

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/015348 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068932
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 26 日(26.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-165747 2011 年 7 月 28 日(28.07.2011) JP
特願 2011-165748 2011 年 7 月 28 日(28.07.2011) JP
特願 2011-165749 2011 年 7 月 28 日(28.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 和寛 (IKEDA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP). 有元 桂子 (ARIMOTO, Keiko) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP).

Keiko) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP). 山本 佳津子 (YAMAMOTO, Katsuko) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP). 角谷 均 (SUMIYA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP). 佐藤 武 (SATO, Takeshi) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

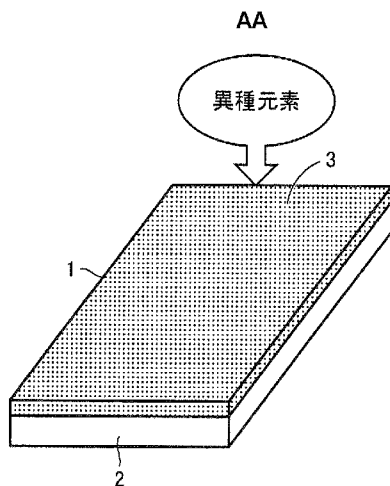
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: POLYCRYSTALLINE DIAMOND, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, SCRIBE TOOL, SCRIBE WHEEL, DRESSER, ROTARY TOOL, WATER-JET ORIFICE, WIRE DRAWING DIE, CUTTING TOOL, AND ELECTRON SOURCE

(54) 発明の名称: 多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、スクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具ならびに電子放出源

[図1]



AA Foreign element

(57) Abstract: This nano-polycrystalline diamond (1) comprises carbon, a non-carbon foreign element (3) added so as to be dispersed throughout the carbon at an atomic level, and unavoidable impurities. Said polycrystalline diamond has a crystal grain size of 500 nm or less and can be fabricated by subjecting graphite, to which a non-carbon foreign element has been added so as to become dispersed throughout the carbon at an atomic level, to a heat treatment in a high-pressure press device.

(57) 要約: ナノ多結晶ダイヤモンド (1) は、炭素と、該炭素中に原子レベルで分散するように添加され炭素以外の元素である異種元素 (3) と、不可避不純物とで構成される。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は 500 nm 以下である。上記多結晶ダイヤモンドは、炭素以外の元素である異種元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛に、高圧プレス装置内で熱処理を施すことで作製可能である。



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

パ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、スクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具ならびに電子放出源

技術分野

[0001] 本発明は、多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、スクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具ならびに電子放出源に関し、特に、ナノサイズの結晶粒を有し、炭素以外の異種元素が均一に添加されたダイヤモンド（以下、「異種元素添加ナノ多結晶ダイヤモンド」と称する）、ⅠⅠⅠ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンド、Ⅴ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドおよびそれらの製造方法ならびに該多結晶ダイヤモンドを用いた各種工具および電子放出源に関する。

背景技術

[0002] 近年、ナノ多結晶ダイヤモンド焼結体が、天然の単結晶ダイヤモンドを超える硬さを有し、工具として優れた性質を備えるということが明らかになってきた。該ナノ多結晶ダイヤモンドは本来絶縁体であるが、適切なドーパント等の他の元素を添加することで、ダイヤモンドに導電性等の更なる機能を付与することができる。また、ダイヤモンドに添加する元素を適切に選択することで、ダイヤモンドの光学特性、電気特性、機械特性等の様々な特性を変化させることができる。

[0003] 例えばダイヤモンドに導電性を付与可能なドーパントを添加する方法として、E. A. Ekimov et al, Nature, Vol. 428 (2004), 542～545に示されるように、黒鉛にドーパントを固溶させて添加する方法がある。

[0004] また、上記のようにナノ多結晶ダイヤモンドは本来絶縁体であるが、ダイ

ダイヤモンドに対してアクセプターとなる元素を添加することで、ダイヤモンドに導電性を付与することができる。上記文献には硼素を添加したダイヤモンドの合成方法が記載されている。

- [0005] さらに、ダイヤモンドに対してドナーとなる元素を添加することで、ダイヤモンドに導電性を付与することができる。例えば特開 2010-222165 号公報には、導電性を付与可能な元素を含有するダイヤモンド層が記載されている。また、特に n 型のダイヤモンドからは電子放出が可能であるが、高濃度にドナーをドーピングした n 型ダイヤモンドを得ることは高温高压合成では不可能であった。この点を解決すべく、気相合成 (CVD) 法によってリンドーピングなどを行った例が報告されているが、この方法でもやはり、高濃度のドーピングや、リン以外のドーパントを導入することは極めて困難である。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開 2010-222165 号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：E. A. Ekimov et al, Nature, Vol. 428 (2004), 542~545

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、上述のように黒鉛にドーパントを固溶させて添加する方法では、ドーパントを黒鉛中に原子レベルで分散させることは困難である。そのため、黒鉛中にドーパントが不均一に分布することとなる。このようにドーパントが不均一に分布した黒鉛をダイヤモンドに直接変換すると、ドーパント濃度が高い部分で、ダイヤモンドの結晶粒が局所的に大きくなる。その結果、数 10 nm~数 100 μ m 程度にまでダイヤモンドの結晶粒径がばらつくこととなる。したがって、ナノサイズに揃った結晶粒を持つドーパントナ

ノ多結晶ダイヤモンドを得ることは困難となる。また、ドーパントが固溶した黒鉛をダイヤモンドに直接変換すると、ドーパントクラスターも生じてしまう。

[0009] ドーパントを黒鉛に固溶する際には、一般に、ドーパントとなる元素個体、ドーパントとなる元素の酸化物、水素化物、ハロゲン化物のような化合物を用いるのであるが、これらを用いた場合には、ドーパントの水素化物、酸化物等も残留したり、化合物を生じる。これらの触媒作用により、変換後のダイヤモンドの結晶粒が局所的に異常に大きくなることがある。

[0010] 次に考えられる方法として、黒鉛粉末とドーパント粉末とを可能な限り細かく粉砕し、厳密に選別した上でこれらの粉末を混合し、さらに加熱反応処理を施したものを原料とする方法がある。

[0011] ところが、この方法でも、原子レベルで黒鉛とドーパントとを混合することが困難であり、ドーパント原子の多くは、少なくとも2つ以上の原子が集まったクラスター状になる。そのため、黒鉛中でドーパントの濃度分布が生じ易くなり、該黒鉛を用いて作製したダイヤモンドの結晶粒も部分的に急成長し易くなる。よって、この手法の場合も、ナノサイズに揃った結晶粒を持つドーパントナノ多結晶ダイヤモンド焼結体を得ることは困難となる。

[0012] 上述の問題は、ダイヤモンドにドーパント以外の異種元素を添加した場合にも同様に生じ得る問題である。

[0013] 上記非特許文献1に記載の方法では、黒鉛（グラファイト）と B_4C とを反応させて硼素を黒鉛に固溶させている。しかし、この方法の場合も、硼素を黒鉛中に原子レベルで分散させることは困難である。そのため、硼素が固溶した黒鉛をダイヤモンドに直接変換した場合に、やはりドーパントクラスター等が生じてしまう。また、硼素を黒鉛に固溶する際に、硼素の水素化物、酸化物等が生じる。これらの触媒作用により、変換後のダイヤモンドの結晶粒径が局所的に異常に大きくなることもある。この結果、結晶粒径の揃った硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製するのが困難となる。

[0014] そこで、次に考えられる方法としては、上述の場合と同様に、黒鉛粉末と

、硼素のようなアクセプター元素の粉末とをできるだけ細かく粉砕し、厳しく選別したうえで、混合あるいはさらに加熱反応処理を施したものを原料とする方法が挙げられる。

[0015] しかしながら、この方法でも、アクセプター原子が単独で黒鉛粉末と混り合うことは難しく、アクセプター原子の多くは、少なくとも2つ以上の原子が隣接したクラスター状になる。そのため、ダイヤモンド中でアクセプター元素の濃度分布が生じ易くなる。その結果、ダイヤモンドの結晶粒が部分的に急成長し易くなり、均一なナノサイズの結晶粒をもつナノ多結晶ダイヤモンドを得ることは困難であった。

[0016] 他方、ダイヤモンドに対してドナーとなる元素を添加することで、ダイヤモンドにn型の導電性を付与することができる。該n型導電性を有するダイヤモンドは、上述のように電子放出特性を有する。この特性を利用して、n型導電性を有するダイヤモンドを例えば電子銃に使用することができる。

[0017] 導電性を有するダイヤモンドを作製する手法としては、単結晶合成や気相合成が知られている。しかし、単結晶合成と気相合成のいずれの手法を用いても、ドナー元素が均一に添加されてn型導電性を有するナノ多結晶ダイヤモンドを作製することは非常に困難である。

[0018] 例えば黒鉛（グラファイト）からダイヤモンドに直接変換する手法では、ドナー原子をダイヤモンド中に閉じ込めることができるため、ダイヤモンドへのドナーのドーピングが可能であると考えられたが、実際には、原料である黒鉛へ、均一にドナー原子を固溶させることが極めて困難である。

[0019] ダイヤモンドに最も簡単にドナー原子を添加する方法としては、黒鉛粉末と、ドナー元素の粉末とをできるだけ細かく粉砕し、厳しく選別したうえで、混合あるいはさらに加熱反応処理を施したものを原料とする方法が挙げられる。しかしながら、この方法では、ドナー原子が単独で黒鉛粉末と混り合うことは難しく、ドナー原子の多くは、少なくとも2つ以上の原子が隣接したクラスター状になる。そのため、ダイヤモンド中でドナー元素の濃度分布が生じ易くなる。その結果、ダイヤモンドの結晶粒が部分的に急成長し易く

なり、均一なナノサイズの結晶粒をもつナノ多結晶ダイヤモンドを得ることは困難であった。

[0020] 本発明は、上記のような課題に鑑みなされたものであり、本発明の1つの目的は、ダイヤモンドに炭素以外の異種元素が均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法を提供することにある。

[0021] 本発明の他の目的は、ダイヤモンドにアクセプター元素が従来にないレベルで均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、当該多結晶ダイヤモンドを用いたスクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、ならびに切削工具を提供することを目的とする。

[0022] 本発明のさらに他の目的は、ダイヤモンドにドナー元素が均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法ならびに該多結晶ダイヤモンドを用いて作製された電子放出源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

[0023] 本発明に係る多結晶ダイヤモンドは、炭素と、該炭素中に原子レベルで分散するように添加され炭素以外の元素である異種元素と、不可避不純物とで構成される。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は500nm以下程度である。

[0024] 上記異種元素は、好ましくは、置換型の孤立原子として炭素中に分散する。異種元素の濃度は、例えば $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下程度である。上記多結晶ダイヤモンドは、1500℃以上の温度で、異種元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを熱分解して得られた黒鉛を焼結することで作製可能である。

[0025] 本発明に係る多結晶ダイヤモンドの製造方法は、炭素以外の元素である異種元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛を準備する工程と、高圧プレス装置中で該黒鉛に熱処理を施してこの黒鉛を直接ダイヤモンドに変換する工程とを備える。

[0026] 上記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加する

ことなく、高圧プレス装置中で黒鉛を加熱することが好ましい。上記黒鉛を準備する工程は、真空チャンバ内に異種元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを導入し、 1500°C 以上の温度で混合ガスを熱分解して基材上に異種元素添加を行った黒鉛を形成する工程を含むものであってもよい。上記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、基材上に形成された黒鉛を高圧プレス装置中で加熱してもよい。上記混合ガスを、基材の表面に向けて流すようにすることが好ましい。炭化水素ガスとしては、例えばメタンガスを使用可能である。

[0027] 本発明の他の局面に係る多結晶ダイヤモンドは、炭素と、該炭素中に原子レベルで分散するように添加されたⅢ族元素と、不可避不純物とで構成される。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径（結晶粒の最大長さ）は 500 nm 以下程度である。

[0028] 上記Ⅲ族元素は、好ましくは、置換型の孤立原子として炭素中に分散する。Ⅲ族元素の濃度は、例えば $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下程度である。上記多結晶ダイヤモンドは、 1500°C 以上の温度で、Ⅲ族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを熱分解して得られた黒鉛を焼結することで作製可能である。

[0029] 本発明の他の局面に係る多結晶ダイヤモンドの製造方法は、Ⅲ族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛を準備する工程と、高圧プレス装置内で該黒鉛に熱処理を施してこの黒鉛をダイヤモンドに変換する工程とを備える。

[0030] 上記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、高圧プレス装置内で黒鉛に熱処理を施すことが好ましい。上記黒鉛を準備する工程は、真空チャンバ内にⅢ族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを導入し、 1500°C 以上の温度で混合ガスを熱分解して基材上に黒鉛を形成する工程を含むものであってもよい。上記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、基材上に形成された黒鉛に 8 GPa 以上の高圧下で 1500°C 以上の熱処理を施してもよい。上記混合ガスを、基材の表面

に向けて流すようにすることが好ましい。炭化水素ガスとしては、例えばメタンガスを使用可能である。

[0031] 上記多結晶ダイヤモンドは、様々な工具に使用することができる。具体的には、上記多結晶ダイヤモンドを、スクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具に使用可能である。

[0032] 本発明のさらに他の局面に係る多結晶ダイヤモンドは、炭素と、該炭素中に原子レベルで分散するように添加されたV族元素と、不可避不純物とで構成される。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は500nm以下程度である。

[0033] 上記V族元素は、好ましくは、置換型の孤立原子として炭素中に分散する。V族元素の濃度は、例えば $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下程度である。上記多結晶ダイヤモンドは、1500℃以上の温度で、V族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを熱分解して得られた黒鉛を焼結することで作製可能である。

[0034] 本発明のさらに他の局面に係る多結晶ダイヤモンドの製造方法は、V族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加され、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である黒鉛を準備する工程と、高温高压プレス装置内で該黒鉛に熱処理を施してこの黒鉛をダイヤモンドに変換する工程とを備える。

