

202432917



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202432917 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：113100390

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 04 日

(51) Int. Cl. : C30B29/04 (2006.01)

(30) 優先權：2023/01/11 日本 2023-002185

(71) 申請人：日商住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72) 發明人：角谷均 SUMIYA, HITOSHI (JP) ; 武藤晴香 MUTO, HARUKA (JP) ; 西山宣正
NISHIYAMA, NORIMASA (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 30 頁

(54) 名稱

合成單晶鑽石

(57) 摘要

本發明之合成單晶鑽石係按原子數基準計以 200 ppm 以上 1500 ppm 以下之濃度包含氮原子者，且上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為 1 ppm 以下之合成 IIa 型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式 A 之關係：

$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15$ 式 A。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:合成單晶鑽石

2:絕緣體

3:碳源

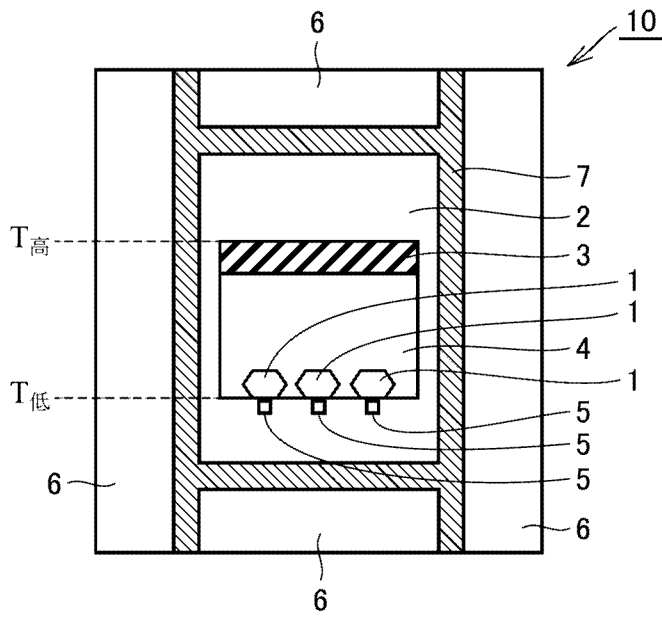
4:溶劑金屬

5:晶種

6:壓力介質

7:石墨加熱器

10:試樣室

T_高:高溫部T_低:低溫部

【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

合成單晶鑽石

【中文】

本發明之合成單晶鑽石係按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度包含氮原子者，且上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式A之關係：

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A。}$$

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:合成單晶鑽石
- 2:絕緣體
- 3:碳源
- 4:溶劑金屬
- 5:晶種
- 6:壓力介質
- 7:石墨加熱器
- 10:試樣室
- T_高:高溫部
- T_低:低溫部

【發明說明書】

【中文發明名稱】

合成單晶鑽石

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種合成單晶鑽石。本申請案主張基於2023年1月11日提出申請之日本專利申請案即日本專利特願2023-002185號之優先權。該日本專利申請案所記載之全部記載內容藉由參照而引用於本說明書中。

【先前技術】

【0002】

單晶鑽石由於具有較高之硬度，故而廣泛用於切削工具、研削工具、耐磨工具等工具。用於工具之單晶鑽石中，存在天然鑽石及合成鑽石。

【0003】

絕大多數天然鑽石包含凝集型氮原子作為雜質(Ia型)。鑽石結晶中之凝集型氮原子可阻止於工具中使用鑽石之情形時產生之塑性變形或裂痕之擴展。因此，天然鑽石之機械強度較高。然而，天然鑽石由於品質差異較大，供給量不穩定，故而於用於工業用途方面受限。

