な衝撃を緩和するた
めの層とするためである。従って、注入イオン種はダイヤモンドに注入可能なものであれ
ば任意で選択可能である。例えば、リン、ホウ素、炭素、水素、ヘリウム、窒素、酸素、
アルゴン等のイオン種を注入すればよい。

30

【0073】

イオン注入層形成後も最表面はダイヤモンド構造が維持されるように、イオン注入条件
を選択する。最表面のダイヤモンド構造が破壊されグラファイト化した場合、ロウ付けに
よるシャンクへの接合が困難になる。注入層の位置は、なるべく深い方がよい。より具
体的には、注入イオン種の結晶中の濃度のピーク位置が0.20 μm 以上の深さである方が
良く、より好ましくは0.30 μm 以上、更に好ましくは0.50 μm 以上の深さである
。深い位置にあることによって、ロウ付けによるシャンクへの接合がより確実になる。

40

【0074】

形成されたイオン注入層によって、ダイヤモンド単結晶のイオン注入層に対して垂直方
向の波長800nmの光の透過率が、イオン注入層が無い場合のダイヤモンド単結晶の透
過率に対して減少していることが好ましい。透過率が減少しているということは、イオン
注入によってダイヤモンドの結晶構造が破壊されてグラファイトが形成されたことを示す
ものである。イオン注入層は、切削時の衝撃緩和層として有効に働く。この効果は、
透過率が10%以上低下していることがより好ましい。この場合、衝撃緩和層としてより
一層顕著な効果が得られる。本発明におけるイオン注入層による透過率減少値の確認方法
は、下記の2通りのどちらかの方法で確認する。両方確認しても通常得られる値は同じで
あるが異なった場合は、大きい方の値を採用するものとする。

【0075】

50

{ 透過率減少値の確認方法 A }

1. 単結晶ダイヤモンド工具からダイヤモンド単結晶を取り外す。
2. ダイヤモンド単結晶からロウ材などの接着材を完全に除去する。
3. ダイヤモンド単結晶の透過率を測定し評価値 [1] とする。
4. 研磨やイオンエッチングなどにより、イオン注入層を除去する。
5. イオン注入層除去後のダイヤモンド単結晶の透過率を測定し評価値 [2] とする。
6. 上記評価値 [2] から評価値 [1] を引く。

【 0 0 7 6 】

{ 透過率減少値の確認方法 B }

1. 単結晶ダイヤモンド工具からダイヤモンド単結晶を取り外す。 10
2. ダイヤモンド単結晶からロウ材などの接着材を完全に除去する。
3. 二次イオン質量分析法 (S I M S) 等を利用して、イオン注入層が形成されていることを確認する。
4. イオン注入シミュレーション (T R I M) 等を利用してイオン注入条件を確認する。
5. 単結晶ダイヤモンド工具から取り外したダイヤモンド単結晶とは別の、両主面が表面粗さ 4 0 n m 以下に研磨されたダイヤモンド単結晶板を準備する。
6. 上記 5 . で準備したダイヤモンド単結晶板の透過率を測定し評価値 [1] とする。
7. 上記 4 . で確認したイオン注入条件で、上記 5 . で準備したダイヤモンド単結晶板の片側主面からイオン注入をする。
8. S I M S 等を利用して、上記 7 . でイオン注入をしたダイヤモンド単結晶板に、上記 20
3 . で確認したイオン注入層と同様のものが形成されていることを確認する。
9. 上記 7 . でイオン注入をした後のダイヤモンド単結晶板の透過率を測定して、評価値 [2] とする。
10. 上記評価値 [2] から評価値 [1] を引く。

【 0 0 7 7 】

本発明の実施形態に係る単結晶ダイヤモンド工具で使用するダイヤモンド単結晶はイオン注入層を有しているが、イオン注入層以外の部分の波長 3 5 0 n m の光の吸収係数は、 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることが好ましい。すなわち、イオン注入加工される前の気相合成ダイヤモンド単結晶は、イオン注入層が形成される面に対して垂直方向の波長 3 5 0 n m の光の吸収係数が、 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることが好ましい。 30

【 0 0 7 8 】

ダイヤモンド単結晶において、3 5 0 n m に吸収がある原因は、結晶内部に、空孔や水素原子、窒素原子が複合した欠陥が多く存在することによるが、このことによって、割れや欠けが発生する際に起こる結晶破壊の伝搬が欠陥により比較的抑制されやすい。すなわち、靱性が高いので、このようなダイヤモンド単結晶にイオン注入層を形成したものを単結晶ダイヤモンド工具で使用すれば、天然品や高温高压合成 I b 品を用いた工具よりも割れや欠けが発生しにくい。

【 0 0 7 9 】

3 5 0 n m の波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であるダイヤモンド単結晶では、結晶内部に肉眼で黒点が見られることがあるが、刃先近傍にあるのであれば特に切削性能には問題ない。また、吸収係数の確認方法は、下記の通りとする。 40