[0035] 上記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、高温高压プレス装置内で黒鉛に熱処理を施すことが好ましい。上記黒鉛を準備する工程は、真空チャンバ内にV族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを導入し、1500℃以上の温度で混合ガスを熱分解して基材上に黒鉛を形成する工程を含むものであってもよい。上記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、基材上に形成された黒鉛に高温高压プレス装置内で熱処理を施してもよい。上記混合ガスを、基材の表面に向けて流すようにすることが好ましい。炭化水素ガスとしては、例えばメタンガスを使用可能である。

[0036] 本発明に係る電子放出源は、上述の多結晶ダイヤモンドを用いて作製され

る。

発明の効果

- [0037] 本発明に係る多結晶ダイヤモンドでは、炭素中に原子レベルで分散するように異種元素を添加しているので、従来にないレベルの均一さで異種元素をダイヤモンド中に添加することができる。
- [0038] 本発明に係る多結晶ダイヤモンドの製造方法では、真空チャンバ内で、炭素以外の元素である異種元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛に熱処理を施して多結晶ダイヤモンドに変換しているので、従来にないレベルで異種元素が均一に添加された多結晶ダイヤモンドを作製することができる。
- [0039] 本発明の他の局面に係る多結晶ダイヤモンドでは、炭素中に原子レベルで分散するようにⅢ族元素を添加しているので、従来にないレベルの均一さでⅢ族元素をダイヤモンド中に添加することができ、ナノ多結晶ダイヤモンドにp型導電性を付与することができる。
- [0040] 本発明の他の局面に係る多結晶ダイヤモンドの製造方法では、真空チャンバ内で、Ⅲ族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛に熱処理を施して多結晶ダイヤモンドに変換しているので、従来にないレベルでⅢ族元素が均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを作製することができ、またナノ多結晶ダイヤモンドにp型導電性を付与することができる。
- [0041] 本発明に係る多結晶ダイヤモンドは、優れた耐酸化性をも有するので、スクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具のような工具に有用である。
- [0042] 本発明のさらに他の局面に係る多結晶ダイヤモンドでは、炭素中に原子レベルで分散するようにⅤ族元素を添加しているので、従来にないレベルの均一さでⅤ族元素をダイヤモンド中に添加することができ、多結晶ダイヤモンドにn型導電性を付与することができる。
- [0043] 本発明のさらに他の局面に係る多結晶ダイヤモンドの製造方法では、高温

高圧プレス装置内で、V族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加され結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である黒鉛に熱処理を施して多結晶ダイヤモンドに変換しているため、従来にないレベルでV族元素が均一に添加された多結晶ダイヤモンドを作製することができる。従来は小さくとも数ミクロンの粒子が偏析していたが、本発明では数ミクロンの分解能では分別できないレベル、かつ、Spring 8のような高輝度X線設備を用いてもダイヤモンド以外の化合物が偏析していることが判別できない程度、すなわち、ほぼ原子レベルで、炭素位置にV族元素が置換型元素として存在するように、V族元素をダイヤモンド中に均一に添加することができる。また、多結晶ダイヤモンドにn型導電性を付与することができ、該多結晶ダイヤモンドは電子放出特性を有する。

[0044] 本発明に係る電子放出源は、上述の多結晶ダイヤモンドを用いて作製されるので、優れた電子放出特性と耐久性とを兼ね備えたものとなる。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]本発明の1つの実施の形態における多結晶ダイヤモンドを基材上に作製した状態を示す斜視図である。

[図2]本発明の他の実施の形態における多結晶ダイヤモンドを基材上に作製した状態を示す斜視図である。

[図3]本発明の他の実施の形態における硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンド中の不純物分布の一例を示す図である。

[図4]本発明のさらに他の実施の形態における多結晶ダイヤモンドを基材上に作製した状態を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0046] 以下、本発明の実施の形態について図1を用いて説明する。

本実施の形態における異種元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、該多結晶ダイヤモンド本体を構成する炭素中に原子レベルで分散するように添加された異種元素を備える。ここで、「異種元素」とは、本願明細書では、ダイヤモンドに添加可能な元素であって、ダイヤモンドを構成する炭素以外の元素

であり、かつダイヤモンドに含まれる不可避不純物ではない元素をいう。異種元素としては、例えば窒素、水素、ⅠⅠⅠ族元素、Ⅴ族元素、シリコン、遷移金属等の金属、希土類等を挙げることができる。なお、異種元素を単独でダイヤモンドに添加してもよく、複数の異種元素を同時にダイヤモンドに添加してもよい。

[0047] 図1に示すように、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンド1は、基材2上に形成され、原子レベルで均一に分散した異種元素3を含む。なお、「原子レベルで分散する」とは、本願明細書では、たとえば、真空雰囲気中で、炭素と、異種元素とを、気相状態で混合させて固化して固体炭素を作製した場合に、該固体炭素中に異種元素が分散するレベルの分散状態をいう。すなわち、この状態は、孤立して析出している元素や、ダイヤモンド以外の化合物を形成していない状態である。

[0048] 該ナノ多結晶ダイヤモンド1は、基材上に形成された黒鉛（グラファイト）に熱処理を施すことで作製可能である。黒鉛は、一体の固体であり、結晶化部分を含む。図1の例では、多結晶ダイヤモンド1は、平板状の形状を有しているが、任意の形状、厚みとすることが考えられる。基材上に形成された黒鉛に熱処理を施してナノ多結晶ダイヤモンド1を作製した場合には、ナノ多結晶ダイヤモンド1と黒鉛は、基本的に同形状を有することとなる。

[0049] 上記異種元素は、黒鉛の形成段階で黒鉛中に添加することができる。具体的には、異種元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを1500℃以上の温度で熱分解して基材上に黒鉛を形成し、同時に黒鉛中に異種元素を添加することができる。このように、気相の状態で黒鉛形成用の原料ガス中に異種元素を混合して黒鉛中に異種元素を添加することで、黒鉛中に原子レベルで均一に異種元素を添加することができる。また、炭化水素ガスに対する異種元素を含むガスの添加量を適切に調整することで、所望の量の異種元素を、原子レベルで均一に異種元素を添加することができる。

[0050] 上記混合ガスの熱分解は真空チャンバ内で行うことができ、この際に真空チャンバ内の真空度を比較的高く設定することで、黒鉛中への不純物混入を

抑制することができる。しかし、実際には、黒鉛中には、意図しない不可避不純物が混入してしまう。この不可避不純物としては、窒素、水素、酸素、硼素、シリコン、遷移金属等であって、上記異種元素以外の元素を挙げることができる。

[0051] 本実施の形態の異種元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製するために使用する黒鉛では、各不可避不純物の量が0.01質量%以下程度である。つまり、黒鉛中の不可避不純物濃度が、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析での検出限界以下程度である。また、遷移金属については、黒鉛中の濃度が、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析やSIMS分析における検出限界以下程度である。

[0052] このように、黒鉛中の不純物量をSIMS分析やICP分析での検出限界レベルにまで低下させることで、該黒鉛を用いてダイヤモンドを作製した場合に、添加することを意図した異種元素以外の不純物量が極めて少ないダイヤモンドを作製することができる。なお、SIMS分析やICP分析での検出限界より若干多い不純物を含む黒鉛を用いた場合でも、従来と比較すると格段に優れた特性のダイヤモンドが得られる。

[0053] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、上記のように異種元素を原子レベルで均一に含み、不純物量も極めて少ない。該ナノ多結晶ダイヤモンドでは、炭素中で異種元素の原子が、クラスター状に凝集することがなく、ダイヤモンド全体にわたってほぼ均一に分散した状態となる。理想的には、異種元素の原子は、上記炭素中で、互いに孤立した状態で存在する。

[0054] 上記のように、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドが炭素中に原子レベルで分散する異種元素を備えるので、従来にないレベルで、異種元素が均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。また、ナノ多結晶ダイヤモンド中に異種元素を原子レベルで均一に分散させることができるので、ダイヤモンドに所望の特性・機能を効果的に付与することができる。例えば、適切な元素を添加することで、ダイヤモンドの耐磨耗性を効果的に高める

等のダイヤモンドの機械特性を改善することができ、ダイヤモンドに導電性を付与する等のダイヤモンドの電気特性を改善することもでき、またダイヤモンドを均一に着色する等してダイヤモンドの光学特性を改善することもできる。

[0055] 異種元素としては、例えば窒素を選択することができる。この場合には、窒素を原子レベルでダイヤモンド中に分散させることができる。つまり、ダイヤモンド中に窒素原子を孤立させて導入することができる。このとき、窒素原子は、炭素原子と置換した状態で炭素（ダイヤモンド本体）中に存在する。つまり、窒素原子は、炭素中に単純に混入された状態ではなく、窒素原子と炭素原子とが化学結合したような状態となる。

[0056] 通常、窒素を気体として気孔に含むグラファイトを20 GPa、2300℃という高温高压下でダイヤモンドに直接変換した場合、数百ppm程度の窒素が凝集した状態でダイヤモンドに混入し、ダイヤモンド中の孤立窒素は1ppm以下程度となる。この孤立窒素がダイヤモンドの着色のためには重要であり、孤立窒素を含むダイヤモンドは黄色からオレンジのような色を呈する。このダイヤモンドに電子線を照射して600℃以上で高温加熱を行うと、赤やピンク色といった着色が見られる。このことは、上記のような処理により、窒素と欠陥が結びついたNV（Nitrogen Vacancy）欠陥という550nm程度の光を吸収して638nm程度の発光を示す欠陥が生成したことを意味する。このNV欠陥は孤立した状態で、置換型原子として存在する窒素がないと生成されない。一方、凝集した状態でダイヤモンドに混入した窒素は、ダイヤモンドの着色には実質的に寄与しない。

[0057] 窒素を添加した本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドでは、窒素が原子レベルでダイヤモンド中に分散しているので、凝集した状態でダイヤモンド中に混入した窒素がほとんど存在しない。そのため、該ナノ多結晶ダイヤモンドに電子線を照射して600℃以上で高温加熱を行うと、赤色等にダイヤモンドを着色することができる。また、添加された窒素はダイヤモンドの結晶粒界に凝集することもなく、ダイヤモンド中に不純物も極めて少ないので

、ダイヤモンド結晶の異常成長をも効果的に抑制することができる。その結果、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ といった結晶粒径（結晶粒の最大長さ）の多結晶体でありながら、着色されたナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。

[0058] さらに、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドでは、上述した窒素のような異種元素がダイヤモンド本体中に原子レベルで分散するので、ダイヤモンド中での異種元素の濃度分布も生じ難くなる。このことから、ダイヤモンドの結晶粒の局所的な異常成長を効果的に抑制することができる。その結果、従来例と比較すると、ダイヤモンドの結晶粒の大きさをも揃えることができる。

[0059] ダイヤモンド中の異種元素の濃度は、任意に設定可能である。異種元素の濃度を高くすることも低くすることも可能である。いずれの場合も、原子レベルでダイヤモンド中に異種元素を分散させることができるので、ダイヤモンド中で異種元素の濃度分布が生じるのを効果的に抑制することができる。なお、異種元素の添加濃度は、多結晶ダイヤモンドの結晶粒径を $10 \sim 500 \text{ nm}$ 程度の範囲に保つために、合計で $10^{14} \sim 10^{22} / \text{cm}^3$ 程度の範囲が好ましい。

[0060] 次に、本実施の形態の異種元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの製造方法について説明する。

[0061] まず、真空チャンバ内で、 1500°C 以上 3000°C 以下程度の温度に基材を加熱する。加熱方法としては周知の手法を採用することができる。たとえば、基材を直接あるいは間接的に 1500°C 以上の温度に加熱可能なヒータを真空チャンバに設置することが考えられる。

[0062] 基材としては、 $1500^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 程度の温度に耐え得る材料であれば、いかなる金属、無機セラミック材料、炭素材料でも使用可能である。しかし、原材料となる黒鉛に不純物を混入させないという観点から、基材を炭素で作製することが好ましい。より好ましくは、基材を、不純物の極めて少ないダイヤモンドや黒鉛で構成することが考えられる。この場合、少なくとも上記基材の表面を、ダイヤモンドや黒鉛で構成すればよい。

- [0063] 次に、真空チャンバ内に、炭化水素ガスと、異種元素を含むガスとを導入する。このとき、真空チャンバ内の真空度は20～100 Torr程度にしておく。それにより、炭化水素ガスと異種元素を含むガスとを真空チャンバ内で混合することができ、加熱した基材上に、異種元素を原子レベルで取り込んだ黒鉛を形成することができる。また、化合物を異種元素源として導入した場合にも、不要な成分が残らない。なお、混合ガスの導入後に基材を加熱し、該基材上に異種元素を含む黒鉛を形成するようにしてもよい。
- [0064] 上記炭化水素ガスとしては、たとえばメタンガスを使用可能である。異種元素を含むガスとしては、異種元素の水素化物あるいは有機化合物のガスを採用することが好ましい。異種元素を水素化物とすることにより、高温中で容易に異種元素の水素化物を分解することができる。また、異種元素を有機化合物とすることにより、異種元素が炭素で囲まれたような状態、つまり異種元素同士が孤立した状態とすることができる。それにより、孤立した状態で異種元素を黒鉛中に取り込み易くなる。
- [0065] 異種元素として窒素を選択した場合には、たとえばメチルアミンまたはその類似物のガスを使用することができる。メタンガスとメチルアミンガスとをアルゴンガスでバブリングして混合ガスとする場合、 $10^{-7}\%$ ～100%までの比率で混合ガスを真空チャンバ内に導入することができる。
- [0066] 黒鉛の形成時には、炭化水素ガスと、異種元素を含むガスとを、基材の表面に向けて流すようにすることが好ましい。それにより、基材近傍で効率的に各ガスを混合することができ、異種元素を含有する黒鉛を効率的に基材上に生成することができる。炭化水素ガスや異種元素含有ガスは、基材の真上から基材に向けて供給してもよく、斜め方向あるいは水平方向から基材に向けて供給するようにしてもよい。真空チャンバ内に、炭化水素ガスや異種元素含有ガスを基材に導く案内部材を設置することも考えられる。
- [0067] 上記のようにして製造され、炭素以外の元素である異種元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛を、高圧プレス装置内で焼結することで、従来にないレベルで異種元素が均一に添加された異種元素添加ナノ