【0004】

另一方面，合成鑽石品質穩定，可穩定地供給，故而廣泛用於工業領域。

【0005】

通常之合成鑽石包含孤立置換型氮原子作為雜質(Ib型)。鑽石結晶中

之孤立置換型氮原子有其濃度越高則鑽石之機械特性越劣化之傾向。因此，於工具中使用Ib型合成鑽石之情形時，有易於產生刀尖之磨耗或缺損之傾向。

【0006】

又，合成鑽石中，亦存在幾乎不含氮氣雜質者(IIa型)。IIa型合成鑽石由於不含阻止裂痕之擴展之雜質或結晶缺陷，故而於工具中使用之情形時，有易於產生刀尖之缺損之傾向。

【0007】

因此，業界正在研究一種於合成鑽石中提昇耐磨性或耐缺損性之技術。

【0008】

例如，專利文獻1(國際公開第2019/077888號)中揭示有一種具有較高之硬度及優異之耐缺損性之合成單晶鑽石。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1]國際公開第2019/077888號

【發明內容】**【0010】**

本發明之合成單晶鑽石係按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度包含氮原子者，且

上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda 1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉

曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式A之關係：

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A。}$$

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係表示本發明之一實施方式之合成單晶鑽石之製造中使用之試樣室構成之一例的模式性剖視圖。

圖2係滑動試驗裝置之概觀圖。

【實施方式】

【0012】

[本發明所欲解決之問題]

於使用先前之合成鑽石之拉線模具、劃線工具、金屬絲導絲器(wire guide)、壓光工具等中，若於低負載且高速或長時間之條件下使加工物滑動，則有磨耗相對較快地進展之傾向。

【0013】

因此，本發明之目的在於提供一種尤其於低負載且長時間之滑動加工中亦具有優異之耐磨性之合成單晶鑽石。

[本發明之效果]

【0014】

根據本發明，可提供一種尤其於低負載且長時間之加工中亦具有優異之耐磨性之合成單晶鑽石。

【0015】

[本發明之實施方式之說明]

首先，羅列本發明之實施方式來進行說明。

(1)本發明之合成單晶鑽石係按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度包含氮原子者，且

上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 λ_1 cm^{-1} ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 λ_2 cm^{-1} 顯示出下述式A之關係：

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A。}$$

【0016】

根據本發明，可提供一種尤其於低負載且長時間之加工中亦具有優異之耐磨性之合成單晶鑽石。

【0017】

(2)於上述(1)中，上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之半高寬W可為2.7 cm^{-1} 以上4.5 cm^{-1} 以下。藉此，於將該合成單晶鑽石用作模具等耐磨工具之材料之情形時，該工具可長期具有優異之耐磨性。

【0018】

(3)於上述(1)或(2)中，於上述合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，可於波數2680 cm^{-1} 以上2695 cm^{-1} 以下之範圍內存在吸收峰。具有該吸收峰之合成單晶鑽石之滑動特性進一步提昇。

【0019】

(4)於上述(1)至(3)之任一項中，於上述合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，波數2680 cm^{-1} 以上2695 cm^{-1} 以下之範圍之吸收峰之最大吸收強度IA可為波數2160 cm^{-1} 時之吸收強度IB之1.0%以上。藉此，合成單晶鑽石之滑動特性進一步提昇。

【0020】

(5)於上述(1)至(4)之任一項中，上述合成單晶鑽石之{001}面中之<100>方向之努氏硬度可為65 GPa以上90 GPa以下。其中，上述努氏硬度係依據JIS Z 2251：2009，於溫度 $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 及試驗負載4.9 N之條件下測定。合成單晶鑽石之{001}<100>努氏硬度若為65 GPa以上，則遠比金屬材料更硬，故而可適宜用於SUS(Steel Use Stainless，不鏽鋼)或Ni合金、Ti合金等金屬材料加工之用途。

【0021】

(6)於上述(1)至(5)之任一項中，於上述合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，可不存在來自氮原子之凝集體之吸收峰。藉此，合成單晶鑽石中之氮原子之大部分作為孤立置換型氮原子而存在，故而拉伸應力易於增加，磨損磨耗之抑制效果提昇。

