

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6007429号
(P6007429)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 O B 29/04 (2006. 01)	C 3 O B 29/04 V
C O 1 B 31/06 (2006. 01)	C O 1 B 31/06 Z
C 3 O B 33/04 (2006. 01)	C 3 O B 33/04

請求項の数 36 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-512931 (P2013-512931)	(73) 特許権者	503458043
(86) (22) 出願日	平成23年6月1日 (2011. 6. 1)		エレメント シックス リミテッド
(65) 公表番号	特表2013-527117 (P2013-527117A)		イギリス国、マン島、バラサラ、アイル
(43) 公表日	平成25年6月27日 (2013. 6. 27)		オブ マン フリーポート
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/059144	(74) 代理人	100092093
(87) 国際公開番号	W02011/151416		弁理士 辻居 幸一
(87) 国際公開日	平成23年12月8日 (2011. 12. 8)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成25年2月18日 (2013. 2. 18)		弁理士 熊倉 禎男
審判番号	不服2015-5807 (P2015-5807/J1)	(74) 代理人	100084663
審判請求日	平成27年3月30日 (2015. 3. 30)		弁理士 箱田 篤
(31) 優先権主張番号	61/369, 314	(74) 代理人	100093300
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010. 7. 30)		弁理士 浅井 賢治
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100119013
(31) 優先権主張番号	1012809. 8		弁理士 山崎 一夫
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010. 7. 30)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド工具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ダイヤモンド材料を選択するステップ；

前記ダイヤモンド材料の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるために、前記ダイヤモンド材料を照射するステップ；及び

前記ダイヤモンド材料を、１つ又は複数のダイヤモンド工具部材に加工するステップを含み、

前記ダイヤモンド材料が、

１～６００ppmの範囲の全等価孤立窒素濃度を有するHPHTダイヤモンド材料；

０．００５～１００ppmの範囲の全等価孤立窒素濃度を有するCVDダイヤモンド材料；及び

１～２０００ppmの範囲の全窒素濃度を有する天然ダイヤモンド材料

からなる群から選択され、ここで全等価孤立窒素濃度はダイヤモンド材料のFTIRスペクトルの１フォノン部分のデコンボリューションによって求められ、全窒素濃度は２次イオン質量分光法（SIMS）によって求められ、照射するステップが、照射のエネルギー及び線量を制御して、前記ダイヤモンド材料に、複数の孤立空孔点欠陥を与えることを含み、前記孤立空孔点欠陥が、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個/cm³の範囲の濃度を有する、方法。

【請求項 2】

前記 H P H T ダイヤモンド材料が、10 ~ 300 p p m の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 C V D ダイヤモンド材料が、0 . 0 1 ~ 5 0 p p m の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記天然ダイヤモンド材料が、200 ~ 2000 p p m の範囲の全窒素濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記照射するステップが、電子、中性子、X 線、ガンマ線、陽子、又はアルファ粒子で照射することを含む、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の方法。 10

【請求項 6】

前記照射するステップが、孤立空孔、又は 50 原子以下の最大長さを有する小さなクラスター欠陥を生成するのに十分なエネルギーを有する放射を含む、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記照射するステップが、前記ダイヤモンド材料に複数のクラスター欠陥を導入し、各クラスター欠陥が、長さにおいて、20 原子以下の最大長さを有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記照射するステップが、前記ダイヤモンド材料の非晶質化に繋がるエネルギー及び線量率より下での照射を含む、請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の方法。 20

【請求項 9】

前記照射するステップが、前記ダイヤモンド材料の色の变化に繋がるエネルギー及び線量率より上で、前記ダイヤモンド材料を照射することを含む、請求項 1 から 8 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記照射するステップが、加工するステップの前、その間、又はその後で実施される、請求項 1 から 9 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記選択するステップが、天然ダイヤモンド材料、合成ダイヤモンド材料、高圧高温 (H P H T) ダイヤモンド材料、化学蒸着 (C V D) ダイヤモンド材料、単結晶ダイヤモンド材料、多結晶ダイヤモンド材料、ダイヤモンド様カーボン材料、I b 型ダイヤモンド材料、及びコンボジットダイヤモンド材料の 1 つ又は複数を選択することを含む、請求項 1 から 10 までのいずれかに記載の方法。 30

【請求項 12】

前記照射するステップが、前記ダイヤモンド材料を、1 μ m 以上の深さまで、又は、前記ダイヤモンド材料の全厚さに渡って、照射することを含む、請求項 1 から 11 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記照射するステップが、500 以下の温度で実施される、請求項 1 から 12 までのいずれかに記載の方法。 40

【請求項 14】

前記照射するステップの間、前記ダイヤモンド材料を冷却することをさらに含む、請求項 1 から 13 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記ダイヤモンド材料をアニーリングするステップをさらに含む、請求項 1 から 14 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

前記アニーリングするステップが、照射するステップの前、その間、又はその後で実施 50

される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記アニーリングするステップが、1600 以上の温度で実施される、請求項 15 又は 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ダイヤモンド材料が、アニーリングステップを経ない、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記照射するステップが、
照射の間、前記ダイヤモンド材料を回転させること；又は
前記ダイヤモンド材料を照射し、前記ダイヤモンド材料を回転させ、次いで、前記ダイヤモンド材料を照射すること
の 1 つを含む、請求項 1 から 18 までのいずれかに記載の方法。

10

【請求項 20】

前記加工するステップが、前記ダイヤモンド材料を成形して作業面を形成することを含む、請求項 1 から 19 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

前記加工するステップが、耐摩耗部品、ドレッサー、伸線ダイス、ゲージストーン、及びカッターの 1 つを形成することを含む、請求項 1 から 20 までのいずれかに記載の方法。

20

【請求項 22】

1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材を、1 つ又は複数の工具に組み入れるステップをさらに含む、請求項 1 から 21 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 23】

前記照射するステップが、組み入れるステップの前、その間、又はその後で実施される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記孤立空孔点欠陥が、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個 / cm^3 の範囲の濃度を有する、請求項 1 から 23 までのいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

ダイヤモンド材料の靱性及び / 又は耐摩耗性を向上させるために照射されたダイヤモンド材料を含み、前記ダイヤモンド材料が、
1 ~ 600 ppm の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する H P H T ダイヤモンド材料；
0 . 005 ~ 100 ppm の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する C V D ダイヤモンド材料；及び
1 ~ 2000 ppm の範囲の全窒素濃度を有する天然ダイヤモンド材料
からなる群から選択され、ここで全等価孤立窒素濃度はダイヤモンド材料の F T I R スペクトルの 1 フォノン部分のデコンボリューションによって求められ、全窒素濃度は 2 次イオン質量分光法 (S I M S) によって求められ、

30

前記ダイヤモンド材料が、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個 / cm^3 の範囲の濃度を有する孤立空孔点欠陥を含む、
工具部材。

40

【請求項 26】

前記 H P H T ダイヤモンド材料が、10 ~ 300 ppm の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する、請求項 25 に記載の工具部材。

【請求項 27】

前記 C V D ダイヤモンド材料が、0 . 01 ~ 50 ppm の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する、請求項 25 に記載の工具部材。

【請求項 28】

前記天然ダイヤモンド材料が、200 ~ 2000 ppm の範囲の全窒素濃度を有する、

50

請求項 25 に記載の工具部材。

【請求項 29】

前記ダイヤモンド材料が複数の空孔点欠陥を含み、前記空孔点欠陥が、空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{21}$ 個 / cm^3 の範囲の濃度を有する、請求項 25 から 28 までのいずれか 1 項に記載の工具部材。

【請求項 30】

前記ダイヤモンド材料が複数のクラスター欠陥を含み、前記クラスター欠陥が、クラスター $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個 / cm^3 の範囲の濃度を有する、請求項 25 から 28 までのいずれか 1 項に記載の工具部材。