多結晶ダイヤモンドを作製することができる。つまり、黒鉛の焼結後に、ナノサイズの結晶粒を有するナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。例えば、多結晶ダイヤモンドの結晶粒径を、10～500nm程度とすることができる。

[0068] なお、黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、高圧力下で黒鉛に熱処理を施すことが好ましい。また、黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、基材上に形成された黒鉛に超高圧力装置内で熱処理を施してもよい。

[0069] 本実施の形態の方法では、通常はダイヤモンドに添加し難い元素も、急激な結晶の生成によって、ダイヤモンド結晶内に孤立させた状態で閉じ込めることができる。

[0070] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドの作製に使用可能な上記黒鉛は、例えば一部に結晶化部分を含む結晶状あるいは多結晶である。また、黒鉛の密度は、好ましくは、 0.8 g/cm^3 より大きい。それにより、黒鉛を焼結した際の体積変化を小さくすることができる。また、黒鉛を焼結した際の体積変化を小さくして歩留まりを向上させるという観点から、実験的には、黒鉛の密度を 1.4 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下程度とすることが更に好ましい。

[0071] 黒鉛の密度を上記の範囲とするのは、黒鉛の密度が 1.4 g/cm^3 よりも低い場合には、高温高圧プロセス時の体積変化が大きすぎて、温度制御がきかなくなることがあると考えられるからである。また、黒鉛の密度が 2.0 g/cm^3 より大きいと、ダイヤモンドに割れの発生する確率が2倍以上になってしまうことがあるからである。

[0072] 次に、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

[0073] 真空チャンバー内でメタンガスとメチルアミンを1：1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は20～30Torrとした。すると、基板上

に窒素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は 2.0 g/cm^3 であった。

- [0074] 上記黒鉛を、合成温度 2300°C 、 15 GPa でダイヤモンドに変換し、窒素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の大きさであった。この多結晶ダイヤモンドに電子線を照射し、 800°C の高温でアニールしたところ、赤色のナノ多結晶ダイヤモンドが得られた。

実施例 2

- [0075] 真空チャンバー内でメタンガスとトリメチルアミンを $1:1$ で混合し、 1900°C に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は $20 \sim 30 \text{ Torr}$ とした。すると、基板上に窒素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は 2.0 g/cm^3 であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の窒素濃度は 100 ppm であった。
- [0076] 上記黒鉛を、合成温度 2300°C 、 15 GPa でダイヤモンドに変換し、窒素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の大きさであった。この多結晶ダイヤモンドに電子線を照射し、 800°C の高温でアニールしたところ、うすい赤色のナノ多結晶ダイヤモンドが得られた。

実施例 3

- [0077] 真空チャンバー内でメタンガスとメチルアミンを $1:1$ で混合し、 1900°C に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は 100 Torr とした。すると、基板上に窒素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は 2.0 g/cm^3 であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の窒素濃度は 100 ppm であった。
- [0078] 上記黒鉛を、合成温度 2300°C 、 15 GPa でダイヤモンドに変換し、窒素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の大きさであった。この多結晶ダイヤモ

ンドに電子線を照射し、800℃の高温でアニールしたところ、赤色のナノ多結晶ダイヤモンドが得られた。

実施例 4

[0079] 真空チャンバー内でメタンガスとトリメチルアミンを1：1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は100 Torrとした。すると、基板上に窒素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は 2.0 g/cm^3 であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の窒素濃度は150 ppmであった。

[0080] 上記黒鉛を、合成温度2300℃、15 GPaでダイヤモンドに変換し、窒素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々10～200 nmの大きさであった。この多結晶ダイヤモンドに電子線を照射し、800℃の高温でアニールしたところ、うすい赤色のナノ多結晶ダイヤモンドが得られた。

[0081] <比較例 1>

市販の黒鉛を窒素雰囲気下で封入し、15 GPa、2300℃の高温高压条件下で直接的に黒鉛からナノ多結晶ダイヤモンドに合成したところ、該多結晶ダイヤモンド中の窒素濃度は100 ppmであった。ところが、この多結晶ダイヤモンドに電子線を照射して800℃でアニールしても、ダイヤモンドは赤色にはならなかった。これは、ダイヤモンド中の孤立窒素が1 ppm以下程度と極めて微量であったことを意味している。

[0082] 以上の実施例では、真空チャンバー内の真空度を20～100 Torrとし、該真空チャンバー内で、炭化水素ガスと、窒素を含むガスとを混合し、1900℃程度の温度に加熱した基材上に供給することで、該基材上に、固相で、かさ密度が 2.0 g/cm^3 程度である、原子レベルで窒素が分散された黒鉛を作製できることを確認できた。また、当該黒鉛を、合成温度2300℃、15 GPaでダイヤモンドに変換することで、原子レベルで窒素が分散され、結晶粒径（結晶粒の最大長さ）が各々10～200 nm程度の大き

さのナノ多結晶ダイヤモンドを作製できることも確認できた。しかし、上記以外の範囲の条件であっても、特許請求の範囲に記載の範囲であれば、優れた特性を有するナノ多結晶ダイヤモンドを作製できるものと考えられる。

[0083] 以下、本発明の他のタイプの実施の形態について図2～図3を用いて説明する。

本実施の形態におけるⅢ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、該多結晶ダイヤモンド本体を構成する炭素中に原子レベルで分散するように添加されたⅢ族元素を備える。また、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、バインダーを使わない、ナノサイズの結晶粒径を持つ多結晶ダイヤモンドである。

[0084] Ⅲ族元素は、炭素に対して電子が一個少ない結合を取り得る元素であり、ダイヤモンドにおいてアクセプターとなる元素である。Ⅲ族元素としては、たとえば、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等を挙げることができる。これらの元素から選ばれる一つ以上の元素を使用可能であるが、同様の機能を有する他の元素を使用してもよい。Ⅲ族元素の中では、硼素が好適であるが、硼素と他の元素と組合せた混合元素を使用することも可能である。

[0085] 図2に示すように、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンド1は、基材2上に形成され、原子レベルで均一に分散したⅢ族元素3aを含む。なお、「Ⅲ族元素が原子レベルで分散する」とは、本願明細書では、たとえば、真空雰囲気中で、炭素と、Ⅲ族元素とを、気相状態で混合させて固化して固体炭素を作製した場合に、該固体炭素中にⅢ族元素が分散するレベルの分散状態をいう。

[0086] 該ナノ多結晶ダイヤモンド1は、基材上に形成された黒鉛（グラファイト）に高温高圧下で熱処理を施すことで作製可能である。黒鉛は、一体の固体であり、結晶化部分を含む。図2の例では、ナノ多結晶ダイヤモンド1は、平板状の形状を有しているが、任意の形状、厚みとすることが考えられる。基材上に形成された黒鉛に熱処理を施してナノ多結晶ダイヤモンド1を作製

した場合には、ナノ多結晶ダイヤモンド１と黒鉛は、基本的に同形状を有することとなる。

[0087] 上記ⅠⅠⅠ族元素は、黒鉛の形成段階で黒鉛中に添加することができる。具体的には、ⅠⅠⅠ族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを１５０℃以上の温度で熱分解して基材上に黒鉛を形成し、同時に黒鉛中にⅠⅠⅠ族元素を添加することができる。

[0088] 上記ⅠⅠⅠ族元素を含むガスとしては、たとえばⅠⅠⅠ族元素の水素化物からなる第１のガス、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリメチルボレートから選ばれる一つ以上のガスからなる有機金属系の第２のガス、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムハイドライド、トリイソブチルアルミニウムから選ばれる一つ以上のガスからなる有機金属系の第３のガス、トリメチルガリウム、トリエチルガリウムから選ばれる一つ以上のガスからなる有機金属系の第４のガス、トリメチルインジウム、トリエチルインジウムから選ばれる一つ以上のガスからなる有機金属系の第５のガス、トリメチルタリウム、トリエチルタリウムから選ばれる一つ以上のガスからなる有機金属系の第６のガスのいずれかを使用可能である。上記ガスの２つ以上を適宜混合することも考えられる。

[0089] 上記のように、気相の状態黒鉛形成用の原料ガス中にⅠⅠⅠ族元素を混合して黒鉛中にⅠⅠⅠ族元素を添加することで、黒鉛中に原子レベルで均一にⅠⅠⅠ族元素を添加することができる。また、炭化水素ガスに対するⅠⅠⅠ族元素を含むガスの添加量を適切に調整することで、所望の量のⅠⅠⅠ族元素を黒鉛に添加することができる。

[0090] 上記混合ガスの熱分解は真空チャンバ内で行うことができ、この際に真空チャンバ内の真空度を比較的高く設定することで、黒鉛中への不純物混入を抑制することができる。しかし、実際には、黒鉛中には、意図しない不可避不純物が混入してしまう。この不可避不純物としては、窒素、水素、酸素、シリコン、遷移金属等であって、添加することを意図した上記ⅠⅠⅠ族元素以外の元素を挙げることができる。

[0091] 本実施の形態のⅢ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製するために使用する黒鉛では、各不可避不純物の量が0.01質量%以下程度である。つまり、黒鉛中の不可避不純物濃度が、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析での検出限界以下程度である。また、遷移金属については、黒鉛中の濃度が、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析やSIMS分析における検出限界以下程度である。

[0092] このように、黒鉛中の不純物量をSIMS分析やICP分析での検出限界レベルにまで低下させることで、該黒鉛を用いてダイヤモンドを作製した場合に、添加することを意図したⅢ族元素以外の不純物量が極めて少ない多結晶ダイヤモンドを作製することができる。なお、SIMS分析やICP分析での検出限界より若干多い不純物を含む黒鉛を用いた場合でも、従来と比較すると格段に優れた特性の多結晶ダイヤモンドが得られる。

図3に、本実施の形態におけるナノ多結晶ダイヤモンド中の硼素および不純物分布の一例を示す。なお、図3に示される硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、上述のⅢ族元素である硼素を含有した黒鉛を、 10^{-2} Paの真空雰囲気中で、2000℃で熱処理して得られたものである。また、硼素濃度や不純物濃度はSIMS分析にて測定した。

図3に示されるように、ダイヤモンド中の硼素濃度および各不純物の濃度の深さ方向のばらつきが小さくなっているのがわかる。また、本実施の形態におけるナノ多結晶ダイヤモンド中の不純物量が極めて低い値となっていることがわかる。

[0093] 下記の表1に、硼素源としての B_4C と、従来の手法で作製した黒鉛とを混合し、 10^{-2} Paの真空雰囲気中で、2000℃で熱処理することで、黒鉛に硼素を固溶して得られた硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドと、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドについて、 B_4C の混入率を比較した結果を示す。

[0094]

[表1]

硼素濃度 (仕込み量)	B ₄ C混入率	
	混合硼素ドーブ	本発明例
0.05%	0.01%	<0.01%
0.10%	0.02%	<0.01%
0.25%	0.05%	<0.01%
0.50%	0.10%	<0.01%
1.00%	0.20%	<0.01%
5.00%	1.00%	<0.01%

[0095] 表1に示すように、黒鉛に硼素を固溶して得られた硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドでは、添加する硼素濃度が増大するにつれて B_4C の混入率が高くなるのに対し、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドでは、添加する硼素濃度が増大しても、 B_4C の混入率は0.01質量%未満と極めて低くなっているのがわかる。

[0096] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、上記のようにⅢ族元素を原子レベルで均一に含む一方で、不純物量は極めて少ない。このナノ多結晶ダイヤモンドでは、炭素中でⅢ族元素の原子が、クラスター状に凝集することがなく、ダイヤモンド全体にわたってほぼ均一に分散した状態となる。理想的には、Ⅲ族元素の原子は、上記炭素中で、互いに孤立した状態で存在する。Ⅲ族元素の原子は、炭素原子と置換した状態で炭素（ダイヤモンド本体）中に存在し、炭素中に単純に混入された状態ではなく、Ⅲ族元素の原子と炭素原子とが化学的に結合したような状態となる。

[0097] 上記のように、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドが炭素中に原子レベルで分散するⅢ族元素を備えるので、従来にないレベルで、Ⅲ族元素が均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。また、ナノ多結晶ダイヤモンド中にⅢ族元素を原子レベルで均一に分散させることができるので、ダイヤモンド全体にわたって所望のp型導電性を付与することができる。

[0098] Ⅲ族元素を添加した本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドでは、Ⅲ族元素が原子レベルでダイヤモンド中に分散しているので、上述のように凝集した状態でダイヤモンド中に混入したⅢ族元素がほとんど存在しない。また、添加されたⅢ族元素はダイヤモンドの結晶粒界に凝集することもなく、ダイヤモンド中に不純物も極めて少ないので、ダイヤモンド結晶の異常成長をも効果的に抑制することができる。その結果、10～500nmといったナノサイズの結晶粒径（結晶粒の最大長さ）を有し、かつp型導電性を有するナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。

[0099] さらに、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドでは、ダイヤモンド中で

のⅢ族元素の濃度分布も生じ難くなる。このことから、ダイヤモンドの結晶粒の局所的な異常成長を効果的に抑制することができる。その結果、従来例と比較すると、ダイヤモンドの結晶粒の大きさをも揃えることができる。

[0100] ダイヤモンド中のⅢ族元素の濃度は、任意に設定可能である。ダイヤモンド中のⅢ族元素の濃度を高くすることも低くすることも可能である。いずれの場合も、ダイヤモンド中にⅢ族元素を均一に分散させることができるので、ダイヤモンド中でⅢ族元素の濃度分布が生じるのを効果的に抑制することができる。それにより、ダイヤモンドの局所的な導電性のばらつきの発生をも効果的に抑制することができる。