【0022】

[本發明之實施方式之詳情]

<鑽石結晶中之氮原子之存在形態>

首先，為加深本發明之合成單晶鑽石之理解，對決定鑽石之性能之主要因素之一即作為結晶中之雜質而存在之氮原子之存在形態進行說明。

【0023】

鑽石結晶中之氮原子根據其存在形態，可分類為孤立置換型氮原子或凝集型氮原子等。

【0024】

孤立置換型氮原子(C中心)係指於鑽石結晶中之碳原子之位置，氮原子以1原子單位置換而存在者。

【0025】

關於包含孤立置換型氮原子之合成單晶鑽石，於由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，於波數 1130 cm^{-1} 附近(即波數 $1130\pm 2\text{ cm}^{-1}$)顯示吸收峰。

【0026】

包含孤立置換型氮原子之合成單晶鑽石中由於存在來自氮原子之不成對電子，故而可利用ESR分析(ESR：Electron Spin Resonance，電子自旋共振)測定孤立置換型氮原子之濃度。除孤立置換型氮原子以外，ESR亦檢測出具有不成對電子之結晶缺陷等之信號。於此情形時，根據g值或信號之馳豫時間，可將孤立置換型氮原子分離並檢測出。

【0027】

凝集型氮原子係指於鑽石結晶中2個以上之氮原子凝集而存在者。

【0028】

凝集型氮原子於A中心(氮2原子對)、B中心(氮4原子凝集)、B'中心(平板)、H3中心(氮2原子凝集)、N3中心(氮3原子凝集)等中存在。

【0029】

A中心(氮2原子對)係指包含2個氮原子之凝集體，該2個氮原子進行共價鍵結，且各氮原子與構成鑽石結晶之碳原子置換。包含A中心(氮2原子對)之鑽石被稱為IaA型。關於包含A中心(氮2原子對)之合成單晶鑽石，於由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，於波數 1282 cm^{-1} 附近(例如，波數 $1282\pm 2\text{ cm}^{-1}$)顯示吸收峰。

【0030】

B中心(氮4原子凝集)係包含1個空位及與該空位相鄰而存在之4個氮原子之凝集體，各氮原子與構成鑽石結晶之碳原子置換。

【0031】

包含氮4原子凝集之鑽石被稱為**IaB**型。關於包含氮4原子凝集之合成單晶鑽石，於由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，於波數 1175 cm^{-1} 附近(例如，波數 $1175\pm 2\text{ cm}^{-1}$)顯示吸收峰。

【0032】

B'中心(亦稱為平板)為包含5個以上之氮原子及間隙碳之板狀凝集體，作為內包物納入於結晶內。

【0033】

包含**B'**中心(平板)之鑽石被稱為**IaB'**型。關於包含**B'**中心(平板)之合成單晶鑽石，於由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，於波數 1358 cm^{-1} 以上 1385 cm^{-1} 以下顯示吸收峰。

【0034】

H3中心(氮2原子凝集)係包含1個空位及與該空位相鄰而存在之2個氮原子之凝集體，各氮原子與構成鑽石結晶之碳原子置換。本說明書中，「與空位相鄰而存在之氮原子」意指於假設於空位之位置存在碳原子之情形時，與該碳原子之原子間距離最短之氮原子(即，最鄰近原子(nearest neighbor))。於後述**N3**中心、**B**中心中含義亦相同。

【0035】

關於包含**H3**中心(氮2原子凝集)之合成單晶鑽石，於照射短於大約 500 nm 之激發光、例如波長 325 nm 之激發光而得之螢光光譜中，於螢光波長 503 nm 附近(例如，螢光波長 $503\pm 2\text{ nm}$)顯示發光峰。