【請求項 31】

前記ダイヤモンド材料が複数のクラスター欠陥を含み、各クラスター欠陥が、長さにおいて、50 原子以下の最大長さを有する、請求項 25 から 28 までのいずれか 1 項に記載の工具部材。

【請求項 32】

前記ダイヤモンド材料が、青色、オレンジ色、茶色、緑色、赤色、又は紫色である、請求項 25 から 31 までのいずれか 1 項に記載の工具部材。

【請求項 33】

前記ダイヤモンド材料が、使用に際して、色が変わるようになっており、前記色の変化が、前記工具部材を取り替える必要があること、及び / 又は、過度の加熱があることを示す、請求項 25 から 32 までのいずれか 1 項に記載の工具部材。

【請求項 34】

前記工具部材が、耐摩耗部品、ドレッサー、伸線ダイス、ゲージストーン、及びカッターの 1 つである、請求項 25 から 33 までのいずれか 1 項に記載の工具部材。

【請求項 35】

請求項 25 から 34 までのいずれか 1 項に記載の 1 つ又は複数の工具部材を含む工具。

【請求項 36】

ダイヤモンド材料が、

1 ~ 600 ppm の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する H P H T ダイヤモンド材料；

0 . 005 ~ 100 ppm の範囲の全等価孤立窒素濃度を有する C V D ダイヤモンド材料；及び

1 ~ 2000 ppm の範囲の全窒素濃度を有する天然ダイヤモンド材料
からなる群から選択され、ここで全等価孤立窒素濃度はダイヤモンド材料の F T I R スペクトルの 1 フォノン部分のデコンボリューションによって求められ、全窒素濃度は 2 次イオン質量分光法 (S I M S) によって求められ、

照射ステップが、照射のエネルギー及び線量を制御して、前記ダイヤモンド材料に複数の孤立空孔点欠陥を与えることを含み、前記孤立空孔点欠陥が、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個 / cm^3 の範囲の濃度を有する、
工具用途向けのダイヤモンド材料の靱性及び / 又は耐摩耗性を向上させるための照射の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンド工具及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

どのような用途でも、工具の材料を選択するときに、使用者は、かなりの数の要素を考慮しなければならない。このような要素には、コスト、靱性、摩耗の速さ / 硬度、刃先のような望みの作業面への加工性、使用寿命、及び加工される材料による化学的作用に対する不活性が含まれる。

理想的な工具材料は、硬くて靱性のあるものである。摩滅用途において用いられる材料

10

20

30

40

50

のこれらの2つの特性は、しばしば、2つの直交軸で示される。非常に簡単に言えば、摩耗は、単位操作当たりに取り去られる材料の量の測定値である。靱性は、クラックの伝播に対する材料の耐性の尺度である。

より硬く、より靱性があり、より強く、またより耐摩耗性のある材料を提供することが、常に求められている。また、結局は費用効率が高くなり、また性能が向上することになる、より速く、より正確で、よりクリーンな生産方法を提供することも、常に求められている。これらの要求のいくつかに、少なくとも部分的に対処することが、本発明の特定の実施形態の目的である。

【0003】

ダイヤモンド材料は、多くの高性能の切削、穿孔、研削及び研磨の道具のために、一般に好まれる材料である。ダイヤモンド材料は、様々な金属、石材及び木工産業を含む、様々な産業に渡って、道具立ての解決策として用いられる。例には、航空宇宙及び自動車製造、家具生産、採石、建設、採鉱及びトンネル掘削、鉱石加工、並びに、石油及びガス産業が含まれる。

ダイヤモンドの硬度特性は、摩耗の点で、それを究極の材料にする。しかし、工具の作業温度で、応力下に、可塑的に変形するダイヤモンドの限られた能力のために、スチールのような、ずっと強靱な材料に比べて、クラックの伝播は、より速い。

ダイヤモンドの耐久性を向上させようとするこれまでの試みは、ダイヤモンド材料の生成方法を適合させること、又は、材料の生成後に、ダイヤモンド材料を処理すること、のいずれかを含んでいた。例えば、WO 01/79583は、衝撃強度及び破壊靱性を向上させて、ダイヤモンドを用いる工具の耐久性を向上させる方法を教示している。その方法は、ダイヤモンドを用いる工具の表面にイオンを注入することを含む。イオン注入は、ある材料のイオンが別の固体に注入され、そのために、その個体の物理的特性を変えることができる、材料工学の方法である。典型的な環境下に、イオンは、10ナノメートルから1マイクロメートルの深さに注入される。WO 01/79583は、0.02 μm ~ 0.2 μm の範囲の深さまで、ダイヤモンド表面に入り込むイオン注入を教示している。好ましいイオンには、クロム、ニッケル、ルテニウム、タンタル、チタン及びイットリウムが含まれる。

【0004】

US 4184079及びGB 1588445もまた、ダイヤモンド表面に入り込むのに十分なエネルギーのイオンを、ダイヤモンドに衝突させることによって、ダイヤモンドを強靱化するための方法を教示する。炭素、窒素及び水素のイオンを含む様々なイオンが提案されている。イオンが、ダイヤモンド結晶格子に転位ネットワークを形成することによって、ダイヤモンドのミクロな劈開が抑制されることが記載されている。転位は、ダイヤモンドの表面に硬い表皮を形成するように、ダイヤモンド結晶の表面の下、10ナノメートル~1マイクロメートルの深さに限定され得ることが、さらに記載されている。衝突によって注入される化学種がダイヤモンド材料に有害な影響を及ぼさないように、イオンの線量は、かなり小さく、 10^{16} から 10^{18} イオン cm^{-2} の範囲にあるべきであり、10 keVから10 MeVの範囲、より好ましくは100 keV未満のエネルギーを有するべきであることが教示されている。ダイヤモンドへのイオン衝突は、温度が、結晶構造を保つのに十分なだけ高く保たなければ、結果的に、表面の非晶質化及び軟化を生じるので、イオン衝突の間は、少なくとも500の温度を用いることが教示されている。

【0005】

GB 1588418は、工業用ダイヤモンドの摩耗特性を向上させるための方法を開示する。その方法は、ダイヤモンドの表面にイオンを注入することを含む。炭素及び窒素イオンが、この目的のために、提案されている。

US 4012300は、研磨粒子、特にダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素粒子の破砕性(friability)を、粒子を照射することによって変える方法を開示する。陽子、中性子及びガンマ線が提案され、中性子が好ましいことが提案されている。

US 2006065187は、約1050 ~ 1200で、約4% N_2/CH_4 の窒素

10

20

30

40

50

とメタンの比を有する大気中で成長し、次いでアニーリングされる、強靱なCVDダイヤモンド材料を開示している。

US2009110626は、低圧、高温のアニーリングプロセスによって処理された、窒素含有単結晶CVDダイヤモンドが、高い靱性を有することを教示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ダイヤモンド工具の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させることが、本発明の特定の実施形態の目的である。先に挙げた方法に付随する課題のいくつかを避けることが、本発明の特定の実施形態のさらなる目的である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様によれば、

ダイヤモンド材料を選択するステップ；

ダイヤモンド材料の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるために、ダイヤモンド材料を照射するステップ；及び

ダイヤモンド材料を、1つ又は複数のダイヤモンド工具部材に加工するステップを含み、

ダイヤモンド材料が、

1～600ppmの範囲の全等価孤立窒素濃度(total equivalent isolated nitrogen concentration)を有するHPHTダイヤモンド材料；

0.005～100ppmの範囲の全等価孤立窒素濃度を有するCVDダイヤモンド材料；及び

1～2000ppmの範囲の全窒素濃度を有する天然ダイヤモンド材料からなる群から選択され、

照射するステップが、ダイヤモンド材料に、複数の孤立空孔点欠陥(isolated vacancy point defect)をもたせるように、照射のエネルギー及び線量を制御することを含み、孤立空孔点欠陥が、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個/cm⁻³の範囲の濃度を有する、