【 0 0 8 0 】

{ 吸収係数の確認方法 }

1. 単結晶ダイヤモンド工具から、ダイヤモンド単結晶を取り外す。
2. ダイヤモンド単結晶からロウ材などの接着材を完全に除去する。
3. 研磨やイオンエッチングなどにより、イオン注入層を除去する。
4. イオン注入層が除去されたダイヤモンド単結晶の透過率を評価する。
5. 計算式： $t_{e,x} = t^2 / (1 - r^2) \times \exp(-L)$ より吸収係数 を求める

t_{ex} : 外部透過率
 (紫外可視分光光度計等で測定される透過率)
 t : 内部透過率 = 0.83
 r : 反射率 = 0.17
 L : ダイヤモンド単結晶の主面間距離、厚さ

【0081】

このような350nmの波長の光の吸収係数が 25 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であるダイヤモンド単結晶は、前述のようにしてCVD法により作製することができる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

【0083】

[実施例1-1]

まず、表1に示すNo.1-01~No.1-22ダイヤモンド単結晶種基板を用意した。これら全てのサイズは $4\times 4\times 0.5\text{ mm}$ 厚で、No.1-01~No.1-13が高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶(HPHT Ib)であり、No.1-14~No.1-17が高温高压合成IIa型ダイヤモンド単結晶(HPHT IIa)であり、No.1-18~No.1-22が気相合成ダイヤモンド単結晶基板(CVD)である。

$4\times 4\text{ mm}$ サイズの主面($\{100\}$ 面)の表面粗さRaは40nm以下とした。また、それぞれの種基板の主面であって、後の工程でダイヤモンド単結晶を成長させる主面のオフ角、及び、800nmの波長の光の透過率は表1の通りであった。

【0084】

次に、前記主面からイオン注入することで、種基板の波長800nmの光の透過率をそれぞれ表1のように低下させた。イオン注入条件は、イオン種としてリンを用いて、注入エネルギー100~800keV、注入ドーズ量 $1\times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ ~ $5\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ の範囲の条件を選択した。

【0085】

そして、イオン注入した主面にダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させた。成長にはマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、原料ガスとして水素、メタン、窒素を装置に導入して、表1に示す N_C/N_H 、 N_N/N_C 、Tとなるようにそれぞれのガス導入量を調整して合成した。すなわち、 N_C/N_H が10%以上40%以下、 N_N/N_C が0.1%以上10%以下、Tが850以上1000未満、圧力Pが65Torr以上110Torr未満の範囲内とした。

成長後は、レーザ切断で種基板からダイヤモンド単結晶を分離して、ダイヤモンド単結晶の成長面側の主面及びレーザ切断面側の主面を研磨することで、主面間隔(厚さ)1mm、主面間の平行度 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以内、且つ、表面粗さRa40nm以内とした。

【0086】

それぞれの種基板から得られたダイヤモンド単結晶の350nmの波長の光の吸収係数を、紫外可視分光光度計を利用して測定した。結果は表1の通りであった。すなわち、種基板のオフ角が7°以内であった場合は吸収係数が 25 cm^{-1} ~ 80 cm^{-1} となり、オフ角が0.5°以内であった場合は吸収係数 30 cm^{-1} ~ 80 cm^{-1} となった。

また、得られたダイヤモンド単結晶を実体顕微鏡により観察した結果、グラファイトによる黒点はいずれのダイヤモンド単結晶においても観察されなかった。

【0087】

こうして得られた、波長350nmの光の吸収係数が 25 cm^{-1} ~ 80 cm^{-1} のダイヤモンド単結晶で精密バイトを作製して、切削性能評価を試みた。

被削材として円筒形状のアルミニウム合金AC4Bを選択して、その外周を切削速度600m/分ほか同条件にて50km旋削した後で、バイトの刃先を顕微鏡観察した。観察

10

20

30

40

50

で差し渡し0.5 μm以上の欠け部分の数をバイト毎に計数した結果、同様にして評価した高温高圧合成Ib型ダイヤモンド単結晶で作製した精密バイトと比較して、同数以下であった。特に、オフ角が0.5°以下の種基板から作製した吸収係数が $30\text{ cm}^{-1} \sim 80\text{ cm}^{-1}$ のダイヤモンド単結晶では、欠け数は同数よりも少なかった。

【0088】

【表1】

番号	ダイヤモンド単結晶種基板			注入後種基板		CVDダイヤモンド成長			CVDダイヤモンド単結晶	
	種類	オフ角 [°]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	N_C/N_H [%]	N_N/N_C [%]	T [°C]	350nm 吸収係数 [cm^{-1}]	350nm 吸収係数 [cm^{-1}]	グラファイト 黒点の有無
No. 1-01	HPHT Ib	7.0	70	69	10	0.1	995	25		無
No. 1-02	HPHT Ib	7.0	70	1	40	10	850	50		無
No. 1-03	HPHT Ib	5.0	70	54	15	0.1	990	41		無
No. 1-04	HPHT Ib	3.0	70	29	20	1	950	52		無
No. 1-05	HPHT Ib	2.0	70	14	27	3	910	59		無
No. 1-06	HPHT Ib	1.0	70	5	32	7	870	66		無
No. 1-07	HPHT Ib	0.6	70	69	10	0.1	995	28		無
No. 1-08	HPHT Ib	0.5	70	69	10	0.1	995	30		無
No. 1-09	HPHT Ib	0.5	70	1	40	10	850	73		無
No. 1-10	HPHT Ib	0.3	70	50	20	3	930	47		無
No. 1-11	HPHT Ib	0.1	70	20	30	7	890	64		無
No. 1-12	HPHT Ib	0.0	70	69	10	0.1	995	35		無
No. 1-13	HPHT Ib	0.0	70	1	40	10	850	80		無
No. 1-14	HPHT IIa	7.0	70	69	10	0.1	995	25		無
No. 1-15	HPHT IIa	0.6	70	69	10	0.1	995	28		無
No. 1-16	HPHT IIa	0.5	70	69	10	0.1	995	30		無
No. 1-17	HPHT IIa	0.0	70	69	10	0.1	995	35		無
No. 1-18	CVD	7.0	70	69	10	0.1	995	26		無
No. 1-19	CVD	0.6	50	49	10	0.1	995	29		無
No. 1-20	CVD	0.5	30	29	10	0.1	995	32		無
No. 1-21	CVD	0.0	10	9	10	0.1	995	37		無
No. 1-22	CVD	0.0	2	1	10	0.1	995	39		無