【0036】

N3中心(氮3原子凝集)係包含1個空位及與該空位相鄰而存在之3個氮

原子之凝集體，各氮原子與構成鑽石結晶之碳原子置換。

【0037】

關於包含N3中心(氮3原子凝集)之合成單晶鑽石，於照射短於大約410 nm之激發光、例如波長325 nm之激發光而得之螢光光譜中，於螢光波長415 nm附近(例如，螢光波長 415 ± 2 nm)及螢光波長420 nm以上470 nm以下之範圍內之一者或兩者顯示發光峰。

【0038】

首先，本發明人等對將先前之合成單晶鑽石用於低負載且長時間之滑動加工之情形時之磨耗形態進行了研究。其結果，推定於用於低負載且長時間之滑動加工之情形時產生之磨耗並非由機械性破壞導致之磨耗(微小劈裂之集積)，而是由於因低負載且長時間滑動而產生之疲勞之累積，從而使原子脫落而產生之磨損磨耗。

【0039】

本發明人等進行了銳意研究，結果新發現，於合成單晶鑽石在結晶中包含大量氮(200~1500 ppm)作為孤立置換型氮原子之情形時，該磨損磨耗之產生得到抑制，從而完成了本發明。

【0040】

以下對本發明之合成單晶鑽石之具體例進行說明。於本發明之圖式中，相同參照符號表示相同部分或相當部分。又，長度、寬度、厚度、深度等尺寸關係係為了圖式之清晰化及簡化而適當變更，未必表示實際之尺寸關係。

【0041】

於本說明書中，「A~B」之形式之表述意指A以上B以下，於對A無

單位之記載、僅對B記載有單位之情形時，A之單位與B之單位相同。

【0042】

於本發明中，於分別記載有1個以上之數值作為數值範圍下限及上限之情形時，亦揭示有下限所記載之任意1個數值與上限所記載之任意1個數值之組合。

【0043】

[實施方式1：合成單晶鑽石]

本發明之一實施方式(以下亦記為「本實施方式」)之合成單晶鑽石係按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度包含氮原子者，且

該合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式A之關係：

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A。}$$

【0044】

本實施方式之合成單晶鑽石尤其於低負載且長時間之加工中亦可具有優異之耐磨性。該理由並不明確，但推測如以下(i)及(ii)。

【0045】

(i)本實施方式之合成單晶鑽石按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度包含氮原子。進而，本實施方式之合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式A之關係。

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A}$$

【0046】

於本實施方式之合成單晶鑽石中，大量氮原子作為孤立置換型氮原子而存在。藉此，於合成單晶鑽石之晶格內產生較強之拉伸應力。推測該拉伸應力抑制因疲勞之累積而使原子脫落而產生之磨損磨耗。再者，上述式A與合成單晶鑽石中之氮原子之存在形態及合成單晶鑽石之內部應力之關係之詳情如後所述。

【0047】

(ii)推測本實施方式之合成單晶鑽石藉由包含大量氮氣，從而合成單晶鑽石之表面之電子狀態發生變化，滑動性提昇，摩擦係數降低。

【0048】

若於單晶鑽石中包含孤立置換型氮原子，則於該孤立置換型氮原子之周圍之晶格產生局部之拉伸應力。因此，孤立置換型氮原子成為塑性變形或破壞之起點，硬度降低且耐磨性或耐缺損性等機械特性大幅下降。因此，先前，未使單晶鑽石中存在大量孤立置換型氮原子。對此，本發明人等發現，於用於低負載且長時間之滑動加工之工具用途中，包含大量孤立置換型氮原子之單晶鑽石具有優異之滑動特性，顯示出優異之耐磨性。

【0049】

<氮原子濃度>

本實施方式之合成單晶鑽石按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度(以下，亦記為「氮原子濃度」)包含氮原子。就滑動特性提昇之觀點而言，合成單晶鑽石之氮原子濃度之下限為200 ppm以上，可為300 ppm以上，亦可為400 ppm以上。就耐磨性提昇之觀點而言，合成單晶鑽石之氮原子濃度之上限為1500 ppm以下，可為1400 ppm以下，亦