方法が提供される。

【0008】

本発明は、照射がダイヤモンド材料の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるメカニズムと、ダイヤモンド結晶マトリックス内の窒素が靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるメカニズムとの間に相互作用が存在することを提案する。このメカニズムは、十分に特徴付けられていないが、1つの可能性は、クラック止めとして働き得る、及び／又は、クラック伝播を抑制し、また靱性を向上させるように働き得る、応力／歪みの領域をダイヤモンド結晶マトリックス内に導入し得る、空孔欠陥の比較的一様な分布を、照射が結晶マトリックス内に導入することである。結晶マトリックス内の窒素不純物は、照射によって導入される空孔を捕捉して、N-V-N、又はN-V中心を生成する機能を果たし得る。製造中、また使用時に、ダイヤモンド工具部材は高温になる。このため、照射によって導入された空孔は、結晶マトリックス内を移動できるようになり得る。一方、クラック止めとして働くためには、結晶マトリックス内で空孔の分布が比較的一様であることが望ましい。このため、ダイヤモンド結晶構造の中を通して空孔が移動することを防ぐために、適切な濃度の窒素が結晶マトリックス内に存在することを確保することによって、照射によって導入される空孔の比較的一様な分布が維持され得る。空孔点欠陥は、中性(V^0)及び負電荷状態(V^-)であり得る。全空孔濃度($[V_T] = [V^0] + [V^-]$)は、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{22}$ 個/cm⁻³；空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{21}$ 個/cm⁻³；空孔 $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{20}$ 個/cm⁻³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{19}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18}$

10

20

30

40

50

個 / cm^3 ; 空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$ 個 / cm^3 ; 空孔 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{19}$ 個 / cm^{-3} ; 又は、空孔 $5 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$ 個 / cm^{-3} 、又は、空孔 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ 個 / cm^3 の範囲であり得る。

【0009】

前記に加えて、CVD、HPHT、及び天然ダイヤモンドは、例えば窒素の異なる分布を有する、構造的に異なる材料であることが認められている。例えば天然ダイヤモンドは、集合した窒素欠陥を有する傾向があり（Ia型）、他方、合成CVD及びHPHTダイヤモンド材料は、孤立した窒素欠陥を有する傾向がある（Ib型）。型及び窒素欠陥分布の異なる材料は、照射を受けた後、異なる挙動を示す。さらに、窒素含有量は、CVDダイヤモンドの成長のような他の特性に影響を及ぼし得る。このため、照射によって導入される空孔欠陥と相互作用するために、ダイヤモンド材料に存在する必要がある窒素の最適な量は、照射されるダイヤモンド材料の型に応じて変わるであろう。

10

【0010】

上のことを考慮して、本発明によれば、照射される材料に対する、最適な孤立窒素濃度は、HPHTダイヤモンド材料の場合、 $1 \sim 600 \text{ ppm}$ の範囲にあり、最適な孤立窒素濃度は、CVDダイヤモンド材料の場合、 $0.005 \sim 100 \text{ ppm}$ の範囲にあり、また最適な孤立窒素濃度は、天然ダイヤモンド材料の場合、 $1 \sim 2000 \text{ ppm}$ の範囲にあることが提案される。このような材料を用いると、照射及び窒素は、うまくいくように作用して、より強靱で、より耐摩耗性のある材料を与える。

HPHTダイヤモンド材料は、 $10 \sim 300 \text{ ppm}$ 、 $10 \sim 200 \text{ ppm}$ 、 $50 \sim 250 \text{ ppm}$ 、 $100 \sim 200 \text{ ppm}$ 、 $10 \sim 100 \text{ ppm}$ 、又は $10 \sim 50 \text{ ppm}$ の範囲の全等価孤立窒素濃度を有し得る。

20

【0011】

CVDダイヤモンド材料は、 $0.01 \sim 50 \text{ ppm}$ 、 $0.05 \sim 20 \text{ ppm}$ 、 $0.08 \sim 5 \text{ ppm}$ 、又は $0.1 \sim 2 \text{ ppm}$ の範囲の全等価孤立窒素濃度を有し得る。

天然ダイヤモンド材料は、 $200 \sim 2000 \text{ ppm}$ 、 $500 \sim 1500 \text{ ppm}$ 、 $800 \sim 1300 \text{ ppm}$ 、又は $1000 \sim 1200 \text{ ppm}$ の範囲の全窒素濃度を有し得る。

前記の窒素濃度は、ダイヤモンド材料の大部分の体積に渡る平均濃度として測定されることを留意すべきである。この大部分の体積は、ダイヤモンド材料の全体積の50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、又は90%以上であり得る。これは、ダイヤモンドの異なる成長分域（sector）は、濃度変化に繋がる、異なる窒素取込み率を有するという事実 に 依る。

30

【0012】

ダイヤモンド材料の全等価孤立窒素濃度は、当業者に知られている方法によって求めることができ、例えば、この濃度は、FTIRスペクトルの1フォノン部分の吸収スペクトルのデコンボリューションによって計算できる。集合した窒素を含む窒素の全濃度は、2次イオン質量分光法（SIMS）を用いて求められ得る。

照射には、電子、中性子、X線、ガンマ線、陽子、又は α 粒子が含まれ得る。

照射は、ダイヤモンド材料に、クラック止めとして働き得る孤立空孔又は比較的小さなクラスター欠陥を生成するのに十分なエネルギーのものであるべきである。放射のエネルギーが比較的大きい、又は放射が比較的重い粒子を含む場合、炭素原子が、それらの格子サイトから、それらの格子サイトのさらなる炭素原子を叩くのに十分なエネルギーをもって叩き出され、その結果、カスケード損傷として知られているものが生じる。これにより、ダイヤモンド結晶マトリックス内に欠陥のクラスター及び応力/歪みの領域が生じ、これらは、クラックの伝播を抑制し、靱性を向上させるように働き得る。小さなクラスター欠陥は許容される。しかし、放射のエネルギーが大きすぎると、カスケード損傷は甚だしすぎるようになり、靱性及び/又は耐摩耗性は低下する。さらに、放射のエネルギーが小さすぎると、放射は、ダイヤモンド材料のバルク処理をもたらすだけ十分にダイヤモンド材料内に入り込めない。

40

【0013】

50

上のことを考慮して、個々のクラスターの大きさが大きすぎるようになることなく、多数の比較的一様に隔てられた孤立空孔、又は小さなクラスター欠陥を生成するように、ダイヤモンド材料を照射することが有利である。クラスター欠陥が生成される場合、それらは、長さにおいて、50原子以下、20原子以下、10原子以下、又は5原子以下の最大長さを好ましくは有するべきである。クラスター欠陥の大きさは、透過電子顕微鏡（TEM）又は陽電子消滅法を用いて、求めることができる。

【0014】

放射のエネルギーは、放射の種類、並びに、放射と、ダイヤモンド結晶マトリックス内でそれが当たる炭素原子との間のエネルギー移動のメカニズムに依存するであろう。放射線量もまた、放射の種類、及び、1粒子の放射当たり生成される空孔の数に依存するであろう。

10

反復プロセスは、最適な空孔欠陥レベルを見出すために用いることができる。ダイヤモンド材料が、照射、試験、再照射されるなどして、特定の工具部材の種類及び工具の用途に対して、特定のダイヤモンド材料にとっての最適な欠陥レベルを見出すことができる。

【0015】

特定の実施形態によれば、照射は、好ましくは、ダイヤモンド材料の色の変化に繋がるエネルギー及び線量率を超えている。照射が、ダイヤモンド材料の非晶質化に繋がり得るエネルギー及び線量率より下に保たれることもまた、利点がある。非晶質化は、ダイヤモンド材料の機械的特性に有害な影響を及ぼす。一般に、照射状態が長くなるほど、より多くの空孔欠陥が導入されるであろう。しかし、空孔の組入れ率は、出発材料の特質に応じて変わり得る。