[0101] なお、Ⅲ族元素の添加濃度は、ダイヤモンドにp型導電性を付与するためには、 $10^{14} \sim 10^{22} / \text{cm}^3$ 程度の範囲が好ましい。ダイヤモンドに金属的な良好な導電性を付与するためには、Ⅲ族元素の添加濃度は、 $10^{19} / \text{cm}^3$ 程度以上であることが好ましく、ダイヤモンドに半導体性を付与するには、Ⅲ族元素の添加濃度は、 $10^{14} \sim 10^{19} / \text{cm}^3$ 未満程度が好ましい。

[0102] 上記のようにⅢ族元素を添加することで、ノンドープナノ多結晶ダイヤモンドに比べて硬度が低下することが懸念されたが、硬度は同等であった。つまり、本実施の形態のⅢ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、ノンドープナノ多結晶ダイヤモンドと同等の硬度を有し、かつp型導電性を備えることとなる。

[0103] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、例えば切削工具を作製したところ、導電性を持ちながらもノンドープナノ多結晶ダイヤモンドと同等以上の切削性能、寿命（耐摩耗特性）を持つことが分かった。さらに、絶縁材料を切削した場合も、ナノ多結晶ダイヤモンドが導電性を有することから、静電気による削りかすの付着が抑制されるという利点もあった。なお、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドの用途については、後に詳述する。

[0104] 次に、本実施の形態のⅢ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの製造方

法について説明する。

[0105] まず、真空チャンバ内で、 1500°C 以上 3000°C 以下程度の温度に基材を加熱する。加熱方法としては周知の手法を採用することができる。たとえば、基材を直接あるいは間接的に 1500°C 以上の温度に加熱可能なヒータを真空チャンバに設置することが考えられる。

[0106] 基材としては、 1500°C ～ 3000°C 程度の温度に耐え得る材料であれば、いかなる金属、無機セラミック材料、炭素材料でも使用可能である。しかし、原材料となる黒鉛に不純物を混入させないという観点から、基材を炭素で作製することが好ましい。より好ましくは、基材を、不純物の極めて少ないダイヤモンドや黒鉛で構成することが考えられる。この場合、少なくとも上記基材の表面を、ダイヤモンドや黒鉛で構成すればよい。

[0107] 次に、真空チャンバ内に、炭化水素ガスと、Ⅲ族元素を含むガスとを導入する。このとき、真空チャンバ内の真空度は $20\sim 100\text{ Torr}$ 程度にしておく。それにより、炭化水素ガスとⅢ族元素を含むガスとを真空チャンバ内で混合することができる。この混合ガスを 1500°C 以上の温度で熱分解することにより、基材上に、Ⅲ族元素を原子レベルで取り込んだ黒鉛を形成することができる。なお、混合ガスの導入後に基材を加熱し、該基材上にⅢ族元素を含む黒鉛を形成するようにしてもよい。

[0108] 上記炭化水素ガスとしては、たとえばメタンガスを使用可能である。Ⅲ族元素を含むガスとしては、上述の各種ガスを使用することができる。炭化水素ガスとⅢ族元素を含むガスとの混合ガスは、例えば $10^{-7}\%$ ～ 100% までの比率で真空チャンバ内に導入することができる。

[0109] 黒鉛の形成時には、炭化水素ガスと、Ⅲ族元素を含むガスとを、基材の表面に向けて流すようにすることが好ましい。それにより、基材近傍で効率的に各ガスを混合することができ、Ⅲ族元素を含有する黒鉛を効率的に基材上に生成することができる。炭化水素ガスやⅢ族元素含有ガスは、基材の真上から基材に向けて供給してもよく、斜め方向あるいは水平方向から基材に向けて供給するようにしてもよい。真空チャンバ内に、炭化水素

ガスやⅢ族元素含有ガスを基材に導く案内部材を設置することも考えられる。

[0110] 上記のようにして製造され、Ⅲ族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛を、高圧プレス装置等を用いて、高温高圧下で焼結することで、従来にないレベルでⅢ族元素が均一に添加されたⅢ族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製することができる。

[0111] なお、黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、高圧下で黒鉛に熱処理を施すことが好ましい。また、黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、基材上に形成された黒鉛に8 GPa以上、1500℃以上の高温高圧下で熱処理を施してもよい。

[0112] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドの作製に使用可能な上記黒鉛は、例えば一部に結晶化部分を含む結晶状あるいは多結晶である。また、黒鉛の密度は、好ましくは、 0.8 g/cm^3 より大きい。それにより、黒鉛を焼結した際の体積変化を小さくすることができる。また、黒鉛を焼結した際の体積変化を小さくして歩留まりを向上させるという観点から、実験的には、黒鉛の密度を 1.4 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下程度とすることが更に好ましい。

[0113] 黒鉛の密度を上記の範囲とするのは、黒鉛の密度が 1.4 g/cm^3 よりも低い場合には、高温高圧プロセス時の体積変化が大きすぎて、温度制御がきかなくなることがあると考えられるからである。また、黒鉛の密度が 2.0 g/cm^3 より大きいと、ダイヤモンドに割れの発生する確率が2倍以上になってしまうことがあるからである。

[0114] 次に、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドの適用例について説明する。

硼素のようなアクセプターが添加されたp型ダイヤモンドでは、4価の炭素の一部を3価の原子が占めることになる。この場合、共有結合電子が、系として、1個不足した状態になるが、外部から電子を得て、ダイヤモンド構造を保つことができる。

- [0115] 他方、n型ダイヤモンドの場合には、ドナーが活性化して電子を放出すると、その電子は、導伝帯すなわち、反結合性の軌道のバンド化によって作られるエネルギー状態を占めることとなる。そのため、ダイヤモンド結合が弱くなる傾向にあると考えられる。
- [0116] それに対し、アクセプターの場合には、電子を1個受け取った分だけ、非結合の共有結合を完全に満たすため、ダイヤモンドの結合性が高くなると考えられる。すなわち、アクセプターをダイヤモンドに添加することで、ダイヤモンドの耐熱特性や耐摩耗性の向上が期待できる。
- [0117] 例えば本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドでは、ダイヤモンド中に硼素を原子レベルで分散させることができるので、異種元素である硼素を多量にダイヤモンドに添加しても、ダイヤモンドの機械的特性は全く損なわれない。そのため、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、ノンドープでバインダー（結合材）レスのナノ多結晶ダイヤモンドと同等の高いヌープ硬度を有する。このようなナノ多結晶ダイヤモンドは、様々な機械加工に使用される工具に有用である。
- [0118] 本願発明者等が、本実施の形態の手法で作製され、それぞれ硼素を0.1質量%、0.3質量%、0.6質量%含む硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを用いて切削工具を作製し、実際にアルミニウム材の切削を行ったところ、30km切削時でも、逃げ面の磨耗量は3 μ m以下と小さかった。それに対し、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いて切削工具を作製し、同様の試験を行ったところ、逃げ面の磨耗量は、上記の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの場合の2倍以上となった。
- [0119] また、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドと、従来の手法で硼素を添加した多結晶ダイヤモンドと、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドと、単結晶ダイヤモンドとを準備し、#1500の砥石を用い、250rpmで30分、2.5kgの荷重を加えて研磨したところ、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの磨耗量が0.01~0.02 μ m/分と極めて小さいことを確認できた。なお、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンド

ドを含む他のダイヤモンドの磨耗量は、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの磨耗量の5倍以上もあった。

[0120] 以上のことから、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを用いて工具を作製することで、優れた耐磨耗性が得られることを確認できた。

[0121] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、導電性を有するので、放電加工にも適用することができる。より詳しくは、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、凹状曲面などの複雑な三次元形状を作製するための工具に適用可能である。

[0122] 例えば多結晶ダイヤモンド中へ硼素を添加する場合、放電加工への適用が可能な良導体とするためには、ダイヤモンドへの硼素の添加濃度は、 $10^{20} \sim 10^{22} / \text{cm}^3$ 程度の範囲内であることが好ましい。ここで、硼素の添加濃度を $10^{22} / \text{cm}^3$ よりも高めると、ダイヤモンド中での硼素の均質分散が困難となり、多結晶ダイヤモンドの機械的特性を損なうことが懸念される。よって、上記のようにダイヤモンドへの硼素の添加濃度は $10^{22} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0123] 本願発明者等は、本実施の形態の手法でナノ多結晶ダイヤモンドに硼素を添加することで、異種元素が添加されていないノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドよりも、有酸素雰囲気中での耐熱性（耐酸化性）を向上させることができることをも見出した。

[0124] 本願発明者等が、本実施の形態の手法で、それぞれ硼素を0.1質量%、0.3質量%、0.6質量%含む硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製し、比較例としてノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを準備し、 $500^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間の熱処理を施した後の各ダイヤモンドの残存量を測定したところ、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの残存量は、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドの残存量の4倍以上もあった。つまり、本実施の形態の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドが、有酸素雰囲気中で優れた耐熱性（耐酸化性）を有することを確認することができた。

[0125] 多結晶ダイヤモンドを切削工具に使用した場合、切削中に切削液やミスト

により工具刃先を冷却しても、切削点での被削材との摺動により、工具刃先の温度は1000℃近くにまで達する。そのため、多結晶ダイヤモンドを切削工具に使用する場合には、耐酸化性に優れることも要求される。

[0126] 本実施の形態に係る硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの場合、有酸素雰囲気中で高温に晒されると、該ナノ多結晶ダイヤモンドの表面に硼素の酸化物被膜が形成される。このため、本実施の形態に係る硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、通常が多結晶ダイヤモンドよりも優れた耐酸化性を有することとなる。したがって、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、切削工具にも有用であり、該ナノ多結晶ダイヤモンドを使用することにより、複雑形状の加工も行える。また、工具寿命をも長くすることができ、高い形状精度を維持した加工が可能な切削工具を提供することができる。

[0127] さらに、上記の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドでは、ダイヤモンド中に硼素が原子レベルで分散しているため、有酸素雰囲気下で高温に晒されるダイヤモンドの表面全体にわたってほぼ均一に硼素の酸化被膜を形成することができる。このため、耐酸化性が極めて高くなり、上述の効果が顕著となる。

[0128] 絶縁性のナノ多結晶ダイヤモンドを工具に使用する場合には、ダイヤモンドの加工方法に制限がある。より詳しくは、工具として使用可能なレベルに刃先を精密に仕上げる方法として、ほぼ機械研磨に頼るしかない。そのため、絶縁性のナノ多結晶ダイヤモンドは、平面的な形状の工具にしか適用できない。具体的には、単結晶ダイヤモンドでも製造されている平面のみで構成される矩形バイトやV字形状のバイト、平面と1つの曲面で構成されるRバイト等に工具形状が限定される。回転工具としても、平面的なRバイト円弧の一部を切り取った刃先形状のボールエンドミルや、四角錐の四コーナーを切れ刃としたドリルなど、平面構成された単純形状に限定される。

[0129] それに対し、本実施の形態の導電性ナノ多結晶ダイヤモンドの場合、耐酸化性に優れているので、様々な刃先の研磨方法を採用することができる。そのため、絶縁性のナノ多結晶ダイヤモンドの場合よりも複雑な形状の切削工

具や回転工具に適用することが可能となる。

[0130] 他方、光学素子の大面積化により、金型の大型化が進んでおり、大面積金型の連続切削が可能な耐摩耗性の高い工具に対する要望も高まっている。本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、耐摩耗性にも極めて優れているので、このような工具にも適用可能である。

[0131] また、従来、ウォータージェット用オリフィスの材質として単結晶ダイヤモンドが用いられている。しかし、単結晶ダイヤモンドでは、その結晶方位に依存して摩耗量が異なる（偏摩耗）ので、使用時間の経過にともない目的の切断幅が得られなくなるという問題がある。

[0132] 例えば単結晶ダイヤモンドの（１１１）面と（１００）面とでは、摩耗量は大幅に異なるが、単結晶ダイヤモンド製のオリフィスは、そのオリフィス孔内面の周方向に様々な結晶方位の面を有している。そのため、使用開始当初はオリフィス孔内面が円筒形状であっても、オリフィスの使用に伴い短時間で摩耗しやすい面の摩耗が進行し、円筒形状が崩れ、オリフィス孔の内面形状が円筒形状から六角形などの多角形に広がってしまう。その結果、上述のように目的の切断幅が得られなくなるという問題が生じる。

[0133] 上記の偏摩耗の対策として、焼結ダイヤモンドを用いることが考えられる。焼結ダイヤモンドは、ダイヤモンド粒子をコバルト等の金属バインダーを用いて焼結して作製され、ダイヤモンド粒子間には金属バインダーが存在している。しかし、金属バインダー部分がダイヤモンド粒子よりも軟らかいため、やはり短時間で摩耗が進行する。バインダーが減少すればダイヤモンド粒子の脱落も起こり、オリフィス孔が広がり、長期間安定した切断幅が得られないという問題がある。特に、切断効率の向上を目的としたウォータージェットの場合、水に硬質粒子（アルミナ等）を添加した溶液を高圧で噴射するため、ダイヤモンド粒子よりも軟らかい金属バインダー部分は短時間で摩耗が進行し、長期間安定した切断幅が得られないという問題がある。

[0134] また、金属バインダーを含まない多結晶ダイヤモンドとして、ＣＶＤ（化学気相蒸着）法で金属製オリフィス孔の内面にダイヤモンド薄膜をコーティ

ングする方法がある。しかし、薄膜であることや、ダイヤモンド粒子間の結合力が小さい等の理由で、摩耗が進行し易く、寿命が短いという問題がある。

[0135] それに対し、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、多結晶であり、耐摩耗性にも極めて優れているため、上述のような偏摩耗を効果的に抑制することができる。また、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、バインダーを含まないので、バインダー部分での磨耗の進行をも回避することができる。したがって、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、ウォータージェット用オリフィスにも有用である。