可為1300 ppm以下。合成單晶鑽石中之氮原子濃度可為200 ppm以上1500 ppm以下，可為300 ppm以上1400 ppm以下，亦可為400 ppm以上1300 ppm以下。

【0050】

合成單晶鑽石之氮原子濃度N(ppm)係於合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，求出波數1130 cm^{-1} 之吸收係數A(cm^{-1})，根據下述計算式1計算出。

$$N(\text{ppm}) = 25 \cdot A(\text{cm}^{-1}) \text{ 式1}$$

【0051】

<一級拉曼散射光譜>

本實施方式之合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式A之關係。

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A}$$

【0052】

合成單晶鑽石之內部應力之狀態可藉由將合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石(以下，亦記為標準試樣或合成IIa型單晶鑽石)之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 進行比較而評估。具體而言，可根據上述 λ_1 與 λ_2 之差($\lambda_1 - \lambda_2$)所表示之峰位移量之大小，評估合成單晶鑽石之內部應力之狀態。以下對其理由進行說明。

【0053】

用作標準試樣之合成IIa型單晶鑽石意指藉由高溫高壓下之溫差法合

成之高純度且不存在晶格缺陷或內部應變之單晶鑽石。例如，作為住友電氣股份有限公司製造之高純度IIa型單晶鑽石而進行市售。合成IIa型單晶鑽石之氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下，幾乎不含氮原子，故而於鑽石結晶內不存在內部應力。又，合成IIa型單晶鑽石於一級拉曼散射光譜中，顯示1個尖銳而較強之峰。通常，該峰之拉曼位移於 1332 cm^{-1} 至 1333 cm^{-1} 之範圍內出現。拉曼位移之值根據測定時之環境之溫度而變化。本說明書中，拉曼位移係於室溫(20°C 以上 25°C 以下)下測定之值。

【0054】

若於鑽石結晶內存在孤立置換型氮原子，則拉曼位移移至較合成IIa型單晶鑽石更低頻率之側。此時，於鑽石結晶內產生來自孤立置換型氮原子之拉伸應力。另一方面，若於鑽石結晶內不存在孤立置換型氮原子而存在凝集型氮原子，則拉曼位移移至較合成IIa型單晶鑽石更高頻率之側。此時，於鑽石結晶內不產生拉伸應力，或者產生壓縮應力。

【0055】

因此，可藉由將合成單晶鑽石中之拉曼位移 $\lambda_1\text{ cm}^{-1}$ 與合成IIa型單晶鑽石之拉曼位移 $\lambda_2\text{ cm}^{-1}$ 之值進行比較，評估合成單晶鑽石之內部應力之狀態。

【0056】

基於上述見解，本發明人等對 $\lambda_1\text{ cm}^{-1}$ 與 $\lambda_2\text{ cm}^{-1}$ 之差 $(\lambda_1 - \lambda_2)(\text{cm}^{-1})$ 所表示之峰位移量之大小與合成單晶鑽石之尤其低負載且長時間之加工中之耐磨性的關係進行了銳意研究，結果發現，於 $(\lambda_1 - \lambda_2)(\text{cm}^{-1})$ 顯示出下述式A之關係之情形時，合成單晶鑽石具有優異之滑動特性，顯示出優異之耐磨性。

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A}$$

【0057】

若 $(\lambda_1 - \lambda_2)$ 滿足上述式A之關係，則合成單晶鑽石中之孤立置換型氮原子之量足夠多，合成單晶鑽石可具有優異之滑動特性，且可具有優異之耐磨性。就耐磨性提昇之觀點而言， $(\lambda_1 - \lambda_2)$ 之下限超過-0.85，可為-0.83以上，可為-0.76以上，亦可為-0.68以上。就滑動特性提昇之觀點而言， $(\lambda_1 - \lambda_2)$ 之上限為-0.15以下，可為-0.20以下，亦可為-0.25以下。 $(\lambda_1 - \lambda_2)$ 超過-0.85且為-0.15以下，可為-0.83以上-0.15以下，可為-0.76以上-0.20以下，亦可為-0.68以上-0.25以下。