20

電子では、照射は、30keV以上で；0.1MeV～12MeVの範囲；0.5MeV～10MeVの範囲；1MeV～8MeVの範囲；又は4MeV～6MeVの範囲のエネルギーを有し得る。電子照射の線量は、 $1 \times 10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^2$ 以上で； $1 \times 10^{16} \text{ e}^- / \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^{19} \text{ e}^- / \text{cm}^2$ の範囲； $1 \times 10^{17} \text{ e}^- / \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^{19} \text{ e}^- / \text{cm}^2$ の範囲；又は、 $2 \times 10^{18} \text{ e}^- / \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^{19} \text{ e}^- / \text{cm}^2$ の範囲；にあり得る。

中性子では、照射は、1.0keV～12MeVの範囲；1.0keV～10MeVの範囲；100keV～8MeVの範囲；100keV～6MeVの範囲；又は、500keV～4MeVの範囲のエネルギーを有し得る。中性子は、ある範囲のエネルギーに渡って分布している傾向がある。それゆえに、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、又は少なくとも80%の中性子が、前記の範囲の1つにある。中性子照射の線量は、中性子 $1 \times 10^{14} \text{ 個} / \text{cm}^2$ 以上で；中性子 $1 \times 10^{14} \text{ 個} / \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^{18} \text{ 個} / \text{cm}^2$ の範囲；中性子 $1 \times 10^{15} \text{ 個} / \text{cm}^2 \sim 5 \times 10^{17} \text{ 個} / \text{cm}^2$ の範囲；又は、中性子 $1 \times 10^{15} \text{ 個} / \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^{17} \text{ 個} / \text{cm}^2$ の範囲にあり得る。

30

【0016】

ガンマ線では、照射は、0.1～12MeV、0.2～10MeV、又は0.3～8MeVの範囲のエネルギーを有し得る。ガンマ線照射の線量は、 γ 線 $5 \times 10^{16} \text{ 個} / \text{cm}^2$ 以上で、 γ 線 $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{21} \text{ 個} / \text{cm}^2$ の範囲、又は、 γ 線 $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21} \text{ 個} / \text{cm}^2$ の範囲にあり得る。

本発明の特定の実施形態による照射の間、ダイヤモンド材料の温度は比較的低く保たれる。例えば、この温度は、500以下；400以下；300以下；200以下；100以下；又は50以下であり得る。温度を低く保つために、ダイヤモンド材料は、照射の間、強制的に冷却され得る。温度の上昇は、空孔欠陥の数密度を低下させるので、温度を比較的低く保つことが有利である。

40

【0017】

前記方法は、また、照射による処理に加えて、ダイヤモンド材料をアニーリングする任意選択のステップも含み得る。このアニーリングステップは、照射ステップの前、その間、又はその後で、或いはこれらの任意の組合せで、実施され得る。照射後のアニーリングステップは空孔欠陥の減少を生じ得るので、特定の用途においては、照射の前にアニーリングステップを実施することが好ましいことであり得る。アニーリングは、1600以

50

上、1800 以上、2200 以上、又は2400 以上の温度で実施され得る。本発明の実施形態は、照射と、比較的低い温度でのアニールとの組合せ、又は、照射と、高温高温でのアニールとの組合せを含み得る。実施形態は、また、放射線量の繰返し及び／又はアニーリングの繰返しの可能性を想定している。すなわち、2 回以上のアニーリング及び／又は照射ステップが実施され得る。例えば、ダイヤモンド材料は、アニーリングされ、次いで、照射され、次にアニーリングされ得る。さらに、交互に行われる照射及びアニーリングステップもまた実施され得る。代わりに、ダイヤモンド材料は、少なくとも照射後は、如何なる実質的なアニーリングステップも経ないということもあり得る。実質的なアニーリングステップは、材料の特性を、実質的に、また測定できる程度に変えるアニーリングステップを意味する。1800 未満でのアニーリングは、不活性大気中において実施され得るのに対して、1800 より上でのアニーリングは、特に、長時間のアニールが実施される場合、安定化圧力が必要であり得る。アニーリングは、通常、30 秒から50 時間まで実施される。不活性大気は、その下では、アニーリングの間に、ダイヤモンドが、それ程劣化しない大気を意味する。例には、アルゴン及びネオンが含まれる。

10

【0018】

比較的低い温度でのアニールは、特定の用途では、有利であり得る。使用中、ダイヤモンド材料は、高温になり得るし、また、ダイヤモンド工具部材を取り付ける大部分の方法は、例えば900 での、蝋付けも含む。このため、低温でのアニールが、使用中のダイヤモンド工具部材の安定した性能を保証するために有効であり得る。例えば、1500 以下、1300 以下、1200 以下、1100 以下、又は約1000 の温度での低温アニールが、特定の用途では、有効であり得る。

20

【0019】

照射は、1つ又は複数の工具部材を成形するための加工の前、その間、又はその後で実施され得る。この加工は、ダイヤモンド材料を、処理、研削、切削及び／又は成形して、1つ又は複数のダイヤモンド工具部材を形成することを含み、各工具部材は、切削刃のような作業面を有する。例えば、加工は、耐摩耗部品、ドレッサー、伸線ダイス、ゲージストーン (gauge stone)、及びカッターの1つを形成することを含み得る。例えば、工具部材は、0.5 mm以上、1 mm以上、1.5 mm以上、又は2 mm以上の長さを有する刃先を備え得る。本発明の方法は、1つ又は複数の工具に、1つ又は複数のダイヤモンド工具部材を組み入れることをさらに含み得るし、また、照射は、この組入れステップの前、その間、又はその後で実施され得る。

30

【0020】

ダイヤモンド材料を、その材料を工具に組み入れる前に照射することは、照射の結果としての靱性及び／又は耐摩耗性の向上が、工具へのダイヤモンド材料の組入れに含まれる加工ステップの間に、ダイヤモンド材料が損傷される可能性を減らすことができるという点で、利点がある。さらに、放射線によって、工具の他の構成部品が損傷され得るが、これは、ダイヤモンド材料が工具に組み入れられる前にダイヤモンド材料が照射されれば、避けられる。例えば、照射は、スチールのような金属材料の靱性を低下させ得ることが知られている。さらに、ダイヤモンド材料を用いる工具を形成するための既存の製造プロセスは、ダイヤモンドが、工具の製造の前に予め処理されていれば、決して変更される必要はない。

40

【0021】

他方、ダイヤモンド材料が工具に組み入れられた後、ダイヤモンド材料を照射することは、存在するダイヤモンド工具を処理して、それらの靱性及び／又は耐摩耗性を向上させ得るという利点を有する。さらに、照射は、靱性及び／又は耐摩耗性を向上させることが望まれる、工具内のダイヤモンド材料の、特定の部分に向けることができる。こうすれば、使用に際して、向上した靱性及び／又は耐摩耗性を有することが必要とされないことがある、ダイヤモンド材料の他の部分を照射する必要がない。

工具の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるに加えて、ダイヤモンドの靱性及び／又は耐摩耗性の向上により、ダイヤモンド材料は様々な方法で加工できる。例えば、靱性

50

の増加により、ダイヤモンド材料は、加工の間、又は使用中の、エッジでのクラック又は欠けを生じることのない、より正確な切削のための、より鋭いエッジに加工できる。

【 0 0 2 2 】

ダイヤモンド材料は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は 1 mm 以上の深さまで照射され得る。ダイヤモンド材料は、ダイヤモンド材料の全厚さに渡って照射されてもよい。