[0136] 上記以外のダイヤモンド素材の適用例として、伸線ダイスの材質として単結晶ダイヤモンドを用いる例を挙げることができる。

[0137] しかし、単結晶ダイヤモンドには、上述のような偏摩耗の問題が生じることから、単結晶ダイヤモンドを使用した伸線ダイスでは、使用時間の経過にともない目的の線径及び真円度が得られなくなるという問題がある。

[0138] 単結晶ダイヤモンド製の伸線ダイスの場合も、ウォータージェット用オリフィスの場合と同様に、ダイス孔内面は周方向に様々な結晶方位の面を有する。そのため、使用開始当初はダイス孔内面の形状が円形であっても、摩耗しやすい面の摩耗が短時間で進行し、ダイス孔内面の形状は、円形から、六角形などの多角形の形状に広がってしまう。その結果、目的の線径及び真円度が得られなくなるという問題がある。

[0139] 上記の偏摩耗の対策として、焼結ダイヤモンドを用いることも考えられるが、ウォータージェット用オリフィスの場合と同様に、ダイス孔が拡がり長期間安定した線径及び真円度が得られないという問題がある。

[0140] そこで、酸を使ってバインダーを除去して使用することが考えられるが、ダイヤモンド粒子同士の結合力が低い場合ダイヤモンド粒が脱落し、やはり目的の線径及び真円度が得られなくなるという問題がある。

[0141] バインダーを含まない多結晶ダイヤモンドである、CVD法による多結晶ダイヤモンドを使用することも考えられるが、やはりダイヤモンド粒子間の

結合力が小さいので摩耗が進行し易く、寿命が短いという問題がある。同様に、高純度グラファイトを出発物質として、8 GPa以上、2200℃以上の超高压高温下における間接加熱による直接変換焼結により得られた、バインダーを含まない多結晶ダイヤモンドを用いることも考えられるが、この場合には、耐酸化性が悪いため、摩耗が進行し易く、寿命が短いという問題がある。

[0142] さらに、孔形状が円形以外の四角形等の多角形の伸線ダイスを製作する場合、単結晶ダイヤモンドはレーザーで加工されるため、高精度な加工は困難であった。金属バインダーを含むダイヤモンドは導電性があり放電加工が可能であるが、ダイヤモンドの粒径が大きいために、同様に高精度な加工は困難であった。

[0143] それに対し、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、偏摩耗を効果的に抑制することができ、バインダーを含まないのでバインダー部分での磨耗の進行をも回避することができる。また、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド粒子同士の大き結合力を備え、導電性をも有し、かつ耐酸化性にも優れているので、伸線ダイスにも有用である。

[0144] 同様に、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、スクライブツール、スクライブホイール、ドレッサー等の工具にも有用である。

[0145] 次に、本発明の他のタイプの実施例について説明する。

実施例 5

[0146] 真空チャンバー内でメタンガスとトリメチル硼素を1：1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は20～30 Torrとした。すると、基板上に硼素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は2.0 g/cm³であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の硼素濃度は0.06質量%であった。

[0147] 上記黒鉛を、合成温度2200℃、15 GPaでダイヤモンドに変換し、硼素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの

結晶粒径（結晶粒の最大長さ）は、各々10～100 nmの大きさであった。X線パターンから、 B_4C の析出は見られなかった。このナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は120 GPaであった。該ナノ多結晶ダイヤモンドから3 mm×1 mmの大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、100 Ωであった。

実施例 6

[0148] 真空チャンバー内でメタンガスとホウ酸トリメチルを1：1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は20～30 Torrとした。すると、基板上に硼素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は2.0 g/cm³であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の硼素濃度は0.5質量%であった。

[0149] 上記黒鉛を、合成温度2200℃、15 GPaでダイヤモンドに変換し、硼素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々10～100 nmの大きさであった。X線パターンから、 B_4C の析出は見られなかった。このナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は120 GPaであった。該ナノ多結晶ダイヤモンドから3 mm×1 mmの大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、10 Ωであった。

実施例 7

[0150] 真空チャンバー内でメタンガスとホウ酸トリメチルを1：1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は20～30 Torrとした。すると、基板上に硼素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は2.0 g/cm³であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の硼素濃度は0.5質量%であった。

[0151] 上記黒鉛を、合成温度2200℃、8 GPaでダイヤモンドに変換し、硼素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結

晶粒径は、各々10～100 nmの大きさであった。X線パターンから、 B_4C の析出は見られなかった。このナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は120 GPaであった。該ナノ多結晶ダイヤモンドから3 mm×1 mmの大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、10 Ωであった。

実施例 8

[0152] 真空チャンバー内でメタンガスとホウ酸トリメチルを1：1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は20～30 Torrとした。すると、基板上に硼素を含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は2.0 g/cm³であった。ICP元素分析によると、黒鉛中の硼素濃度は0.5質量%であった。

[0153] 上記黒鉛を、合成温度1800℃、15 GPaでダイヤモンドに変換し、硼素が添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々10～100 nmの大きさであった。X線パターンから、 B_4C の析出は見られなかった。このナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は120 GPaであった。該ナノ多結晶ダイヤモンドから3 mm×1 mmの大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、10 Ωであった。

[0154] <比較例 2>

粒径2 μm以下の純黒鉛と B_4C とを混合し、該混合物を2000℃で焼成して炭素中に硼素を固溶させた。黒鉛中の硼素濃度は0.5質量%であった。この黒鉛を、合成温度2200℃、15 GPaで直接多結晶ダイヤモンドに変換した。ところが、該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々1 μm～100 μmの大きさであり、結晶粒サイズのばらつきは大きかった。この多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は75 GPaであった。また、該多結晶ダイヤモンドから3 mm×1 mmの大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、10 Ωであった。

[0155] <比較例 3>

粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の純黒鉛を、硼素を含む溶液に 12 時間浸漬した後に取り出し、該黒鉛に 2000°C で加熱処理を施した。熱処理後の黒鉛中の硼素濃度は 0.003 質量%であった。液をアルカリ性にしても、酸性にしても、有機溶媒にしても、硼素が黒鉛中に取り込まれることはほとんど無かった。

[0156] <比較例 4>

かさ密度 $0.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ の黒鉛を用いた場合、体積変化が大きいため、合成途中に異常が生じて装置を停止せざるを得ない状況が発生する頻度が 2 倍以上であった。

[0157] <比較例 5>

ドーピングをしていない、高純度のグラファイトを原料に 8GPa の高圧、 2000°C の高温下で保持したところ、グラファイトはダイヤモンドに変換しなかった。

実施例 9

[0158] 上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンド、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、先端が 4 ポイント (4 角形の平面状) のスクライブツールをそれぞれ製作した。作製されたそれぞれのスクライブツールを用いて、サファイヤ基板に負荷 $20\ \text{g}$ で長さ $50\ \text{mm}$ のスクライブ溝を 200 本形成した。その後、それぞれのスクライブツールの先端部分の多結晶ダイヤモンドの摩耗量を電子顕微鏡により観察したところ、単結晶ダイヤモンド製のスクライブツールに比べて、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドの摩耗量が 0.2 倍以下に少なくなった。

[0159] 一方、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、本実施例の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドに比較して耐熱酸化特性に劣るため、高温になるスクライブツール先端の摩耗量が本実施例の 3 倍となった。このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドをスクライブツールに使用することで、ナノ多結晶ダイヤモンドがほとんど摩耗せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な寿命を呈することを

確認できた。

実施例 10

[0160] 上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンド、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、先端がシングルポイント(円錐状)のドレッサーを製作した。作製されたそれぞれのドレッサーを、WA(ホフイットアルミナ)砥石を用いて、湿式で、砥石周速が30m/sec、切り込み量が0.05mmの条件で、磨耗させた。その後、ドレッサーの磨耗量を、高さゲージ計により測定したところ、単結晶ダイヤモンド製のドレッサーに比べて、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドの磨耗量が0.3倍以下に少なくなった。

[0161] 一方、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、本実施例の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドに比較して耐熱酸化特性に劣るため、高温になるドレッサー先端の磨耗量が本実施例の4倍となった。このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドをドレッサーに使用することで、ナノ多結晶ダイヤモンドがほとんど磨耗せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な寿命を呈することを確認できた。

実施例 11

[0162] 上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンド、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、直径φ1mm、刃長3mmのドリル(回転工具)を作製した。作製されたそれぞれのドリルを用いて、回転数4000回転数/分、送り2μm/回転の条件で、厚さ1.0mmの超硬合金(WC-Co)製の板に孔をあけた。ドリルが磨耗または破損するまでにあけることができた孔の数は、単結晶ダイヤモンド製のドリルに比べて、5倍以上多くなった。

[0163] 一方、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、本実施例の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドに比較して耐熱酸化特性に劣るため、高温になるドリル先端の磨耗量が本実施例の4倍となった。このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドをドリルに使用することで、ナノ多結晶ダイヤモンドがほとんど磨耗せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な寿命を呈することを確認できた。

実施例 12

- [0164] 伸線ダイスに用いるナノ多結晶ダイヤモンドとして、添加元素が硼素で、その濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、結晶粒径が 100 nm の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを用いた。このナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、孔径が $\phi 30 \mu\text{m}$ の伸線ダイスを作製した。
- [0165] 上記伸線ダイスを用いてダイス寿命を評価した。具体的には、孔径 $\phi 30 \mu\text{m}$ のダイスが $\phi 32 \mu\text{m}$ に広がるまでの線引時間を測定したところ、線引時間は、単結晶ダイヤモンドを用いた場合の5倍、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いた場合の2倍であることが分かった。
- [0166] 一方、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、本実施例の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドに比較して耐熱酸化特性に劣るため、高温になる線引摩擦面の摩耗量が本実施例の5倍となった。
- [0167] このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドを伸線ダイスに使用することで、ナノ多結晶ダイヤモンドがほとんど摩耗せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な寿命を呈することを確認できた。

実施例 13

- [0168] アブレッシブウォータージェット用オリフィスに用いるナノ多結晶ダイヤモンドとして、添加元素が硼素で、その濃度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、結晶粒径が 200 nm の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを用いた。このナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、短辺 $150 \mu\text{m}$ 、長辺 $300 \mu\text{m}$ の長方形である多角形ウォータージェット用オリフィスを作製した。
- [0169] 上記ウォータージェット用オリフィスを用いて切断性を評価した。具体的には、ウォータージェット用オリフィスの長辺が $400 \mu\text{m}$ に広がるまでの切断時間を測定したところ、切断時間は、金属バインダーであるCoを含み、ダイヤモンド粒径が $5 \mu\text{m}$ の多結晶ダイヤモンドと比べると20倍であることが分かった。
- [0170] 一方、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、本実施例の硼素添加ナノ

多結晶ダイヤモンドに比較して耐熱酸化特性に劣るため、高温になるアブレッシブ粒子（硬質粒子）と接触する孔のダイヤ表面の摩耗量が本実施例の3.5倍となった。このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドをノズルに使用することで、ナノ多結晶ダイヤモンドがほとんど摩耗せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な寿命を呈することを確認できた。

実施例 14

- [0171] 実施例6と同様の手法で、基板上に黒鉛を堆積させた。ICP元素分析によると、ホウ素濃度は0.5質量%であった。これは、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の硼素濃度に相当する。この黒鉛を利用し、実施例6と同様の手法で、黒鉛から直接ナノ多結晶ダイヤモンドを得た。このナノ多結晶ダイヤモンドから3mm×1mmのサイズの基板を切り出し、電気抵抗を測定したところ、電気抵抗値は10Ωであった。
- [0172] 上記の導電性ナノ多結晶ダイヤモンドを、切削工具本体に、活性ロウ材を用いて、不活性雰囲気中で接合した。多結晶ダイヤモンドの面を研磨した後、放電加工により逃げ面を切断加工して、Rバイトを作製した。比較のために、従来のC o バインダーを含む焼結ダイヤモンドを用いた工具（比較例A）を同様に放電加工により作製した。
- [0173] 放電加工による刃先の稜線精度は、焼結ダイヤモンドで作製した比較例Aでは、含まれるダイヤ砥粒の粒径に依存して2～5μm以下であったのに対し、硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンド（本発明例1）では、0.5μm以下と良好であった。また加工時間も比較例Aと同等であった。
- [0174] さらに、逃げ面を研磨により加工した硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンド工具（本発明例2）と、ノンドープナノ多結晶ダイヤモンド工具（比較例B）と、単結晶ダイヤモンド工具（比較例C）とを作製し、切削評価を行った。本発明例2と比較例Bについては、共に刃先稜線精度が0.1μm以下と精緻な刃先精度が得られた。
- [0175] なお、評価試験内容は次のとおりである。

- ・ 工具形状：コーナーR 0.4 mm、逃げ角 11° 、すくい角 0°
- ・ 被削材：材質－アルミニウム合金 A390
形状－ $\phi 110 \times 500$ mm U字形状4溝付
- ・ 加工方法：円筒外周断続旋削 湿式
- ・ 切削液：水溶性エマルジョン
- ・ 切削条件：切削速度 $V_c = 800$ m/min、切込み $a_p = 0.2$ mm、送り速度 $f = 0.1$ mm/rev、切削距離 10 km

上記の条件にて切削評価を行った後に、工具刃先を観察し、損耗状態を確認したところ、比較例Aは、逃げ面摩耗量が約 $45 \mu\text{m}$ と大きく刃先形状が損なわれていたのに対し、本発明例1の場合、 $5 \mu\text{m}$ の逃げ面摩耗量と良好であった。

[0176] 一方、研磨仕上げの本発明例2は、摩耗量約 $2 \mu\text{m}$ であり、比較例Bの摩耗量 $3.5 \mu\text{m}$ 、比較例Cの摩耗量 $3.5 \mu\text{m}$ と比較して非常に良好であり、従来のノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドと同等以上の耐摩耗特性を示し、工具寿命に優れることが分かった。