【0058】

本實施方式之合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之半高寬W可為 2.7 cm^{-1} 以上 4.5 cm^{-1} 以下。此處，半高寬意指半峰全幅值(FWHM: full width at half maximum)。推測本實施方式之合成單晶鑽石由於包含大量孤立置換型氮原子，故而因該孤立置換型氮原子產生晶格應變，峰之半高寬W擴展。

【0059】

藉由本實施方式之合成單晶鑽石中之大量孤立置換型氮原子，於鑽石表面之碳原子中產生拉伸應力，由長時間之滑動引起之原子之脫落頻度得到抑制，由疲勞導致之磨耗得到抑制。因此，於將本實施方式之合成單晶鑽石用作模具等耐磨工具之材料之情形時，該工具可長期具有優異之耐磨性。

【0060】

就耐磨性提昇之觀點而言，上述半高寬W之下限可為 2.7 cm^{-1} 以上，

可為 2.9 cm^{-1} 以上，亦可為 3.1 cm^{-1} 以上。就滑動特性提昇之觀點而言，上述半高寬 W 之上限可為 4.5 cm^{-1} 以下，可為 4.3 cm^{-1} 以下，亦可為 4.2 cm^{-1} 以下。上述半高寬 W 可為 2.7 cm^{-1} 以上 4.5 cm^{-1} 以下，可為 2.9 cm^{-1} 以上 4.3 cm^{-1} 以下，亦可為 3.1 cm^{-1} 以上 4.2 cm^{-1} 以下。

【0061】

合成單晶鑽石及標準試樣之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移及峰之半高寬係利用顯微拉曼分光裝置測定。測定係將波長 532 nm 之雷射作為激發光，於室溫(20°C 以上 25°C 以下)下進行。將測定時之拉曼分光裝置之檢測器及光學系統之溫度變化抑制為 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0062】

研磨合成單晶鑽石之任意表面，測定研磨面之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda 1\text{ cm}^{-1}$ 。研磨作為標準試樣之合成IIa型單晶鑽石之任意表面，測定研磨面之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda 2\text{ cm}^{-1}$ 。

【0063】

$\lambda 1$ 及 $\lambda 2$ 為一級拉曼散射光譜信號最強之波數。峰形狀係利用勞倫茲函數或高斯函數進行峰擬合處理而評估。基於峰擬合處理後之峰形狀，算出 $(\lambda 1 - \lambda 2)\text{ cm}^{-1}$ 之值。基於該峰形狀，獲得合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之半高寬 W 。

【0064】

<紅外吸收光譜>

於本實施方式之合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，可於波數 2680 cm^{-1} 以上 2695 cm^{-1} 以下之範圍內存在吸收峰。存在該吸收峰之合成單晶鑽石之滑動特性進一步提昇。該機制並不明

確，但本發明人等推測，晶格內之孤立置換型氮原子之電子狀態為用以提昇滑動特性之較佳狀態。

【0065】

於本發明中，於紅外吸收光譜中波數 2680 cm^{-1} 以上 2695 cm^{-1} 以下之範圍內存在吸收峰意指於吸收光譜圖之波數 2680 cm^{-1} 以上 2695 cm^{-1} 以下之範圍內，繪製基準線而製作之圖中存在極大值，包含該極大值之峰之形狀為大致左右對稱之山形之圖形。

【0066】

於本實施方式之合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，波數 2680 cm^{-1} 以上 2695 cm^{-1} 以下之範圍之吸收峰之最大吸收強度IA可為波數 2160 cm^{-1} 時之吸收強度IB之1.0%以上。藉此，合成單晶鑽石之滑動特性進一步提昇。此處，波數 2160 cm^{-1} 時之吸收強度IB係指來自由鑽石之聲子產生之吸收之吸收強度。