【0089】

[比較例1-1]

10

20

30

40

50

種基板の主面を{100}面からのオフ角が 7.1° の面とした以外は、表2に示すように、実施例のNo. 1-01と同様にしてダイヤモンド単結晶を作製したが、波長350nmの光の吸収係数は 23 cm^{-1} であった。実施例と同様にして、精密バイトの切削評価後の欠け数を評価したが、高温高压合成Ib型で作製したものと比較して多かった。

【0090】

[比較例1-2] ~ [比較例1-4]

表2に示す比較例1-2~比較例1-4のダイヤモンド単結晶種基板を用意した。これらすべてのサイズは $4 \times 4 \times 0.5\text{ mm}$ 厚で、高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶(HPHT Ib)である。 $4 \times 4\text{ mm}$ サイズの主面({100}面)の表面粗さRaは40nm以下とした。また、それぞれの種基板の主面であって、後の工程でダイヤモンド単結晶を成長させる主面のオフ角、及び、波長800nmの光の透過率は表2の通りとした。

10

【0091】

次に、前記主面からイオン注入することで、種基板の、波長800nmの光の透過率をそれぞれ表2のように低下させた。イオン注入条件は、実施例の範囲の条件から選択した。そして、イオン注入した主面にダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させた。成長にはマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、原料ガスとして水素、メタン、窒素を装置に導入して、表2に示す N_C/N_H 、 N_N/N_C 、Tとなるようにそれぞれのガス導入量を調整して合成した。すなわち、 N_C/N_H が10%以上40%以下、 N_N/N_C が0.1%以上10%以下、Tが850以上1000未満の範囲外とした。

20

成長後は、レーザー切断で種基板からダイヤモンド単結晶を分離して、ダイヤモンド単結晶の成長面側の主面及びレーザー切断面側の主面を研磨することで、主面間隔(厚さ)1mm、主面間の平行度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以内、且つ、表面粗さRa40nm以内とした。

【0092】

それぞれの種基板から得られたダイヤモンド単結晶の、波長350nmの光の吸収係数を、紫外可視分光光度計を利用して測定した。結果は表2の通りであった。すなわち、合成条件で、 N_C/N_H が10%以上40%以下、 N_N/N_C が0.1%以上10%以下、Tが850以上1000未満の範囲外であったので、吸収係数が $25\text{ cm}^{-1} \sim 80\text{ cm}^{-1}$ とはならなかった。

実施例と同様にして、精密バイトの切削評価後の欠け数を評価したが、高温高压合成Ib型で作製したものと比較して多かった。

30

【0093】

[比較例1-5]

種基板にイオン注入を行わないで、波長800nmの光の透過率を低下させなかった以外は、表2に示すようにNo. 1-13と同様にしてダイヤモンド単結晶を作製したが、波長350nmの光の吸収係数は 24 cm^{-1} であった。

実施例と同様にして、精密バイトの切削評価後の欠け数を評価したが、高温高压合成Ib型で作製したものと比較して多かった。

【0094】

[比較例1-6] ~ [比較例1-8]

表2に示す比較例1-6~比較例1-8のダイヤモンド単結晶種基板を用意した。これらすべての種基板のサイズは $4 \times 4 \times 0.5\text{ mm}$ 厚で、高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶(HPHT Ib)である。 $4 \times 4\text{ mm}$ サイズの主面({100}面)の表面粗さRaは40nm以下とした。また、それぞれの種基板の主面であって、後の工程でダイヤモンド単結晶を成長させる主面のオフ角、及び、波長800nmの光の透過率は表2の通りとした。

40

【0095】

次に、前記主面からイオン注入することで、種基板の、波長800nmの光の透過率をそれぞれ表2のように低下させた。イオン注入条件は、実施例の範囲の条件から選択した。そして、イオン注入した主面にダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させた。成長

50

にはマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、原料ガスとして水素、メタン、窒素を装置に導入して、表2に示す N_C / N_H 、 N_N / N_C 、 T となるようにそれぞれのガス導入量を調整して合成した。すなわち、 N_C / N_H が10%以上40%以下、 N_N / N_C が0.1%以上10%以下、 T が850以上1000未満の範囲外とした。