[0177] また、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いた場合と、硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを用いた場合とで、その特性を比較すると、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、 600°C 以上の高温で、大気中の酸素によって燃焼してしまい、徐々に質量が減少した。そして、 950°C では切削工具の変形が著しく、ナノ多結晶ダイヤモンドの8割が焼損してしまった。

[0178] それに対し、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドでは、 $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の間でもほぼ質量の減少は無く、 950°C 以上の温度でも、質量の損失はわずかに5～8%であった。

[0179] このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドを切削工具に使用した場合も、ナノ多結晶ダイヤモンドは、優れた耐磨耗性を有し、かつ高温下でも焼損せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な耐酸化性を呈することを確認できた。

実施例 15

[0180] ナノ多結晶ダイヤモンドの原料の合成には、まず、真空チャンバー内でメタンガスとトリメチルホウ素を4 : 1で混合し、1900℃に加熱したダイヤモンド基板上に吹きつけて基板上に黒鉛を堆積させた。このとき、チャンバー内の真空度は20～30 Torrであった。得られた黒鉛のかさ密度は2.0 g/cm³であった。SIMS元素分析によりボロン濃度は約50 ppmであった。これは、 1×10^{19} /cm³の硼素濃度に相当する。

[0181] 上記の黒鉛を利用し、合成温度2200℃、15 GPaで、黒鉛から直接ナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該ナノ多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々10～100 nmの大きさであった。X線パターンから、B₄Cの析出などは見られなかった。この多結晶ダイヤモンドのヌーブ硬度は125 GPaであった。このナノ多結晶ダイヤモンドから3 mm×1 mmのサイズの基板を切り出し、電気抵抗を測定したところ、電気抵抗値は500 Ωであった。

[0182] 上記の導電性ナノ多結晶ダイヤモンドを、切削工具体体に、活性ロウ材を用いて、不活性雰囲気中で接合し、多結晶ダイヤモンドの面を研磨した。さらに、逃げ面を研磨により加工した硼素添加多結晶ダイヤモンド工具（本発明例3）及び、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンド工具（比較例D）、単結晶ダイヤモンド工具（比較例E）を作成し、切削評価を行った。本発明例3と比較工具Dは、共に刃先の稜線精度が0.1 μm以下と精緻な刃先精度が得られた。

[0183] なお、評価試験内容は次のとおりである。

- ・ 工具形状：コーナーR0.4 mm、逃げ角11°、すくい角0°

- ・ 被削材：材質—アルミニウム合金 A390

形状—φ110×500 mm U字形状4溝付

- ・ 加工方法：円筒外周断続旋削 湿式

- ・ 切削液：水溶性エマルジョン

- ・ 切削条件：切削速度 $V_c = 800 \text{ m/min}$ 、切込み $a_p = 0.2 \text{ mm}$ 、送り速度 $f = 0.1 \text{ mm/rev}$ 、切削距離10 km

本発明例3では、摩耗量が約1.0 μmであり、比較例Dの摩耗量3.5

μm 、比較例Eの摩耗量 $3.5\mu\text{m}$ と比較して非常に良好であり、本発明例3は、従来のノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドと同等以上の耐摩耗特性を示し、工具寿命に優れることが分かった。

[0184] 切削中の工具刃先の切削点は極めて高温になる。ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比べて耐酸化性に優れる硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、切削中の摩擦熱による熱劣化や高温下での反応摩耗の影響が極めて低いため、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドに比べて高い性能が得られる。

[0185] このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドを切削工具に使用した場合も、ナノ多結晶ダイヤモンドは、優れた耐磨耗性を有したがつて工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な性能を呈することを確認できた。

実施例 16

[0186] 実施例6と同様の手法で、基板上に黒鉛を堆積させた。ICP元素分析によると、ホウ素濃度は 0.5% であった。これは、 $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の硼素濃度に相当する。この黒鉛を利用し、実施例6と同様の手法で、黒鉛から直接ナノ多結晶ダイヤモンドを得た。このナノ多結晶ダイヤモンドから $3\text{mm} \times 1\text{mm}$ のサイズの基板を切り出し、電気抵抗を測定したところ、電気抵抗値は 10Ω であった。

[0187] 上記の導電性ナノ多結晶ダイヤモンドを、工具本体に、活性ロウ材を用いて、不活性雰囲気中で接合した。多結晶ダイヤモンドの面を研磨した後、放電加工により逃げ面を切断加工し、ねじれ形状の切れ刃2枚を持つ $\phi 0.5\text{mm}$ のボールエンドミル（本発明例4）を作製した。比較のために、従来のコバインダーを含む焼結ダイヤモンドを用いた工具（比較例F）を同様に放電加工により作製した。

[0188] 放電加工による刃先の稜線精度は、焼結ダイヤモンドで作製した比較例Fでは、含まれるダイヤモンド粒の粒径に依存して、 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 程度であったのに対し、硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンド（本発明例4）では $0.5\mu\text{m}$ 以下

と良好であった。さらに、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドを用いて、レーザ加工により同形状のエンドミルを作製し、逃げ面を局所的に研磨加工し、刃先品位を仕上げた（比較例G）。

[0189] なお、評価試験内容は次のとおりである。

- ・工具形状： $\phi 0.5\text{ mm}$ 2枚刃 ボールエンドミル
- ・被削材：材質—STAVAX
- ・切削液：白灯油
- ・切削条件：工具回転速度 20000 rpm 、切込み $a_p = 0.005\text{ mm}$ ／ピッチ、送り速度 $f = 100\text{ mm/min}$

上記の条件にて切削評価を行ったところ、本発明例4の工具寿命は、比較例Fの5倍以上、比較例Gの1.5倍以上であり、非常に良好であった。

切削中の工具刃先の切削点は極めて高温になる。ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比べて耐酸化性に優れるホウ素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、切削中の摩擦熱による熱劣化や反応摩耗の影響が極めて低い為、高硬度金型材の切削においてもノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドに比べて高い性能が得られる。

[0190] このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドを回転工具に使用した場合も、ナノ多結晶ダイヤモンドは、優れた耐磨耗性を有したがつて工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な性能を呈することを確認できた。

実施例 17

[0191] 実施例6と同様の手法で、基板上に黒鉛を堆積させた。ICP元素分析によると、ホウ素濃度は0.5質量%であった。これは、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の硼素濃度に相当する。この黒鉛を利用し、実施例6と同様の手法で、黒鉛から直接ナノ多結晶ダイヤモンドを得た。このナノ多結晶ダイヤモンドから $3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のサイズの基板を切り出し、電気抵抗を測定したところ、電気抵抗値は $10\ \Omega$ であった。得られた多結晶体より放電加工により、直径 3 mm 、厚さ 0.8 mm 、刃先開角度 120° のスクライブホイールを製作して

、ガラス基板をスクライブ評価した。その結果、本実施例のダイヤモンド多結晶は250km程度の長距離をスクライブできた。

[0192] 比較のために、ノンドープの多結晶ダイヤモンドと、単結晶ダイヤモンドにより同形状のスクライブホイールを作成し、同様にガラス基板をスクライブ評価したところ、ノンドープの多結晶ダイヤモンドでは、本実施例のダイヤモンド多結晶とほぼ同等の240kmをスクライブできたが、単結晶ダイヤモンドでは1/3の距離しかスクライブできなかった。

[0193] 一方、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドは、本実施例の硼素添加ナノ多結晶ダイヤモンドに比較して耐熱酸化特性に劣るため、高温になるスクライブホイール外周の摩耗量が本実施例の1.5倍となった。このように、上記実施例のナノ多結晶ダイヤモンドをスクライブホイールに使用することで、ナノ多結晶ダイヤモンドがほとんど摩耗せず、したがって工具形状の変化が小さく、ノンドープのナノ多結晶ダイヤモンドに比して顕著な寿命を呈することを確認できた。

[0194] さらに、本実施例のナノ多結晶ダイヤモンドを様々な工具に適用することで、優れた工具寿命、耐磨耗性、耐酸化性等を発揮することも確認できた。

[0195] しかし、上記以外の範囲の条件であっても、特許請求の範囲に記載の範囲であれば、優れた特性を有するナノ多結晶ダイヤモンドを作製できるものと考えられる。

[0196] 以下、本発明のさらに他のタイプの実施の形態について図4を用いて説明する。

本実施の形態におけるV族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドは、該多結晶ダイヤモンド本体を構成する炭素中に原子レベルで分散するように添加されたV族元素を備える。

[0197] V族元素は、炭素に対して電子が一個多い結合を取り得る元素であり、ダイヤモンドにおいてドナーとなる元素である。V族元素としては、たとえば、リン、窒素、砒素、アンチモン、ビスマス等を挙げることができる。これらの元素から選ばれる一つ以上の元素を使用可能であるが、同様の機能を有

する他の元素を使用してもよい。V族元素の中では、リンが好適であるが、リンを単独で使用してもよく、リンと他の元素とを組合せた混合元素を使用することも可能である。

[0198] 図4に示すように、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンド1は、基材2上に形成され、原子レベルで均一に分散したV族元素3bを含む。なお、「V族元素が原子レベルで分散する」とは、本願明細書では、たとえば、真空雰囲気中で、炭素と、V族元素とを、気相状態で混合させて固化して固体炭素を作製した場合に、該固体炭素中にV族元素が分散するレベルの分散状態をいう。

[0199] 該ナノ多結晶ダイヤモンド1は、基材上に形成された黒鉛（グラファイト）に熱処理を施すことで作製可能である。黒鉛は、一体の固体であり、結晶化部分を含む。図4の例では、ナノ多結晶ダイヤモンド1は、平板状の形状を有しているが、任意の形状、厚みとすることが考えられる。基材上に形成された黒鉛に熱処理を施してナノ多結晶ダイヤモンド1を作製した場合には、ナノ多結晶ダイヤモンド1と黒鉛は、基本的に同形状を有することとなる。

[0200] 上記V族元素は、黒鉛の形成段階で黒鉛中に添加することができる。具体的には、V族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを1500℃以上の温度で熱分解して基材上に黒鉛を形成し、同時に黒鉛中にV族元素を添加することができる。

[0201] V族元素を含むガスとしては、たとえばV族元素の水素化物からなるガスを使用可能である。また、V族元素を含む有機金属系のガスも使用可能である。リンを黒鉛に添加する場合には、トリメチルリン、トリエチルリン、トリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ターシャリブチルホスフィンから選ばれる一つ以上のガスを使用することができ、窒素を黒鉛に添加する場合には、トリメチルヒドラジン、アンモニアから選ばれる一つ以上のガスを使用することができ、砒素を黒鉛に添加する場合には、トリメチル砒素、トリエチル砒素、ターシャリブチルアルシンから選ばれる一つ以上のガス

を使用することができ、アンチモンを黒鉛に添加する場合には、トリメチルアンチモン、トリエチルアンチモン、ターシャリブチルアンチモンから選ばれる一つ以上のガスを使用することができ、ビスマス黒鉛に添加する場合には、トリメチルビスマス、トリエチルビスマス、ターシャリブチルビスマスから選ばれる一つ以上のガスを使用することができる。また、上記ガスの2つ以上を適宜混合することも考えられる。

[0202] 上記のように、気相の状態黒鉛形成用の原料ガス中にV族元素を混合して黒鉛中にV族元素を添加することで、黒鉛中に原子レベルで均一にV族元素を添加することができる。また、炭化水素ガスに対するV族元素を含むガスの添加量を適切に調整することで、所望の量のV族元素を黒鉛に添加することができる。

[0203] 上記混合ガスの熱分解は真空チャンバ内で行うことができ、この際に真空チャンバ内の真空度を比較的高く設定することで、黒鉛中への不純物混入を抑制することができる。しかし、実際には、黒鉛中には、意図しない不可避不純物が混入してしまう。この不可避不純物としては、水素、酸素、硼素、シリコン、遷移金属等であって、上記V族元素以外の元素を挙げることができる。

[0204] 本実施の形態のV族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製するために使用する黒鉛では、各不可避不純物の量が0.01質量%以下程度である。つまり、黒鉛中の不可避不純物濃度が、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析での検出限界以下程度である。また、遷移金属については、黒鉛中の濃度が、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析やSIMS分析における検出限界以下程度である。

[0205] このように、黒鉛中の不純物量をSIMS分析やICP分析での検出限界レベルにまで低下させることで、該黒鉛を用いてダイヤモンドを作製した場合に、添加することを意図したV族元素以外の不純物量が極めて少ない多結晶ダイヤモンドを作製することができる。なお、SIMS分析やICP分析

での検出限界より若干多い不純物を含む黒鉛を用いた場合でも、従来と比較すると格段に優れた特性の多結晶ダイヤモンドが得られる。

[0206] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドは、上記のようにV族元素を原子レベルで均一に含む一方で、不純物量は極めて少ない。このナノ多結晶ダイヤモンドでは、炭素中でV族元素の原子が、クラスター状に凝集することがなく、ダイヤモンド全体にわたってほぼ均一に分散した状態となる。理想的には、V族元素の原子は、上記炭素中で、互いに孤立した状態で存在する。V族元素の原子は、炭素原子と置換した状態で炭素（ダイヤモンド本体）中に存在し、炭素中に単純に混入された状態ではなく、V族元素の原子と炭素原子とが化学的に結合したような状態となる。

[0207] 上記のように、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドが炭素中に原子レベルで分散するV族元素を備えるので、従来にないレベルで、V族元素が均一に添加されたナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。また、ナノ多結晶ダイヤモンド中にV族元素を原子レベルで均一に分散させることができるので、ダイヤモンド全体にわたって所望のn型導電性を付与することができる。その結果、ダイヤモンドに優れた電子放出特性を付与することができる。

[0208] ここで、本実施の形態のV族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの電子放出特性を確認したので、その結果について説明する。