【0067】

最大吸收強度IA相對於吸收強度IB之百分率 $(IA/IB)\times 100$ 之下限可為1.0%以上，可為1.5%以上，亦可為2.0%以上。百分率 $(IA/IB)\times 100$ 之上限並無特別限制，例如可設為30%以下。百分率 $(IA/IB)\times 100$ 可為1.0%以上30%以下，可為1.5%以上0%以下，亦可為2.0%以上30%以下。

【0068】

於本實施方式之合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，可不存在來自氮原子之凝集體之吸收峰。於紅外吸收光譜中顯示吸收峰之氮原子之凝集體為A中心、B中心、B'中心。換言之，本實施方式之合成單晶鑽石可不含A中心、B中心、B'中心。由此，合成單

晶鑽石中之絕大多數氮原子作為孤立置換型氮原子而存在，故而拉伸應力易於增加，磨損磨耗之抑制效果提昇。

【0069】

於合成單晶鑽石包含A中心之情形時，於紅外吸收光譜中，於波數 1280 cm^{-1} 以上 1284 cm^{-1} 以下存在吸收峰A。於合成單晶鑽石包含B中心之情形時，於紅外吸收光譜中，於波數 1173 cm^{-1} 以上 1177 cm^{-1} 以下存在吸收峰B。於合成單晶鑽石包含B'中心之情形時，於紅外吸收光譜中，於波數 1358 cm^{-1} 以上 1385 cm^{-1} 以下存在吸收峰C。於合成單晶鑽石之紅外吸收光譜中，於存在吸收峰A、吸收峰B及吸收峰C之至少任一者之情形時，判斷於該紅外吸收光譜中，存在來自氮原子之凝集體之吸收峰。於合成單晶鑽石之紅外吸收光譜中，於吸收峰A、吸收峰B及吸收峰C皆不存在之情形時，判斷於該紅外吸收光譜中，不存在來自氮原子之凝集體之吸收峰。

【0070】

作為可能包含於本實施方式之合成單晶鑽石中之氮原子之形態，可例舉氮原子與空位鍵結之NV(Nitrogen-Vacancy，氮-空位)中心、或包含2個氮與空位之H3中心。其等無法於紅外吸收光譜中確認是否存在，可藉由發光確認是否存在。

【0071】

合成單晶鑽石之紅外吸收光譜係將合成單晶鑽石加工成厚度1 mm左右之板狀，將使光透過之兩面研磨成鏡面，然後利用傅立葉變換紅外光譜法，進行紅外區域內之吸光度測定而製作。測定係於室溫(20°C 以上 25°C 以下)下進行。將測定時之測定機器及試樣之溫度變化抑制為 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0072】

<{001}<100>努氏硬度>

本實施方式之合成單晶鑽石之{001}面中之<100>方向之努氏硬度(於本發明中亦記為「{001}<100>努氏硬度」)可為65 GPa以上90 GPa以下。於本發明中，以{}表示包含結晶幾何學上等效之面方位之統稱之面方位，以<>表示包含結晶幾何學上等效之方向之統稱之方向。通常之Ib型單晶鑽石(氮原子之原子數基準之濃度為50~200 ppm)之{001}面中之<100>方向之硬度為100 GPa左右。本實施方式之合成單晶鑽石可低於該值。合成單晶鑽石之{001}<100>努氏硬度若為65 GPa以上，則遠比金屬材料更硬，故而可適宜用於SUS或Ni合金、Ti合金等金屬材料加工之用途。

【0073】

上述{001}<100>努氏硬度之下限可為65 GPa以上，可為73 GPa以上，亦可為77 GPa以上。{001}<100>努氏硬度之上限可為90 GPa以下，可為87 GPa以下，亦可為85 GPa以下。{001}<100>努氏硬度可為65 GPa以上90 GPa以下，可為73 GPa以上87 GPa以下，亦可為77 GPa以上85 GPa以下。