成長後は、レーザー切断で種基板からダイヤモンド単結晶を分離して、ダイヤモンド単結晶の成長面側の主面及びレーザー切断面側の主面を研磨することで、主面間隔(厚さ)1mm、主面間の平行度 $10\mu\text{m}$ 以内、且つ、表面粗さ $R_a 40\text{nm}$ 以内とした。

【0096】

それぞれの種基板から得られたダイヤモンド単結晶には、表2の通りグラファイト黒点が内包されていた。すなわち、合成条件で、 N_C / N_H が10%以上40%以下、 N_N / N_C が0.1%以上10%以下、 T が850以上1000未満の範囲外であったので、グラファイト黒点が発生した。

10

【0097】

[比較例1-9]

イオン注入条件として、イオン種にリンを用いて、注入エネルギー 150keV 、注入ドーズ量 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ を選択した。イオン注入条件以外は、表2に示すように $N_{o.1-01}$ と同様にしてダイヤモンド単結晶を作製しようとしたが、多結晶ダイヤモンドが成長した。

【0098】

[比較例1-10]

イオン注入条件として、イオン種に炭素を用いて、注入エネルギー 350keV 、注入ドーズ量 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ を選択した。イオン注入条件以外は、表2に示すように $N_{o.1-13}$ と同様にしてダイヤモンド単結晶を作製したが、波長 350nm の光の吸収係数は 24cm^{-1} であった。

20

実施例と同様にして、精密バイトの切削評価後の欠け数を評価したが、高温高圧合成Ib型で作製したものと比較して多かった。

【0099】

【表 2】

番号	種類	ダイヤモンド単結晶種基板		注入後種基板		CVDダイヤモンド成長			CVDダイヤモンド単結晶	
		オフ角 [°]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	N _C /N _H [%]	N _N /N _C [%]	T [°C]	350nm 吸収係数 [cm ⁻¹]	グラファイト 黒点の有無
比較例 1-1	HPHT Ib	7.1	70	70	69	10	0.1	995	23	無
比較例 1-2	HPHT Ib	0.0	70	70	1	10	0.1	1000	23	無
比較例 1-3	HPHT Ib	0.0	70	70	1	9	0.1	995	22	無
比較例 1-4	HPHT Ib	0.0	70	70	1	10	0.09	995	24	無
比較例 1-5	HPHT Ib	0.0	70	70	70	40	10	850	24	無
比較例 1-6	HPHT Ib	7.0	70	70	69	40	10	845	44	有
比較例 1-7	HPHT Ib	7.0	70	70	69	41	10	850	45	有
比較例 1-8	HPHT Ib	7.0	70	70	69	40	11	850	43	有
比較例 1-9	HPHT Ib	7.0	70	70	0	10	0.1	995	単結晶成長せず	
比較例 1-10	HPHT Ib	7.0	70	70	1	40	10	850	22	無

【0100】

【実施例 2 - 1】

まず、表 3 に示す No. 2 - 01 ~ No. 2 - 22 ダイヤモンド単結晶種基板を用意した。これら全てのサイズは 4 × 4 × 0.5 mm 厚で、No. 2 - 01 ~ No. 2 - 13 が

10

20

30

40

50

高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶 (HPHT Ib) であり、No. 2 - 14 ~ No. 2 - 17 が高温高压合成 I I a 型ダイヤモンド単結晶 (HPHT I I a) であり、No. 2 - 18 ~ No. 2 - 22 が気相合成ダイヤモンド単結晶 (CVD) である。

4 × 4 mm サイズの主面 ({ 1 0 0 } 面) の表面粗さ Ra は 4 0 nm 以下とした。また、それぞれの種基板の主面であって、後の工程でダイヤモンド単結晶を成長させる主面のオフ角、及び、波長 8 0 0 nm の光の透過率は表 3 の通りであった。

【 0 1 0 1 】

次に、前記主面からイオン注入することで、種基板の 8 0 0 nm の波長の光の透過率をそれぞれ表 3 のように低下させた。イオン注入条件は、イオン種としてリンを用いて、注入エネルギー 1 0 0 ~ 8 0 0 keV、注入ドーズ量 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の範囲の条件を選択した。そして、イオン注入した主面にダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させた。

10

【 0 1 0 2 】

成長にはマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、原料ガスとして水素、メタン、窒素を装置に導入して、第 1 層目と第 2 層目を表 3 に示す N_C / N_H 、 N_N / N_C 、T となるようにそれぞれのガス導入量を調整して合成した。すなわち、第 1 層目は N_C / N_H が 1 0 % 以上 4 0 % 以下、 N_N / N_C が 0 . 1 % 以上 1 0 % 以下、T が 8 5 0 以上 1 0 0 0 未満、圧力 P が 6 5 Torr 以上 1 1 0 Torr 未満の範囲内で、第 2 層目は N_C / N_H が 0 % より大きく 1 0 % 未満か、 N_N / N_C が 0 . 1 % 未満かのどちらか一方を満たし、且つ T が 1 0 0 0 未満、圧力 P が 1 1 0 Torr 以上、4 0 0 Torr 以下の範囲の合成条件とした。