ダイヤモンド材料は、また、材料の2つ以上の面で、放射に曝され得る。例えば、ダイヤモンドの板は、放射への一様な暴露を実現するために、2つの主面で、暴露され得る。同様に、複数の小粒子は、粒子が転がり、それらの全表面に渡って、妥当な程度に一様に、放射に暴露されるように、照射の間、振り動かされ得る。照射の間の試料の回転、又は回転とそれに続く照射の繰返しは、ダイヤモンド材料の体積の全体に渡る照射を実現する助けとなり得る、及び/又は、比較的一様な空孔欠陥の分布を実現する助けとなり得る。

【 0 0 2 3 】

先行技術のイオン注入法を凌ぐ、本発明の特定の実施形態の利点は、本発明の実施形態がより高い費用効率を有し得ることである。これは、特定の実施形態が、単なる表面処理でなく、ダイヤモンド材料の体積処理をもたらすためである。それゆえに、照射は、工具部材へのダイヤモンド材料の加工の前、及び、工具への工具部材の組入れの前に、行われ得る。さらに、体積処理は、比較的簡単な取扱い要件で、材料部材の大きな体積に適用され得る。例えば、ダイヤモンド部材は、多くの表面処理で求められるように、注意して、特定の向きで取り付けられる必要がない。対照的に、先行技術のイオン注入法は、ダイヤモンド材料の加工後に実施される必要がある。これは、先行技術のイオン注入法が、一般に、ダイヤモンド材料の表面近くにおいてのみ、靱性の向上を生じるためである。このような材料の処理された表面は、ダイヤモンド材料の、例えば、切削、成形及び/又は研削による、工具部材への材料の加工により、除去されるであろう。本発明の特定の実施形態の別の利点は、工具部材を再処理する必要なしに、工具部材を再加工できることである。さらなる利点は、工具部材を形成するための加工の前の照射が、加工によって実現できる作業面を改善できることである。例えば、照射され、靱性の向上したダイヤモンド材料は、加工の間に、欠け又はクラックを刃先に生じることなく、より正確な切削のための、より鋭い刃先に加工できる。

【 0 0 2 4 】

本発明の実施形態によるダイヤモンド材料は、天然ダイヤモンド又は合成ダイヤモンドであり得る。合成ダイヤモンドは、高圧高温 (HPHT) 法によって、又は化学蒸着 (CVD) 法によって形成され得る。ダイヤモンド材料は、単結晶、多結晶、グリット (grit)、ダイヤモンド様カーボン (DLC)、又は、金属マトリックス (通常、コバルトで、PCDとして知られている) 若しくは無機マトリックス (例えば炭化ケイ素で、スケルトンで固められたダイヤモンド (skeleton cemented diamond)、又はSCDとして知られている) に分散したダイヤモンド粒子のようなコンポジットダイヤモンド材料であり得る。ダイヤモンド材料は、 1 nm 以上; 100 nm 以上; 500 nm 以上; $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上; $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上; 0.5 mm 以上; 1 mm 以上; 3 mm 以上; 又は 10 mm 以上の大きさを有する結晶を含み得る。ダイヤモンド材料は、1つ又は複数の結晶を含み得る、また、(例えば、多結晶ダイヤモンド板又はドームにおいて) 例えば 200 mm 以上に達する少なくとも1つの寸法を有する物体を形成し得る。本発明は、HPHT及びCVDダイヤモンドへの適用に特に適している。しかし、特定の実施形態は、また、天然ダイヤモンドにも適用され得る。

【 0 0 2 5 】

本発明の特定の実施形態は、 1 mm 以上、 1.5 mm 以上、又は 2 mm 以上の少なくとも1つの寸法を有するダイヤモンド工具部材の、靱性及び/又は耐摩耗性を向上させるために、中性子の照射を用いることを提案する。US 4012300は、特に中性子により、グリットを照射することによって、U.S. メッシュ120/140 (約 0.1 mm の最大粒子直径) 又はU.S. メッシュ30/40 (約 0.5 mm の最大粒子直径) の天

然ダイヤモンドグリットの破砕性を低下させる（破砕性指数を増大させる）方法を記載する。Z h o u 等（Zhou, Y., Takahashi, T., Quesnel, D. J., Funknebusch, P.D., 'Fr iability and Crushing Strength of Micrometer-Size Diamond Abrasives Used in Micr ogrinding of Optical Glass', Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1 996), 1047-1053）によれば、破砕性は、圧縮衝撃負荷条件下の、粒子状である場合の材料の破砕強度の尺度である。小さいダイヤモンド粒子の破砕性を低下させるために、中性子の照射を用いることを教示する U S 4 0 1 2 3 0 0 とは対照的に、本発明の特定の実施形態は、比較的大きなダイヤモンド工具部材の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるために、照射を用いることを提案する。放射線は、ダイヤモンド工具部材の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるために、ダイヤモンド材料の比較的大きな部材の全体に渡って、受 10 当な大きさの欠陥の適切な分布を形成できることが見出された。これは、U S 4 0 1 2 3 0 0 において、開示も示唆もされていない。

【 0 0 2 6 】

本発明の特定の実施形態によれば、ダイヤモンド材料は、I a 型、I b 型、又は I I a 型であり得る。

好ましくは、照射は、ダイヤモンド工具部材の使用寿命を、未処理ダイヤモンド工具部材の寿命の 1 0 % 以上、好ましくは 2 0 % 以上、より好ましくは 5 0 % 以上だけ、延ばす。

【 0 0 2 7 】

ダイヤモンド工具の靱性及び／又は耐摩耗性を向上させることに加えて、本発明の実施 20 形態の照射処理は、より望ましい色を有するダイヤモンド工具部材を生成するという思いがけない良い効果を有する。特有の色の工具は、色が、その性能にも関連付けられるため、本発明の工具に、性能上の利点に加え、独特の色によるブランド化をもたらすので、有益である。従来、合成ダイヤモンド工具部材は、黄色であるダイヤモンド材料を、通常含んでいた。特に良好な結果は、黄色、最も好ましくは濃い黄色のダイヤモンド材料で出発し、黄色のダイヤモンド材料を、靱性及び／又は耐摩耗性を向上させるために、照射することによって得られた。照射は、また、黄色のダイヤモンド材料の色を変えることができる。出発材料の正確な型、放射の種類、及び、照射に加えてアニーリングステップが実施 30 されるかどうかに応じて、様々な色が実現され得る。例えば、無色又は無色に近い C V D ダイヤモンドは、本発明の実施形態に従って照射された時に、青色、又は黄色がかった緑色に変わり得る。照射され、次いで、約 7 0 0 を超える温度に加熱された場合、元々は無色又は無色に近かった C V D ダイヤモンドは、照射及びアニーリング処理に応じて、無色、オレンジ色、茶色、又はピンク色に変わり得る。対照的に、黄色の I b 型 H P H T ダイヤモンドは、本発明の実施形態に従って照射された時（線量に応じて）、緑色に変わり得る。照射され、次いで、約 7 0 0 を超える温度に加熱された場合、黄色の I b 型 H P H T ダイヤモンドは、（照射及びアニールに応じて）赤色又は紫色に変わり得る。特定の切削用途において、I b 型 H P H T ダイヤモンドを照射することによって得られる緑色のダイヤモンドは、特に良好な結果をもたらすことが見出された。

【 0 0 2 8 】

さらに、本発明の特定の実施形態によるダイヤモンド材料の色は、例えば、一定の時間 40 、特定の温度を超えると、変わり得る。この色の変化は、品質管理の指標、及び／又は、ダイヤモンド工具部材を取り替える必要があるという指標として用いることができる。例えば、本発明の実施形態による、緑色の I b 型 H P H T ダイヤモンド工具部材は、高温での長期使用の後、赤色／紫色に変わり得る。これは、ダイヤモンド工具部材を取り替える必要があるという指標、及び／又は、製造上の問題に起因する過度の加熱がある（例えば、取付け又は工具デザインによる結果として、過度の加熱が起こっている）かどうかの指標としての役割を果たし得る。