[0209] 太さ6 μm 、高さ25 μm である仮想的な円柱体内に収容可能な形状を持つ針状の電子銃（電子放出源）を作製し、その電子放出特性を調査したところ、この電子銃は、5 kVの引出し電圧により150 μA のエミッション電流を定常的に取り出すことができ、高性能な電子源として使用可能であることが判明した。

[0210] また、この電子銃は、ナノ多結晶ダイヤモンドで構成されるので、異方性が無く、耐久性に優れていることもわかった。通常の単結晶ダイヤモンドやミクロンオーダーのサイズのダイヤモンド多結晶で作られた電子銃では、1度でも放電が発生すると針は折れてしまう。ところが、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドを利用した電子銃は、5～10回の放電に対しても折

れることが無く、放電後の特性変化も少ないという、ナノ多結晶ダイヤモンド電子放出源のメリットがあるということが判明した。具体的には、5 kVの引出し電圧により、エミッション電流が $150\mu\text{A} \pm 10\mu\text{A}$ 程度と、エミッション電流の変化が非常に小さいことを確認することができた。

[0211] 以上より、本実施の形態のV族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを電子銃に使用することにより、電子銃の耐久性を向上しながら、高性能かつ安定した電子放出特性を実現することができる。

[0212] V族元素を添加した本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドでは、V族元素が原子レベルでダイヤモンド中に分散しているので、上述のように凝集した状態でダイヤモンド中に混入したV族元素がほとんど存在しない。また、添加されたV族元素はダイヤモンドの結晶粒界に凝集することもなく、ダイヤモンド中に不純物も極めて少ないので、ダイヤモンド結晶の異常成長をも効果的に抑制することができる。その結果、 $10 \sim 500\text{nm}$ といったナノサイズの結晶粒径（結晶粒の最大長さ）を有し、かつn型導電性を有するナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。

[0213] さらに、本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドでは、ダイヤモンド中のV族元素の濃度分布も生じ難くなる。このことから、ダイヤモンドの結晶粒の局所的な異常成長を効果的に抑制することができる。その結果、従来例と比較すると、ダイヤモンドの結晶粒の大きさをも揃えることができる。

[0214] ダイヤモンド中のV族元素の濃度は、任意に設定可能である。ダイヤモンド中のV族元素の濃度を高くすることも低くすることも可能である。いずれの場合も、ダイヤモンド中にV族元素を均一に分散させることができるので、ダイヤモンド中でV族元素の濃度分布が生じるのを効果的に抑制することができる。それにより、ダイヤモンドの局所的な導電性のばらつきの発生をも効果的に抑制することができる。

[0215] なお、V族元素の添加濃度は、ダイヤモンドにn型導電性を付与するためには、 $10^{14} \sim 10^{22}/\text{cm}^3$ 程度の範囲が好ましい。ダイヤモンドに金属的な良好な導電性を付与するためには、V族元素の添加濃度は、 $10^{19}/\text{cm}^3$

程度以上であることが好ましく、ダイヤモンドに半導体性を付与するには、V族元素の添加濃度は、 $10^{14} \sim 10^{19} / \text{cm}^3$ 未満程度が好ましい。

[0216] 次に、本実施の形態のV族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドの製造方法について説明する。

[0217] まず、真空チャンバ内で、 1500°C 以上 3000°C 以下程度の温度に基材を加熱する。加熱方法としては周知の手法を採用することができる。たとえば、基材を直接あるいは間接的に 1500°C 以上の温度に加熱可能なヒータを真空チャンバに設置することが考えられる。

[0218] 基材としては、 $1500^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 程度の温度に耐え得る材料であれば、いかなる金属、無機セラミック材料、炭素材料でも使用可能である。しかし、原材料となる黒鉛に不純物を混入させないという観点から、基材を炭素で作製することが好ましい。より好ましくは、基材を、不純物の極めて少ないダイヤモンドや黒鉛で構成することが考えられる。この場合、少なくとも上記基材の表面を、ダイヤモンドや黒鉛で構成すればよい。

[0219] 次に、真空チャンバ内に、炭化水素ガスと、V族元素を含むガスとを導入する。このとき、真空チャンバ内の真空度は $20 \sim 100 \text{ Torr}$ 程度にしておく。それにより、炭化水素ガスとV族元素を含むガスとを真空チャンバ内で混合することができる。この混合ガスを 1500°C 以上の温度で熱分解することにより、基材上に、V族元素を原子レベルで取り込んだ黒鉛を形成することができる。なお、混合ガスの導入後に基材を加熱し、該基材上にV族元素を含む黒鉛を形成するようにしてもよい。

[0220] 上記炭化水素ガスとしては、たとえばメタンガスを使用可能である。V族元素を含むガスとしては、上述の各種ガスを使用することができる。炭化水素ガスとV族元素を含むガスとの混合ガスは、例えば $10^{-7}\% \sim 100\%$ までの比率で真空チャンバ内に導入することができる。

[0221] 黒鉛の形成時には、炭化水素ガスと、V族元素を含むガスとを、基材の表面に向けて流すようにすることが好ましい。それにより、基材近傍で効率的に各ガスを混合することができ、V族元素を含有する黒鉛を効率的に基材上

に生成することができる。炭化水素ガスやV族元素含有ガスは、基材の真上から基材に向けて供給してもよく、斜め方向あるいは水平方向から基材に向けて供給するようにしてもよい。真空チャンバ内に、炭化水素ガスやV族元素含有ガスを基材に導く案内部材を設置することも考えられる。

[0222] 上記のようにして製造され、V族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である黒鉛を、真空チャンバ内で焼結することで、従来にないレベルでV族元素が均一に添加されたV族元素添加ナノ多結晶ダイヤモンドを作製することができる。

[0223] このように黒鉛をナノ多結晶ダイヤモンドへと直接変換した場合には、黒鉛の結晶粒のサイズがナノ多結晶ダイヤモンドの結晶粒のサイズに反映される。そこで、変換後のダイヤモンドの結晶粒径がナノメートルオーダーとなるように、黒鉛の結晶化部分における結晶粒径を上述のように $10\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。それにより、黒鉛の焼結後に、ナノサイズの結晶粒を有するナノ多結晶ダイヤモンドが得られる。例えば、多結晶ダイヤモンドの結晶粒径を、 $10\sim 500\text{nm}$ 程度とすることができる。

[0224] なお、黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、高温高压プレス装置内で黒鉛に熱処理を施すことが好ましい。また、黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、基材上に形成された黒鉛に高温高压プレス装置内で熱処理を施してもよい。

[0225] 本実施の形態のナノ多結晶ダイヤモンドの作製に使用可能な上記黒鉛は、例えば一部に結晶化部分を含む結晶状あるいは多結晶である。また、黒鉛の密度は、好ましくは、 0.8g/cm^3 より大きい。それにより、黒鉛を焼結した際の体積変化を小さくすることができる。また、黒鉛を焼結した際の体積変化を小さくして歩留まりを向上させるという観点から、実験的には、黒鉛の密度を 1.4g/cm^3 以上 2.0g/cm^3 以下程度とすることが更に好ましい。

[0226] 黒鉛の密度を上記の範囲とするのは、黒鉛の密度が 1.4g/cm^3 よりも低い場合には、高温高压プロセス時の体積変化が大きすぎて、温度制御がき

かなくなることがあると考えられるからである。また、黒鉛の密度が 2.0 g/cm^3 より大きいと、ダイヤモンドに割れの発生する確率が2倍以上になってしまうことがあるからである。

[0227] 次に、本発明のさらに他のタイプの実施例について説明する。

実施例 18

[0228] 真空チャンバー内でメタンガスとトリメチルリンを1 : 1で混合し、 1900°C に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は $20 \sim 30 \text{ Torr}$ とした。すると、基板上にリンを含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は 2.0 g/cm^3 であった。また、SEM (Scanning Electron Microscope) 観察によれば、黒鉛の結晶粒径 (結晶粒の最大長さ) は各々 $100 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の大きさであった。ICP元素分析によると、黒鉛中のリン濃度は 0.06% であった。

[0229] 上記黒鉛を、高温高圧プレス装置内で、合成温度 2200°C 、 15 GPa でダイヤモンドに変換し、リンが添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の大きさであった。X線パターンから、リン単相の析出は見られなかった。このナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は 120 GPa であった。該ナノ多結晶ダイヤモンドから $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、 $1 \text{ k}\Omega$ であった。

実施例 19

[0230] 真空チャンバー内でメタンガスとリン酸トリメチルを1 : 1で混合し、 1900°C に加熱したダイヤモンド基材上に上記混合ガスを吹き付けた。このとき、真空チャンバー内の真空度は $20 \sim 30 \text{ Torr}$ とした。すると、基板上にリンを含有する黒鉛が堆積した。この黒鉛のかさ密度は 2.0 g/cm^3 であった。また、SEM (Scanning Electron Microscope) 観察によれば、黒鉛の結晶粒径は各々 $100 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の大きさであった。ICP元素分析によると、黒鉛中のリン濃度は 0

． 5 %であった。

[0231] 上記黒鉛を、高温高压プレス装置内で、合成温度 2200°C 、 15 GPa でダイヤモンドに変換し、リンが添加されたナノ多結晶ダイヤモンドを得た。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々 $10\sim100\text{ nm}$ の大きさであった。X線パターンから、リン単相の析出は見られなかった。このナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は 120 GPa であった。該ナノ多結晶ダイヤモンドから $3\text{ mm}\times1\text{ mm}$ の大きさの基板を切り出して該基板の電気抵抗を測定したところ、 10Ω であった。

実施例 20

[0232] 実施例 19 のナノ多結晶ダイヤモンドの電子放出特性を以下の手法で調べた。太さ $6\mu\text{m}$ 、高さ $25\mu\text{m}$ である仮想的な円柱体内に収容可能な形状をもつ、針状の電子銃（電子放出源）を作製した。この電子銃は、 5 kV の引出し電圧により $150\mu\text{A}$ のエミッション電流を定常的に取り出すことができる。また、この電子銃は、 $5\sim10$ 回の放電に対しても折れず、放電後の電子放出特性も、 5 kV の引出し電圧で、 $150\mu\text{A}\pm10\mu\text{A}$ と、非常に変化が小さく安定していた。

<比較例 6>

粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の純黒鉛と赤リンとを混合し、該混合物を 2000°C で焼成して炭素中にリンを固溶させた。黒鉛中のリン濃度は 0.5% であった。この黒鉛を、合成温度 2200°C 、 15 GPa で直接多結晶ダイヤモンドに変換した。ところが、ダイヤモンド多結晶中には、不透明な部分と透明な部分とが存在し、これらの存在を肉眼でも明らかに視認することができた。該多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、各々 $100\mu\text{m}\sim500\mu\text{m}$ の大きさであり、結晶粒サイズのばらつきは大きかった。この多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度については、透明な部分（リンのドーピングされていない部分）のヌープ硬度が 100 GPa であり、不透明な部分（リンのドーピングされている部分）のヌープ硬度が 60 GPa であった。また、多結晶ダイヤモンドの電気抵抗は $800\text{ k}\Omega$ であった。

<比較例 7>

粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の純黒鉛を、リンを含む溶液に 12 時間浸漬した後に取り出し、該黒鉛に 2000°C で加熱処理を施した。熱処理後の黒鉛中のリン濃度は 0.001% 以下であった。液をアルカリ性にしても、酸性にしても、有機溶媒にしても、リンが黒鉛中に取り込まれることはほとんど無かった。

<比較例 8>

かさ密度 $0.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ の黒鉛を用いた場合、体積変化が大きいため、合成途中に異常、すなわち、ヒーター素材の変形が著しく、一部あるいは全体が断線し、異常加熱が生じて電流・電圧が設定値を保持できなくなるために、装置を停止せざるを得ない状況が発生する頻度が 2 倍以上であった。

[0233] 以上の実施例では、真空チャンバー内の真空度を $20\sim30\ \text{Torr}$ とし、該真空チャンバー内で、炭化水素ガスと、リンを含むガスとを混合し、 1900°C 程度の温度に加熱した基材上に供給することで、該基材上に、固相で、かさ密度が $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 程度である、原子レベルでリンが分散された黒鉛を作製できることを確認できた。また、当該黒鉛を、合成温度 2200°C 、 $15\ \text{GPa}$ でダイヤモンドに変換することで、原子レベルでリンが分散され、結晶粒径（結晶粒の最大長さ）が各々 $10\sim100\ \text{nm}$ 程度の大きさのナノ多結晶ダイヤモンドを作製できることも確認できた。しかし、上記以外の範囲の条件であっても、特許請求の範囲に記載の範囲であれば、優れた特性を有するナノ多結晶ダイヤモンドを作製できるものと考えられる。

[0234] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の実施の形態および実施例を様々に変形することも可能である。また、本発明の範囲は上述の実施の形態および実施例に限定されるものではない。本発明の範囲は、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を含むことが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素と、
前記炭素中に原子レベルで分散するように添加され、前記炭素以外の元素である異種元素と、
不可避不純物とで構成され、
結晶粒径が500nm以下である、多結晶ダイヤモンド。
- [請求項2] 前記異種元素は、置換型の孤立原子として前記炭素中に分散する、請求項1に記載の多結晶ダイヤモンド。
- [請求項3] 前記異種元素の濃度は、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下である、請求項1または請求項2に記載の多結晶ダイヤモンド。
- [請求項4] 前記多結晶ダイヤモンドは、1500℃以上の温度で、前記異種元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを熱分解して得られた黒鉛を焼結することで作製される、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンド。
- [請求項5] 炭素以外の元素である異種元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛を準備する工程と、
高圧プレス装置内で前記黒鉛に熱処理を施して前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程と、
を備えた、多結晶ダイヤモンドの製造方法。
- [請求項6] 前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、前記高圧プレス装置内で前記黒鉛に熱処理を施す、請求項5に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。
- [請求項7] 前記黒鉛を準備する工程は、前記真空チャンバ内に前記異種元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを導入し、1500℃以上の温度で前記混合ガスを熱分解して基材上に黒鉛を形成する工程を含む、請求項5または請求項6に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。
- [請求項8] 前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、前記基材上に形成された前記黒鉛に前記高圧プレス装置内で熱処理を施す、請求項7に記