20

【 0 1 0 3 】

成長後は、レーザ切断で種基板からダイヤモンド単結晶を分離して、ダイヤモンド単結晶の成長面側の主面及びレーザ切断面側の主面を研磨することで、主面間隔 (厚さ) を 1 mm、第 1 層目の厚さを 9 0 0 μm 、第 2 層目の厚さを 1 0 0 μm 、主面間の平行度を 1 0 μm 以内、且つ、表面粗さを Ra 4 0 nm 以内とした。

【 0 1 0 4 】

それぞれの種基板から得られたダイヤモンド単結晶の一部を切り出して、第 1 層目及び第 2 層目の波長 3 5 0 nm の光の吸収係数を、紫外可視分光光度計と反応性イオンエッチングを利用して測定した。結果は表 3 の通りであった。

30

また、得られたダイヤモンド単結晶をそれぞれ実体顕微鏡により観察した結果、グرافァイトによる黒点はいずれのダイヤモンド単結晶においても観察されなかった。

【 0 1 0 5 】

こうして得られた第 1 層目の吸収係数が $25 \text{ cm}^{-1} \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ で、第 2 層目の吸収係数が 25 cm^{-1} 未満であったダイヤモンド単結晶で、第 2 層目がすくい面となるような切削工具を作製して、切削性能評価を試みた。

被削材として円筒形状のアルミニウム合金 AC4B を選択して、その外周を切削速度 6 0 0 m / 分ほか同条件にて 5 0 km 旋削した後で、切削工具の刃先を顕微鏡観察した。観察で差し渡し 0 . 5 μm 以上の欠け部分の数を切削工具毎に計数した結果、同様にして評価した高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶で作製した切削工具と比較して、同数より少なかった。また、逃げ面摩耗量についても、同様にして評価した高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶で作製した切削工具と比較して、小さかった。

40

【 0 1 0 6 】

【表 3 - 1】

番号	ダイヤモンド単結晶種基板			注入後種基板		CVDダイヤモンド成長				CVDダイヤモンド単結晶	
	種類	オフ角 [°]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	層番号 n	N_C/N_H [%]	N_N/N_C [%]	T [°C]	350nm 吸収係数 [cm^{-1}]	グラファイト 黒点の有無	
No. 2-01	HPHT Ib	7.0	70	70	1	1	10	0.1	995	25	無
						2	10	0.09	850	23	無
No. 2-02	HPHT Ib	7.0	70	70	1	1	40	10	850	50	無
						2	40	0.09	850	24	無
No. 2-03	HPHT Ib	5.0	70	70	54	1	15	0.1	990	41	無
						2	9	0.1	850	22	無
No. 2-04	HPHT Ib	3.0	70	70	29	1	20	1	950	52	無
						2	9	10	850	24	無
No. 2-05	HPHT Ib	2.0	70	70	14	1	27	3	910	59	無
						2	27	0.09	910	22	無
No. 2-06	HPHT Ib	1.0	70	70	5	1	32	7	870	66	無
						2	5	7	870	10	無
No. 2-07	HPHT Ib	0.6	70	70	69	1	10	0.1	995	28	無
						2	10	0.09	995	18	無

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

【表 3 - 2】

番号	ダイヤモンド単結晶種基板		注入後種基板		CVDダイヤモンド成長				CVDダイヤモンド単結晶	
	種類	オフ角 [°]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	層番号 n	N _C /N _H [%]	N _N /N _C [%]	T [°C]	350nm 吸収係数 [cm ⁻¹]	グラフアイト 黒点の有無
No. 2-08	HPHT Ib	0.5	70	69	1	10	0.1	995	30	無
					2	3	0.1	995	4	無
No. 2-09	HPHT Ib	0.5	70	1	1	40	10	850	73	無
					2	35	0.09	850	23	無
No. 2-10	HPHT Ib	0.3	70	50	1	20	3	930	47	無
					2	9	3	930	22	無
No. 2-11	HPHT Ib	0.1	70	20	1	30	7	890	64	無
					2	30	0.09	890	22	無
No. 2-12	HPHT Ib	0.0	70	69	1	10	0.1	995	35	無
					2	10	0.09	995	19	無
No. 2-13	HPHT Ib	0.0	70	1	1	40	10	850	80	無
					2	9	10	850	24	無
No. 2-14	HPHT IIa	7.0	70	69	1	10	0.1	995	25	無
					2	10	0.09	850	23	無

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

【表 3 - 3】

番号	種類	ダイヤモンド単結晶種基板		注入後種基板		CVDダイヤモンド成長				CVDダイヤモンド単結晶	
		オフ角 [°]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	層番号 n	N _C /N _H [%]	N _N /N _C [%]	T [°C]	350nm 吸収係数 [cm ⁻¹]	グラファイト 黒点の有無	
No. 2-15	HPHT IIa	0.6	70	69	1	10	0.1	995	28	無	
					2	10	0.09	995	18	無	
No. 2-16	HPHT IIa	0.5	70	69	1	10	0.1	995	30	無	
					2	1	0.1	995	1	無	
No. 2-17	HPHT IIa	0.0	70	69	1	10	0.1	995	35	無	
					2	10	0.09	995	19	無	
No. 2-18	CVD	7.0	70	69	1	10	0.1	995	26	無	
					2	10	0.09	850	24	無	
No. 2-19	CVD	0.6	50	49	1	10	0.1	995	29	無	
					2	10	0.09	995	19	無	
No. 2-20	CVD	0.5	30	29	1	10	0.1	995	32	無	
					2	9	0.1	995	18	無	
No. 2-21	CVD	0.0	10	9	1	10	0.1	995	37	無	
					2	10	0.09	995	21	無	
No. 2-22	CVD	0.0	2	1	1	10	0.1	995	39	無	
					2	10	0.09	995	23	無	