【 0 0 2 9 】

本発明のより良い理解のために、また、本発明が如何に実施され得るかを示すために、本発明の実施形態が、これから、添付図を参照しながら例としてのみ説明される。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 0 】

【図 1】本発明の実施形態による方法の実施に含まれる基本的ステップを例示する。

【図 2】本発明の別の実施形態による方法の実施に含まれる基本的ステップを例示する。

【図 3】本発明の別の実施形態による方法の実施に含まれる基本的ステップを例示する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 1 】

図 1 は、本発明の実施形態による方法の実施に含まれる基本的ステップを例示する。ダイヤモンド材料 1 0 が照射されて、韌性及び / 又は耐摩耗性の向上したダイヤモンド材料 1 2 を形成する。次いで、ダイヤモンド材料 1 2 は、例えばレーザー又は機械的カッターを用い、切断されて、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 1 4 を生成する。次に、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 1 4 は、担体 1 6 に蝋付けされて、ダイヤモンド工具を形成する。

10

図 2 は、本発明の別の実施形態による方法の実施に含まれる基本的ステップを例示する。ダイヤモンド材料 2 0 が、例えば、レーザー又は機械的カッターを用い、切断されて、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 2 2 を形成する。次いで、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 2 2 は、照射されて、照射されたダイヤモンド工具部材 2 4 を生成する。次に、1 つ又は複数の照射されたダイヤモンド工具部材 2 4 は、担体 2 6 に蝋付けされて、ダイヤモンド工具を形成する。

図 3 は、本発明の別の実施形態による方法の実施に含まれる基本的ステップを例示する。ダイヤモンド材料 3 0 は、例えば、レーザー又は機械的カッターを用い、切断されて、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 3 2 を形成する。次いで、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 3 2 は、担体 3 4 に蝋付けされて、ダイヤモンド工具を形成する。次に、1 つ又は複数のダイヤモンド工具部材 3 4 は、照射されて、照射されたダイヤモンド工具部材 3 6 を形成する。

20

【 0 0 3 2 】

記載された本発明の実施形態は、ダイヤモンド材料を含む工具の韌性及び / 又は耐摩耗性を向上させる方法を提供し、この方法は、韌性及び / 又は耐摩耗性を向上させるために、ダイヤモンド材料を照射することを含む。照射処理は、ダイヤモンド材料に空孔欠陥を形成し、これらの欠陥は、ダイヤモンドマトリックス内で、窒素によって捕捉され得る。

30

本発明の実施形態において用いられるダイヤモンド材料は、天然ダイヤモンド、HPHTダイヤモンド、及びCVDダイヤモンドであり得る。天然ダイヤモンド、HPHTダイヤモンド、及びCVDダイヤモンドは、それら自身の独特の構造的及び機能的特性を有するので、用語「天然」、「HPHT」及び「CVD」は、ダイヤモンド材料の生成方法を表すだけでなく、材料自体の特有の構造的及び機能的特性もまた表すことが理解されるであろう。例えば、合成CVDダイヤモンド材料は、HPHT法を用いて合成された合成ダイヤモンド材料と、転位構造によって明確に区別され得る。合成CVDダイヤモンドでは、転位は、通常、基板の初期成長表面にほぼ垂直な方向に走っている、すなわち、基板が { 0 0 1 } 基板である場合、転位は、[0 0 1] 方向に平行に、ほぼ整列する。これは、HPHT法を用いて合成された合成ダイヤモンド材料では当てはまらない。このように、これらの 2 種の材料は、例えば X 線トポグラフで観察される、それらの異なる転位構造によって区別できる。

40

【 0 0 3 3 】

本発明の実施形態において用いられるダイヤモンド材料は、I a 型、I b 型、又は I I a 型である。I a 型及び I b 型のダイヤモンドは窒素を含む。I I a 型のダイヤモンドは、通常、窒素を含まないとして定義されるが、実際には、それらは、低濃度の窒素を含み得る。I a 型では、窒素原子は、様々なタイプの集合欠陥を形成するのに対して、I b 型のダイヤモンドでは、窒素原子は、単一不純物として孤立している傾向がある。I a 型のダイヤモンドは、無色、茶色、ピンク色、及び紫色であり得る。I b 型の天然ダイヤモンドは、濃い黄色（「カナリア色」）、オレンジ色、茶色であるか、又は緑色を帯びている

50

ことがある。ダイヤモンドの色は、結晶構造内の欠陥の数、タイプ及び分布によって決まる。結晶欠陥には、転位、マイクロクラック、双晶境界、点欠陥、及び小角粒界が含まれる。このため、例えば、ダイヤモンドの色は、不純物（例えば、窒素）のタイプ及び分布、さらには、他の欠陥（例えば、転位）のタイプ及び分布に応じて決まるであろう。ダイヤモンド内には、欠陥の多数の異なるタイプ及び下位区分が存在する。例えば、窒素欠陥だけで、非常に多くの異なるタイプが存在し、各々が、それ自身のスペクトル特性を有する。

【 0 0 3 4 】

本発明の実施形態によって形成される工具は、切削、研削、研磨、穿孔及び／又は伸線を含めて、様々な用途に使用され得る。特に良好な結果は、これまでのところ、切削用途、及び伸線で得られている。

10

工具におけるダイヤモンド材料は、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 、及び $\{100\}$ の結晶面にそれぞれ対応する、2ポイント（2-point）、3ポイント及び4ポイント結晶を含めて、かなりの数の可能な結晶方位で配置され得る。特に良好な結果は、伸線工具において、3ポイントIb型HPHTダイヤモンドで、また切削工具において、2ポイントIb型HPHTダイヤモンドで得られている。任意選択で、ダイヤモンド工具部材の作業面は、ダイヤモンド材料の単一の分域によって形作られる。

【実施例】

【 0 0 3 5 】

電子照射

20

電子照射（例えば、12 MeV以下のエネルギーを有する電子を用いる）は、通常、孤立した状態の空孔を導入する。これらは、中性（ V^0 ）及び負電荷状態（ V^- ）であり得る。照射後の全空孔濃度（ $[V_T] = [V^0] + [V^-]$ ）は、好ましくは、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{21}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{21}$ 個/cm³；空孔 $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{20}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{19}$ 個/cm³；又は、空孔 $5 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$ 個/cm³の範囲にあるべきである。このような欠陥濃度は、例えば、空孔 $1 \times 10^{15} e^- / cm^2$ 以上で；空孔 $1 \times 10^{16} e^- / cm^2 \sim 1 \times 10^{19} e^- / cm^2$ の範囲；空孔 $1 \times 10^{17} e^- / cm^2 \sim 1 \times 10^{19} e^- / cm^2$ の範囲；又は、空孔 $2 \times 10^{17} e^- / cm^2 \sim 1 \times 10^{19} e^- / cm^2$ の範囲の線量率を有する電子照射を用いて形成できる。

【 0 0 3 6 】

30

電子照射は、30 keV以上で；0.1 MeV～12 MeVの範囲；0.5 MeV～10 MeVの範囲；又は、1 MeV～8 MeVの範囲のエネルギーを有し得る。好ましいエネルギーは、窒素がドーピングされたダイヤモンドに、一様に近い空孔濃度を導入すると同時に、カスケード損傷（例えば、空孔連鎖）の生成を最低限にするエネルギーである。ここで報告される結果では、4.5 MeVが、これらの2つの要素の間の良好な妥協をもたらすことが見出された。

【 0 0 3 7 】

ダイヤモンドの温度、ビームエネルギー、ビームフラックスのような要因、及び出発ダイヤモンドの特性のような要因さえ、一定の照射実験構成及び時間で生成される $[V_T]$ に影響を及ぼし得る。照射は、通常、大気条件（約300 K）下に、取り付けられた試料を用いて、照射状態の間の温度上昇は最低限にして（例えば、100 K未満）、実施される。しかし、ビームエネルギー及びビームフラックスのような要因は、試料の加熱に繋がり得る。温度管理を危うくすることなく、高い線量率を可能にして、照射時間を最小限にするために、試料は、好ましくは、できるだけ低温に保たれる（77 Kでの低温冷却さえ、ある状況下では利点がある）。これは、商業上の理由で利点がある。