載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項9] 前記混合ガスを、前記基材の表面に向けて流すようにした、請求項7に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項10] 前記炭化水素ガスは、メタンガスである、請求項5から請求項9のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項11] 炭素と、
前記炭素中に原子レベルで分散するように添加されたⅢ族元素と、

不可避不純物とで構成され、

結晶粒径が500nm以下である、多結晶ダイヤモンド。

[請求項12] 前記Ⅲ族元素は、置換型の孤立原子として前記炭素中に分散する、請求項11に記載の多結晶ダイヤモンド。

[請求項13] 前記Ⅲ族元素の濃度は、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下である、請求項11または請求項12に記載の多結晶ダイヤモンド。

[請求項14] 前記多結晶ダイヤモンドは、1500℃以上の温度で、前記Ⅲ族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを熱分解して得られた黒鉛を焼結することで作製される、請求項11から請求項13のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンド。

[請求項15] Ⅲ族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加された黒鉛を準備する工程と、

高圧プレス装置内で前記黒鉛に熱処理を施して前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程と、

を備えた、多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項16] 前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、前記高圧プレス装置内で前記黒鉛に熱処理を施す、請求項15に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項17] 前記黒鉛を準備する工程は、前記真空チャンバ内に前記Ⅲ族元

素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを導入し、1500℃以上の温度で前記混合ガスを熱分解して基材上に黒鉛を形成する工程を含む、請求項15または請求項16に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項18] 前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、前記基材上に形成された前記黒鉛に8 GPa以上の高圧下で1500℃以上の熱処理を施す、請求項17に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項19] 前記混合ガスを、前記基材の表面に向けて流すようにした、請求項17に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項20] 前記炭化水素ガスは、メタンガスである、請求項15から請求項19のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項21] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いたスクライブツール。

[請求項22] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いたスクライブホイール。

[請求項23] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いたドレッサー。

[請求項24] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いた回転工具。

[請求項25] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いたウォータージェット用オリフィス。

[請求項26] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いた伸線ダイス。

[請求項27] 請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いた切削工具。

[請求項28] 炭素と、
前記炭素中に原子レベルで分散するように添加されたV族元素と、
不可避不純物とで構成され、

結晶粒径が500nm以下である、多結晶ダイヤモンド。

[請求項29] 前記V族元素は、置換型の孤立原子として前記炭素中に分散する、請求項28に記載の多結晶ダイヤモンド。

[請求項30] 前記V族元素の濃度は、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 以下である、請求項28または請求項29に記載の多結晶ダイヤモンド。

[請求項31] 前記多結晶ダイヤモンドは、1500℃以上の温度で、前記V族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを熱分解して得られた黒鉛を焼結することで作製される、請求項28から請求項30のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンド。

[請求項32] V族元素が炭素中に原子レベルで分散するように添加され、結晶粒径が10μm以下である黒鉛を準備する工程と、

高温高压プレス装置内で前記黒鉛に熱処理を施して前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程と、

を備えた、多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項33] 前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、焼結助剤や触媒を添加することなく、前記高温高压プレス装置内で前記黒鉛に熱処理を施す、請求項32に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項34] 前記黒鉛を準備する工程は、前記真空チャンバ内に前記V族元素を含むガスと炭化水素ガスとの混合ガスを導入し、1500℃以上の温度で前記混合ガスを熱分解して基材上に黒鉛を形成する工程を含む、請求項32または請求項33に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項35] 前記黒鉛をダイヤモンドに変換する工程では、前記基材上に形成された前記黒鉛に前記高温高压プレス装置内で熱処理を施す、請求項34に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

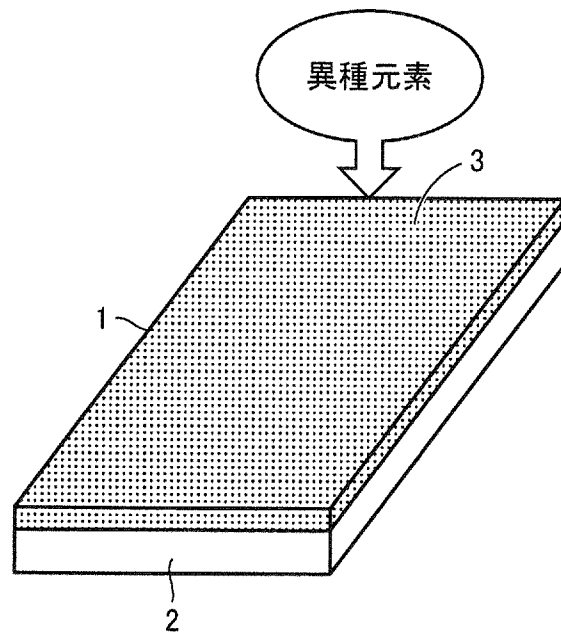
[請求項36] 前記混合ガスを、前記基材の表面に向けて流すようにした、請求項34に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項37] 前記炭化水素ガスは、メタンガスである、請求項32から請求項36のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

[請求項38] 請求項28から請求項31のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて作製した、電子放出源。

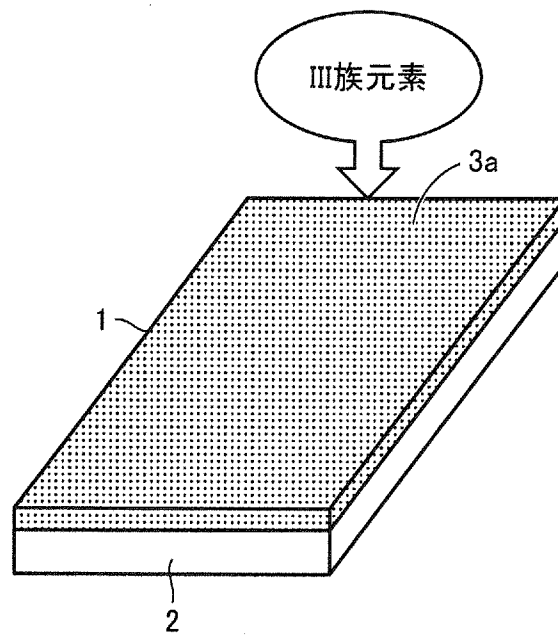
[図1]

FIG.1

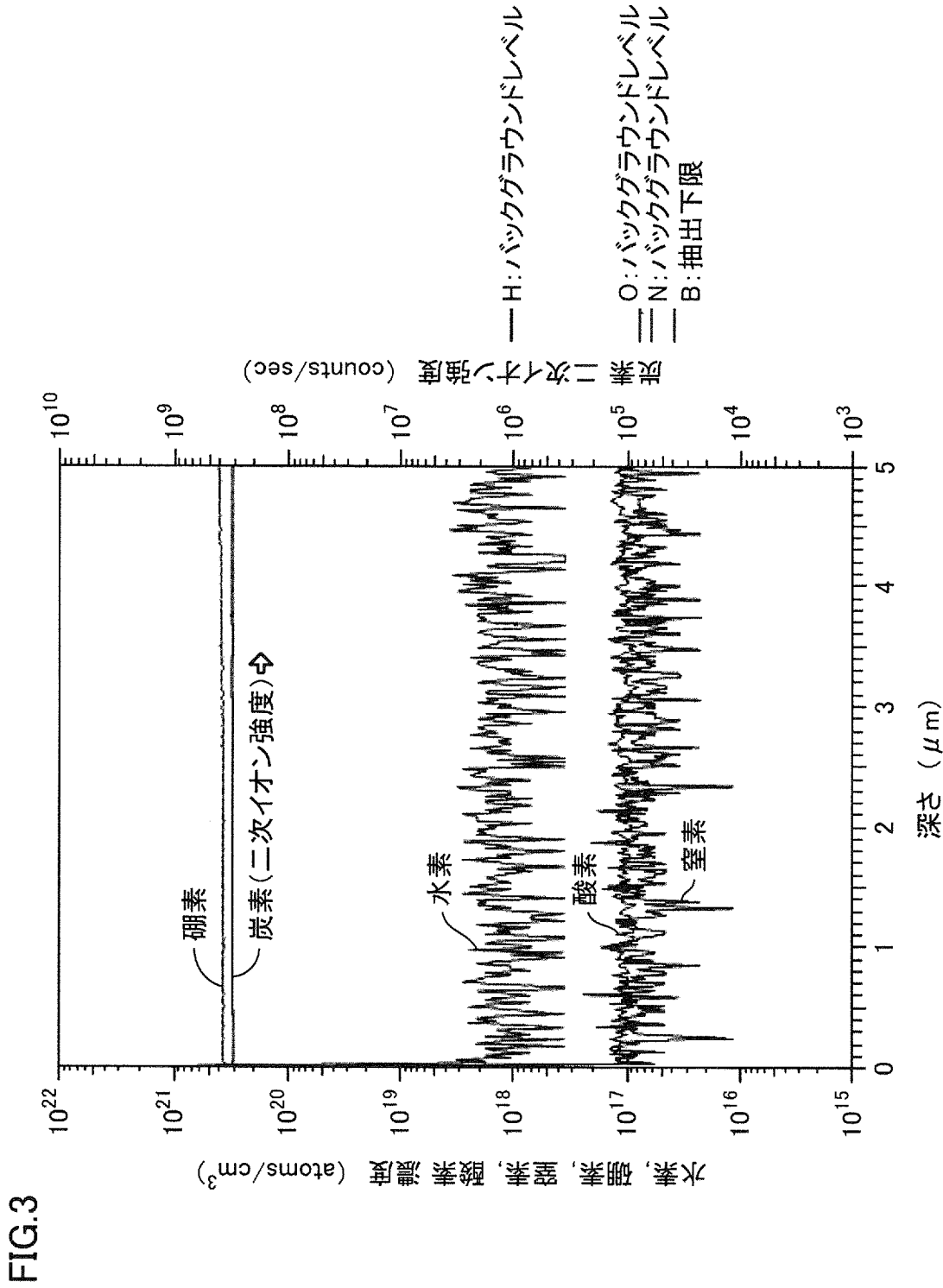


[図2]

FIG.2

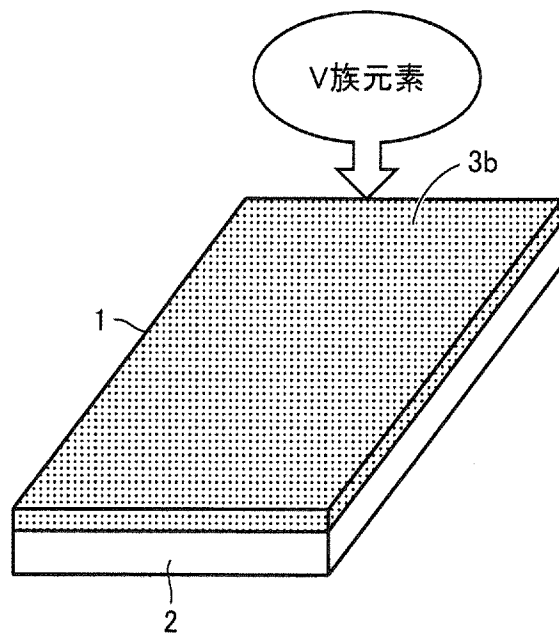


[図3]



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/06(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)

C01B31/00-31/36, C30B1/00-35/00, C23C16/00-16/56

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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	WO 2004/104272 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims; examples & US 2006/0144702 A1 & EP 1630257 A1 & WO 2004/104272 A1 & KR 10-2006-0009811 A & CN 1735716 A	1-4, 11-14, 21-27
X	JP 2006-045026 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims; examples (Family: none)	1-4, 11-14, 21-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
18 October, 2012 (18.10.12)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-045184 A (Kobe Steel, Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims; paragraphs [0047], [0061] to [0066] (Family: none)	1-4, 28-31, 38
A	JP 2003-292397 A (Techno Network Shikoku Co., Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), entire text (Family: none)	1-38
A	JP 2009-067609 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text (Family: none)	1-38
A	JP 10-045473 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 17 February 1998 (17.02.1998), entire text (Family: none)	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068932

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty, and does not have a special technical feature.

Therefore, it is considered that this application involves multiple invention groups which comprise the main invention configured from the invention of claim 1 and the inventions of claims dependent on claim 1, and different inventions which have another relationship therebetween.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/06 (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 (I P C))

Int.Cl. C01B31/00-31/36, C30B1/00-35/00, C23C16/00-16/56

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2004/104272 A1 (住友電気工業株式会社) 2004. 12. 02, 請求の範囲, 実施例 & US 2006/0144702 A1 & EP 1630257 A1 & WO 2004/104272 A1 & KR 10-2006-0009811 A & CN 1735716 A	1-4, 11-14, 21-27
X	JP 2006-045026 A (住友電気工業株式会社) 2006. 02. 16, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 11-14, 21-27

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

若土 雅之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 7 7 4

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	JP 2010-045184 A (株式会社神戸製鋼所) 2010.02.25, 特許請求の範囲, 段落[0047], [0061]-[0066] (ファミリーなし)	1-4, 28-31, 38
A	JP 2003-292397 A (株式会社テクノネットワーク四国) 2003.10.15, 全文 (ファミリーなし)	1-38
A	JP 2009-067609 A (住友電気工業株式会社) 2009.04.02, 全文 (ファミリーなし)	1-38
A	JP 10-045473 A (東洋炭素株式会社) 1998.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-38

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、新規性を有しておらず、特別な技術的特徴を有するものでもない。したがって、この出願は、請求項1に係る発明と請求項1に従属する請求項に係る発明とから構成される主発明と、それ以外の関係にある別発明との、複数の発明群を包含するものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。