【0109】

【比較例 2 - 1】

表 4 に示す比較例 1 のダイヤモンド単結晶を作製したが、第 1 層目と第 2 層目の 3 5 0

10

20

30

40

50

nmの波長の光の吸収係数はそれぞれ 2.2 cm^{-1} と 2.3 cm^{-1} であった。

実施例と同様にして、切削工具の作製及び被削材の切削を行い、切削後の欠け数を評価したが、高温高压合成Ib型で作製したものと比較して多かった。

【0110】

[比較例2-2]

表4に示す比較例2のダイヤモンド単結晶を作製したが、第1層目と第2層目の350nmの波長の光の吸収係数はそれぞれ 5.0 cm^{-1} と 2.7 cm^{-1} であった。

実施例と同様にして、切削工具の作製及び被削材の切削を行い、切削後の逃げ面摩耗量を評価したが、350nmの波長の光の吸収係数が 5 cm^{-1} であった従来のダイヤモンド単結晶で作製したバイトと比較して、大きかった。

【0111】

【表 4】

ダイヤモンド単結晶種基板			注入後種基板		CVDダイヤモンド成長				CVDダイヤモンド単結晶	
番号	種類	オフ角	800nm	800nm	層番号	N _C /N _H	N _N /N _C	T	350nm	グラファイト
		[°]	透過率							
比較例 2-1	HPHT Ib	7.0	70	70	1	5	0.1	995	22	無
					2	10	0.09	850	23	無
比較例 2-2	HPHT Ib	7.0	70	70	1	40	10	850	50	無
					2	40	0.2	850	27	無

【 0 1 1 2 】

【 実施例 2 - 2 】

まず、表 5 に示す No. 2 - 23 のダイヤモンド単結晶種基板を用意した。サイズは 4 × 4 × 0.5 mm 厚で、高温高圧合成 Ib 型ダイヤモンド単結晶 (HPHT Ib) であ

10

20

30

40

50

る。4 × 4 mmサイズの主面の表面粗さRaは40 nm以下とした。また種基板の主面であって、後の工程でダイヤモンド単結晶を成長させる主面のオフ角、及び、800 nmの透過率は表5の通りであった。

【0113】

次に、前記主面からイオン注入することで、種基板の波長800 nmの光の透過率を表5のように低下させた。イオン注入条件は、イオン種としてリンを用いて、注入エネルギー600 keV、注入ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件を選択した。そして、イオン注入した主面にダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させた。

【0114】

成長にはマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、原料ガスとして水素、メタン、窒素を装置に導入して、第1層目から第4層目を表5に示す N_C / N_H 、 N_N / N_C 、Tとなるようにそれぞれのガス導入量を調整して合成した。すなわち、第1層目から第3層目は N_C / N_H が10%以上40%以下、 N_N / N_C が0.1%以上10%以下、Tが850以上1000未満、圧力Pが65 Torr以上110 Torr未満の範囲内で、第4層目は N_C / N_H が0%より大きく10%未満か、 N_N / N_C が0.1%未満かのどちらか一方を満たし、且つTが1000未満、圧力Pが110 Torr以上、400 Torr以下の範囲の合成条件とした。

【0115】

成長後は、レーザー切断で種基板からダイヤモンド単結晶を分離して、ダイヤモンド単結晶の成長面側の主面及びレーザー切断面側の主面を研磨することで、主面間隔(厚さ)を1 mm、第1層目の厚さを700 μm、第2層目から第3層目の厚さをそれぞれ100 μm、主面間の平行度を10 μm以内、且つ、表面粗さRaを40 nm以内とした。

【0116】

種基板から得られたダイヤモンド単結晶の一部を切り出して、第1層目から第4層目の波長350 nmの光の吸収係数を、紫外可視分光光度計と反応性イオンエッチングを利用して測定した。結果は表5の通りであった。

【0117】

こうして得られた第1層目から第3層目までは吸収係数が $25 \text{ cm}^{-1} \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ であり、第4層目の吸収係数は 25 cm^{-1} 未満であり、片方の主面からもう片方の主面に向かって波長350 nmの光の吸収係数が単調増加しているダイヤモンド単結晶で、第4層目がすくい面となるような切削工具を作製して、切削性能評価を試みた。

【0118】

被削材として円筒形状のアルミニウム合金AC4Bを選択して、その外周を切削速度600 m/分ほか実施例1と同条件にて50 km旋削した後で、切削工具の刃先を顕微鏡観察した。観察で差し渡し0.5 μm以上の欠け部分の数を計数した結果、同様にして評価したNo. 2 - 13のダイヤモンド単結晶で作製した切削工具と比較して少なかった。