40

空孔濃度は、分光学的に測定できる。例えば、孤立空孔の濃度を測定するためには、スペクトルが、試料を冷却するために液体窒素を用い、77 Kで得られるが、その理由は、この温度で、中性及び負電荷孤立空孔にそれぞれ帰属できる、741 nm及び394 nmの鋭いピークが見られるためである。本明細書において孤立空孔の濃度を計算するために用いられる係数は、下の表1に詳細が記載されている、G. Davies, Physica B 273-274 (

50

1999) 15-23に公表されたものである。表 1 において、「A」は、77 Kで測定した、遷移のゼロフォノン線における積分吸収 ($\text{meV} \cdot \text{cm}^{-1}$) であり、吸収係数は cm^{-1} の単位で、光子エネルギーは、 meV の単位である。濃度は、 cm^{-3} の単位である。

【0038】

表 1

【表 1】

欠陥	校正
V^-	$A_{\text{ND1}} = (4.8 \pm 0.2) \times 10_{-16}[\text{V}^-]$
V^0	$A_{\text{GR1}} = (1.2 \pm 0.3) \times 10_{-16}[\text{V}^0]$

10

【0039】

一構成によれば、黄色 I b 型 H P H T 合成ダイヤモンドを電子で照射した。電子の照射は、I s o t r o n p l c . に見出されるもののような装置を用い、4.5 MeV、20 mA、50%の走査幅で2時間、実施した。試料が受けた全線量は、 $1.95 \times 10^{18} \text{e}^- / \text{cm}^2$ であった。ダイヤモンド材料の色は、緑色に変わった。実質的なアニーリングステップは実施しなかったが、工具を形成するために材料を担体に蝋付けする時に、材料は短い加熱ステップに置かれた。

照射されたダイヤモンド材料は、切削用途及び伸線用途で試験した。切削試験は、照射されたダイヤモンドが、天然石より性能が優れており、合成又は天然ダイヤモンドのいずれかの他の如何なる2ポイント又は4ポイント石より、ずっと良好であることを示した。伸線試験もまた、照射された材料の性能の向上を示した。照射されたダイヤモンド材料は、使用に際して、標準的な合成ダイヤモンドより、ずっとゆっくり劣化した。さらに、使用時に、合成又は天然ダイヤモンド材料では形成されることがある線条痕及び引っ掻き傷が、照射された材料では、認められなかった。

20

【0040】

試験は、また、フライ切削用途において、4つの照射した2ポイント H P H T ダイヤモンド工具でも行われた。電子照射は、I s o t r o n p l c . に見出されるもののような装置を用い、4.5 MeV、20 mA、50%の走査幅で2時間、実施し、試料が受けた全線量は、 $1.95 \times 10^{18} \text{e}^- / \text{cm}^2$ であった。工具部材は、標準的な蝋付け (900 において2~3分)を用い、標準的な炭化タングステンのシャンクに取り付けた。それらを、フライ切削用途に用い、CO₂レーザーミラーのような金属光学用途のための銅及びアルミニウムを加工した。このような断続切断は、工具部材に衝撃の繰返しがあるので、特に良い試験である。未処理 H P H T ダイヤモンドに比べて、照射された H P H T 工具部材の工具寿命に、約50%の向上があった。

30

別の構成において、無色又は無色に近い単結晶 C V D ダイヤモンド板を、電子で照射して、青色の材料を形成させた。この材料は、例えば、切削刃を形作るために用いることができる。切削刃は、例えば、レーザーを用いて、原板から切り出すことができる。任意選択で、この青色の材料は、オレンジ色/薄い茶色の材料を生成させるために、約700でアニーリングされてもよい。

40

【0041】

中性子照射

中性子照射は、それらの格子サイトのさらなる炭素原子を叩くのに十分なエネルギーを有する炭素原子を、それらの格子サイトから叩き出し、カスケード損傷として知られているものを生じる傾向がある。これは、クラックの伝播を抑制し、靱性を向上させる役割を果たし得る欠陥クラスター、及び応力/歪みの領域を、ダイヤモンド結晶マトリックス内に生じる。中性子のエネルギーが十分大きければ、カスケード損傷は、甚だしすぎるようになり、靱性及び/又は耐摩耗性は低下する。

上のことを考慮して、個々のクラスターの大きさが大きすぎるようになることなく、多数の孤立した、及び/又は比較的小さなクラスター欠陥を形成するように、ダイヤモンド

50

材料を照射することが有利である。クラスター欠陥の適切な大きさは、 $1.0\text{ keV} \sim 12\text{ MeV}$ の範囲； $1.0\text{ keV} \sim 10\text{ MeV}$ の範囲； $100\text{ keV} \sim 8\text{ MeV}$ の範囲； $100\text{ keV} \sim 6\text{ MeV}$ の範囲；又は、 $500\text{ keV} \sim 4\text{ MeV}$ の範囲のエネルギーを有する中性子放射を用いて形成できることが見出された。中性子は、ある範囲のエネルギーに渡って分布している傾向がある。それゆえに、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、又は少なくとも80%の中性子が、前記の範囲の1つの内にある。

【0042】

本発明による中性子の照射は、一様に近い濃度の孤立空孔及び／又は小さいクラスター欠陥を導入できると同時に、甚だしいカスケード損傷（例えば、長い空孔連鎖）の生成を最低限にできる。クラスター欠陥の濃度を測定することは困難である。しかし、孤立欠陥の濃度は、分光学的に、容易に評価できる。空孔点欠陥は、中性（ V^0 ）及び負電荷状態（ V^- ）であり得る。全孤立空孔濃度（ $[V_T] = [V^0] + [V^-]$ ）は、空孔 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{19}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18}$ 個/cm³；空孔 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$ 個/cm³；又は、空孔 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ 個/cm³の範囲にあり得る。クラスター欠陥の存在は、孤立空孔に対する吸収ピークの広がりによって検出できる。このような空孔欠陥濃度は、例えば、中性子 1×10^{14} 個/cm²以上で；中性子 1×10^{14} 個/cm²～ 1×10^{18} 個/cm²の範囲；中性子 1×10^{15} 個/cm²～ 5×10^{17} 個/cm²の範囲；又は、中性子 1×10^{15} 個/cm²～ 1×10^{17} 個/cm²の範囲の線量率を有する中性子照射を用いて、生成できる。

【0043】

本発明の実施形態は、エネルギーが大きすぎる中性子の結果として甚だしいカスケード損傷によって形成される甚だしく大きなクラスター欠陥を避けながら、中性子照射を用いて一様に散らばった多数の孤立空孔及び／又は比較的小さなクラスター欠陥を形成する可能性を想定している。これには、適切なエネルギーの中性子フラックスの注意深い選択が求められる。個々のクラスターの最大の大きさに制限のある、クラスター欠陥を生じるエネルギーを選択することが有利である。これは、不規則に広がる大きなカスケード損傷領域よりも、比較的小さく比較的一様に散らばった欠陥クラスターを形成することが望ましいという理解と一致している。それゆえに、複数のクラスター欠陥の各々は、長さが50原子以下、より好ましくは、長さが20原子以下、より一層好ましくは、長さが10原子以下、最も好ましくは、長さが5原子以下の最大の大きさを有することが好ましい。クラスター欠陥の大きさは、透過電子顕微鏡（TEM）又は陽電子消滅法を用いて求めることができる。