【0119】

10

20

30

【表 5】

ダイヤモンド単結晶種基板			注入後種基板		CVDダイヤモンド成長				CVDダイヤモンド単結晶	
番号	種類	オフ角	800nm	800nm	層番号	N _C /N _H	N _N /N _C	T	350nm	グラファイト
		[°]	透過率	透過率						
			[%]	[%]	n	[%]	[%]	[°C]	[cm ⁻¹]	
No. 2-23	HPHT Ib	0.0	70	1	1	40	10	850	80	無
					2	20	10	850	55	無
					3	13	10	850	34	無
					4	9	10	850	24	無

10

20

30

40

【 0 1 2 0 】

【 実施例 3 - 1 】

単結晶ダイヤモンド工具として、図3に示すような形状の単結晶ダイヤモンド切削工具

50

(No. 3-01~No. 3-42)を作製して、それぞれ切削評価試験を行った。各切削工具のシャンクに接合するダイヤモンド単結晶は次のようにして作製した。

【0121】

<ダイヤモンド単結晶の作製>

まず、 $4 \times 4 \times 0.5$ mm厚で、高温高压合成Ib型ダイヤモンド単結晶(HPHT Ib)、高温高压合成IIa型ダイヤモンド単結晶(HPHT IIa)、気相合成ダイヤモンド単結晶基板(CVD)のダイヤモンド単結晶種基板を用意した。

4×4 mmサイズの主面($\{100\}$ 面)の表面粗さRaは40 nm以下とした。また、それぞれの種基板の主面であって、後の工程でダイヤモンド単結晶を成長させる主面のオフ角、及び、800 nmの波長の光の透過率は表6の通りであった。

10

【0122】

次に、前記主面からイオン注入することで、種基板の波長800 nmの光の透過率をそれぞれ表6のように低下させた。イオン注入条件は、イオン種としてリンを用いて、注入エネルギー100~800 keV、注入ドーズ量 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の範囲の条件を選択した。

【0123】

そして、イオン注入した主面にダイヤモンド単結晶をエピタキシャル成長させた。成長にはマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、原料ガスとして水素、メタン、窒素を装置に導入して、表6に示す N_C / N_H 、 N_N / N_C 及びTとなるようにそれぞれのガス導入量を調整して合成した。

20

結晶成長後は、レーザ切断で種基板からダイヤモンド単結晶を分離して、ダイヤモンド単結晶の成長面側の主面及びレーザ切断面側の主面を研磨することで、主面間隔(厚さ)1 mm、主面間の平行度10 μm 以内、且つ、表面粗さRa 40 nm以内とした。

【0124】

それぞれの種基板から得られたダイヤモンド単結晶の350 nmの波長の光の吸収係数を、紫外可視分光光度計を利用して測定した。結果は表6の通りであった。

また、得られたダイヤモンド単結晶を実体顕微鏡により観察した結果、グラファイトによる黒点はいずれのダイヤモンド単結晶においても観察されなかった。

【0125】

【表 6】

番号	ダイヤモンド単結晶種基板			注入後種基板		CVDダイヤモンド成長			CVDダイヤモンド単結晶	
	種類	オフ角 [°]	800nm 透過率 [%]	800nm 透過率 [%]	N _C /N _H [%]	N _N /N _C [%]	T [°C]	350nm 吸収係数 [cm ⁻¹]	グラファイト 黒点の有無	
No.a	HPHT Ib	7.0	70	69	8	0.01	995	1	無	
No.b	HPHT Ib	7.0	70	1	9	10	850	10	無	
No.c	HPHT IIa	5.0	70	54	9	0.1	990	24	無	
No.d	HPHT IIa	3.0	70	29	10	0.2	950	25	無	
No.e	CVD	2.0	70	14	27	3	910	50	無	
No.f	CVD	1.0	70	5	32	7	870	80	無	

【0126】

<単結晶ダイヤモンド切削工具の作製>

上記で得たダイヤモンド単結晶 No. a ~ No. f をそれぞれ7つずつ用意してイオン注入を行った。そして、このイオン注入後のダイヤモンド単結晶をダイヤモンド単結晶チップとして切削工具のシャンクに接合することで単結晶ダイヤモンド切削工具を作製した。各チップのシャンクへの接合は銀ろう付けにより行った。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

前記ダイヤモンド単結晶チップの前記シャンクに結合する底面及び背面の面方位は共に { 1 0 0 } 面とした。

ダイヤモンド単結晶チップのイオン注入層除去前後の波長 8 0 0 n m の光の透過率変化 (A) は 1 % ~ 7 0 % 、波長 3 5 0 n m の光の吸収係数 (B) は $1 \text{ cm}^{-1} \sim 8 0 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のものを表 7 に示すように準備した。

イオン注入層は、注入イオン種としてリン、注入エネルギーは 9 0 0 k e V 、注入角度は 7 ° とし、注入ドーズ量は $1 \times 1 0^{13} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 1 0^{15} \text{ cm}^{-2}$ の範囲から選択して、前記シャンクに接合する側の主面から注入することにより形成した。注入深さはシャンクに接合する側の主面から 0 . 5 3 μm の位置であった。

すべてのチップのノーズを曲率半径 1 m m 、すくい角 0 ° 、逃げ角 7 ° で、輪郭度は 5 0 ~ 1 0 0 n m の範囲に仕上げた。

【 0 1 2 8 】

こうして作製した切削工具の切削試験を試みた。被削材として円筒形状のアルミニウム合金 A C 4 B を選択して、その外周を切削速度 6 0 0 m / 分、送り速度 0 . 1 m m / 回転、取りしろ 0 . 2 m m / 径とし、切削液に水溶性エマルジョンを使用して 5 0 k m 旋削した後で、切削工具の刃先を顕微鏡観察した。観察で差し渡し 0 . 5 μm 以上の欠け部分あるいは割れ部分の数を切削工具毎に計数した。

【 0 1 2 9 】

その結果、同様にして評価した高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶で作製した切削工具では 7 か所であったが、No . 3 - 0 1 ~ No . 3 - 0 9 では 5 ~ 7 か所、No . 3 - 1 0 ~ No . 3 - 2 1 では 2 ~ 4 か所、No 3 - 2 2 ~ No . 3 - 3 0 では 1 ~ 2 か所、No . 3 - 3 1 ~ No . 3 - 4 2 では 0 ~ 1 か所であった。また、逃げ面摩耗量については、同様にして評価した高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶で作製した切削工具と比較して、No . 3 - 0 1 ~ No . 3 - 4 2 のすべてにおいて小さかった。

すなわち、No . 3 - 0 1 ~ No . 3 - 0 9 の切削工具では、欠けや割れ部分の数と、逃げ面摩耗量との両方の性能において、従来技術の高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶で作製した切削工具と同等以上、No . 3 - 1 0 ~ No . 3 - 4 2 の切削工具では同等より優れた工具性能が得られた。

【 0 1 3 0 】

【表 7】

A:イオン注入層除去前後の800nm透過率変化[%]

B:350nm吸収係数[cm^{-1}]

A\B	1	10	24	25	50	80
1	No. 3-01	No. 3-02	No. 3-03	No. 3-22	No. 3-23	No. 3-24
5	No. 3-04	No. 3-05	No. 3-06	No. 3-25	No. 3-26	No. 3-27
9	No. 3-07	No. 3-08	No. 3-09	No. 3-28	No. 3-29	No. 3-30
10	No. 3-10	No. 3-11	No. 3-12	No. 3-31	No. 3-32	No. 3-33
30	No. 3-13	No. 3-14	No. 3-15	No. 3-34	No. 3-35	No. 3-36
50	No. 3-16	No. 3-17	No. 3-18	No. 3-37	No. 3-38	No. 3-39
70	No. 3-19	No. 3-20	No. 3-21	No. 3-40	No. 3-41	No. 3-42

【 0 1 3 1 】

[比較例 3 - 1]

上記実施例と同様にして作製した全てのダイヤモンド単結晶にイオン注入層を設けなかった以外は、実施例と同様にして、各単結晶ダイヤモンド切削工具を作製した。

実施例と同様にして切削試験を試みたが、差し渡し 0 . 5 μm 以上の欠け部分あるいは割れ部分の計数結果、7 か所より多く、高温高压合成 I b 型ダイヤモンド単結晶で作製した切削工具よりも多かった。

【 0 1 3 2 】

[比較例 3 - 2]

350 nmの波長の光の吸収係数が 81 cm^{-1} 及び 85 cm^{-1} のダイヤモンド単結晶を用いて、両者ともイオン注入加工を施さずに切削工具を作製した。

実施例と同様にして切削試験を試みたが、両方とも切削途中で割れて、切削距離50 kmに到達しなかった。

【 0 1 3 3 】

以上の、本発明の全ての単結晶ダイヤモンドは、不純物、点欠陥などの存在が影響し、易動度が小さく($1000 \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{sec}$ より小さい)、かつ高電界($10^5 \text{ V} / \text{cm}$ 以上)での抵抗が小さい(10^{14} cm より小さい)ものであった。

【 符号の説明 】

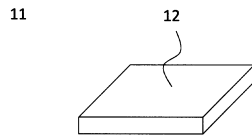
10

【 0 1 3 4 】

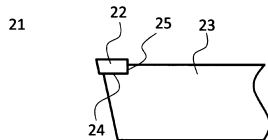
- 1 1 ダイヤモンド単結晶種基板
- 1 2 ダイヤモンド単結晶種基板の主面
- 2 1 単結晶ダイヤモンド工具
- 2 2 ダイヤモンド単結晶チップ
- 2 3 ホルダ
- 2 4 ダイヤモンド単結晶チップの底面
- 2 5 ダイヤモンド単結晶チップの背面
- 3 1 単結晶ダイヤモンド切削工具
- 3 2 ダイヤモンド単結晶チップ
- 3 3 ホルダ
- 3 4 底面
- 3 5 背面
- 3 6 イオン注入層

20

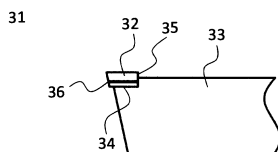
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2012-152503(P2012-152503)

(32)優先日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(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

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特表2005-538018(JP,A)

特表2011-519814(JP,A)

特開平04-223807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 29/04

B23B 27/14

B23B 27/20

C23C 16/27