【0044】

先に記載したように、温度の上昇は、欠陥の数密度の低下を引き起こし得るので、照射の間、ダイヤモンド材料の温度を比較的低く保つことが有利である。中性子照射の1つの利点は、それには、ダイヤモンド材料の温度を、例えば電子照射のように大きく、上昇させない傾向があることである。このため、本発明の特定の実施形態によれば、強制冷却は必要でない。

【0045】

中性子照射の別の利点は、比較的一様な欠陥分布を実現するために、中性子照射の間、ダイヤモンド材料を、通常、回転させる必要がないことである。実際に、例えば電子照射を凌ぐ、中性子照射の1つの利点は、中性子が、試料全体に渡って、より容易に入り込んで、試料を回転させなくても、比較的一様な欠陥分布が得られる傾向があることである。このように、商業的に実行可能な仕方で、ダイヤモンド試料を通る高線量の放射を実現することが、より容易であり得る。

中性子照射されるダイヤモンド材料を選択する際には、試料が、照射後の不適切に長い期間、放射性のままでないように、注意を払う必要がある。したがって、中性子照射のために選択されたダイヤモンド材料が、中性子照射への暴露後に、不適切に長い時間、放射性のままであり得る金属又は他の含有物を実質的に含まないことを確認することが必要である。これに関連して、ダイヤモンド材料は、中性子照射後、放射能が4 Bq/g未満で

ある場合にのみ、リリース (r e l e a s e) され得る。それゆえに、中性子照射のために選択されたダイヤモンド材料は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさを有する金属含有物を好ましくは含むべきでない。金属含有物は、ダイヤモンドの全質量の、好ましくは、 0.1% 以下、 0.01% 以下、 0.001% 以下、又は 0.0001% 以下であるべきである。ダイヤモンド材料は、また、潜在的に放射性の如何なる化学種も表面から除去して、6ヶ月以下、4ヶ月以下、2ヶ月以下、1ヶ月以下、2週間以下、又は1週間以下の間、「冷める (c o o l) 」ように保たれた後、放射能レベルが、 4 Bq/g 未満になることを保証するために、照射の直前に、好ましくは、酸洗浄されるべきである。

【0046】

10

いくつかCVDダイヤモンド試料 (通常、約 $0.1\sim 0.5\text{ ppm}$ のNを含む) が、中性子で照射された。これらの処理のために、Imperial CollegeのUr²³⁵ Consort 原子炉 (Silwood Park、Ascot、英国) を用いた (この原子炉は、現在、廃炉になっている - 代わりは、Delft University (オランダ) に見出されるものであり得る) 。ダイヤモンド材料は、通常、 $14\sim 28$ 時間の間、照射され、原子炉内のエネルギー分布は、 1 MeV にピークがあり、 59% の中性子が、 $0.2\sim 2.2\text{ MeV}$ のエネルギー範囲にあり、 86% の中性子が、 $0.2\sim 12\text{ MeV}$ のエネルギー範囲にあった。

【0047】

その結果、ダイヤモンド試料は、中性子約 $5\times 10^{15}\sim 1\times 10^{16}$ 個/ cm^2 の線量を浴びた。中性子照射の結果、無色から黄色 - 緑色への色の変化が観察された。低温UV - 可視分光測定を用い (前記と同じ計算方法を用いる) 、孤立中性空孔の濃度を求めて、 $0.2\sim 0.51\text{ ppm}$ (空孔 $2\times 10^{16}\sim 5.1\times 10^{16}$ 個/ cm^3) の範囲にあった。対応する電子照射試料に比べて、GR1ピークの明瞭な広がりがあったが、これは、孤立空孔に加えて、空孔クラスターが生成することに対する証拠を示す。

20

得られる材料は、例えば、切削刃を形成するために用いることができる。切削刃は、例えばレーザーを用いて、原板から切り出すことができる。照射された材料は、任意選択で、約 700°C でアニーリングされてもよい。

【0048】

ガンマ照射

30

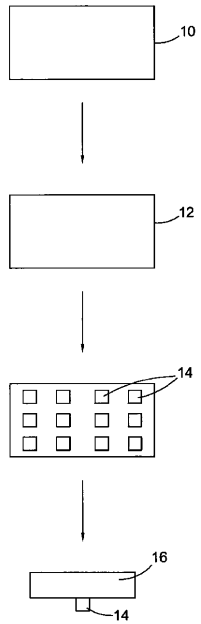
ガンマ線もまた、ダイヤモンド材料内に空孔欠陥を形成するのに用いることができる。ガンマ放射線では、照射は、 $0.1\sim 12\text{ MeV}$ 、 $0.2\sim 10\text{ MeV}$ 、又は $0.3\sim 8\text{ MeV}$ の範囲のエネルギーを有し得る。ガンマ線照射の線量は、 γ 線 5×10^{16} 個/ cm^2 以上で、 γ 線 $1\times 10^{17}\sim 5\times 10^{21}$ 個/ cm^2 の範囲、又は、 γ 線 $5\times 10^{17}\sim 1\times 10^{21}$ 個/ cm^2 の範囲にあり得る。やはり、窒素不純物が、ダイヤモンド材料の靱性及び/又は耐摩耗性への、空孔を導入することの作用を最大限に利用するために、用いられ得る。

【0049】

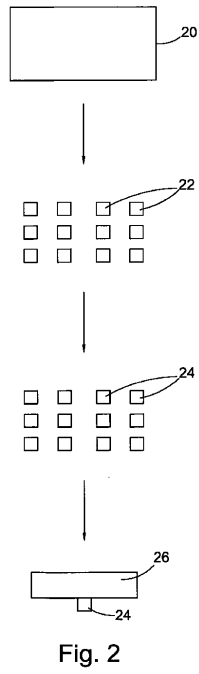
本発明が、好ましい実施形態を参照して、詳細に示され、説明されたが、当業者には、形態及び詳細における様々な変更が、添付の特許請求の範囲によって定められる本発明の範囲から逸脱することなく、なされ得ることが理解されるであろう。

40

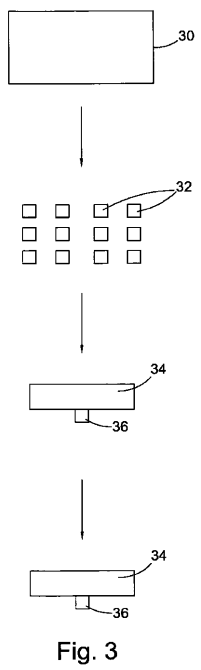
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 61/369,297
(32)優先日 平成22年7月30日(2010.7.30)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 1012807.2
(32)優先日 平成22年7月30日(2010.7.30)
(33)優先権主張国 英国(GB)
(31)優先権主張番号 61/350,973
(32)優先日 平成22年6月3日(2010.6.3)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 1009296.3
(32)優先日 平成22年6月3日(2010.6.3)
(33)優先権主張国 英国(GB)

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

- (72)発明者 トゥウィッチェン ダニエル ジェイムズ
イギリス エスエル5 8ビービー パークシャー アスコット キングス ライド パーク エ
レメント シックス リミテッド内
(72)発明者 ゲーガン サラ ルイーズ
イギリス エスエル5 8ビービー パークシャー アスコット キングス ライド パーク エ
レメント シックス リミテッド内
(72)発明者 パーキンズ ニール
イギリス エスエル5 8ビービー パークシャー アスコット キングス ライド パーク エ
レメント シックス リミテッド内
(72)発明者 スカーズブルック ジェフリー アラン
イギリス エスエル5 8ビービー パークシャー アスコット キングス ライド パーク エ
レメント シックス リミテッド内

合議体

審判長 大橋 賢一

審判官 中澤 登

審判官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2006-21963(JP,A)
特表2010-526746(JP,A)
特開昭55-126521(JP,A)
特開昭59-229227(JP,A)
特開平6-79504(JP,A)
特表2006-518699(JP,A)
特開2008-229810(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36

C30B 1/00-35/00