【0074】

{001}<100>努氏硬度(以下，亦記為HK。單位為GPa)係依據JIS Z 2251：2009，於溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 及試驗負載4.9 N之條件下測定。首先，向合成單晶鑽石之{001}面內之<100>方向，以負載4.9 N產生壓痕。測定所得之壓痕較長者之對角線 $a(\mu\text{m})$ ，根據下述式2算出{001}<100>努氏硬度(HK)。

【0075】

$$\{001\}\langle 100\rangle\text{努氏硬度(HK)} = 14229 \times 4.9 / a^2 \quad \text{式2}$$

【0076】

[實施方式2：合成單晶鑽石之製造方法]

以下對實施方式1之合成單晶鑽石之製造方法之一例進行說明。實施方式1之合成單晶鑽石例如可使用具有圖1所示之構成之試樣室，利用溫差法製作。

【0077】

如圖1所示，於合成單晶鑽石1之製造中使用之試樣室10中，在由石墨加熱器7包圍之空間內配置有絕緣體2、碳源3、溶劑金屬4、晶種5，在石墨加熱器7之外部配置有壓力介質6。溫差法係指如下合成方法：於試樣室10之內部設置縱向之溫度梯度，於高溫部($T_{高}$)配置碳源3，於低溫部($T_{低}$)配置鑽石之晶種5，於碳源3與晶種5之間配置溶劑金屬4，保持為該溶劑金屬4發生溶解之溫度以上且鑽石變得熱穩定之壓力以上之條件，於晶種5上使合成單晶鑽石1生長。

【0078】

作為碳源3，較佳為使用鑽石粉末。又，亦可使用石墨(graphite)或熱解碳。

【0079】

作為溶劑金屬4，可使用選自鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)及錳(Mn)等中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金。溶劑金屬4進而可包含選自由鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、銅(Cu)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、銻(Rh)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、鎢(W)、銱(Os)、銱(Ir)及鉑(Pt)所組成之群中之1種以上之元素。

【0080】

於碳源3或溶劑金屬4中，作為氮供給源，例如可以單獨成分或混合成分之形式添加氮化鐵(Fe_2N 、 Fe_3N)、氮化鋁(AlN)、氮化磷(P_3N_4)、氮化矽(Si_3N_4)等氮化物、或三聚氰胺、疊氮化鈉等有機氮化合物。又，作為氮供給源，亦可添加包含大量氮之鑽石或石墨。藉此，所合成之合成單晶鑽石1中包含氮原子。此時，合成單晶鑽石1中之氮原子主要作為孤立置換型氮原子而存在。

【0081】

碳源3或溶劑金屬4中之氮供給源之含量以所合成之鑽石單晶中之氮原子之濃度成為200 ppm以上1500 ppm以下之方式進行調整。例如，於溶劑金屬為包含鐵-鈷-鎳之合金，且氮供給源為氮化鐵(Fe_3N)之情形時，溶劑金屬中之氮化鐵(Fe_3N)之濃度可設為0.01~0.15質量%。

【0082】

於合成單晶鑽石1之合成時，使用超高壓產生裝置，將壓力及溫度控制為規定條件。具體而言，首先，將低溫部之溫度升溫至1350~1400°C。繼而，於維持溫度之狀態下將壓力升壓至5.5 GPa(以下亦記為「第1步驟」)。繼而，以可於將壓力維持為5.5 GPa之狀態下將低溫部之溫度降低至1300°C±10°C之方式，歷時60小時逐漸減小對超高壓產生裝置之接通電力(以下亦記為「第2步驟」)。藉此，可獲得實施方式1之合成單晶鑽石。藉由如第1步驟及第2步驟般設定合成時之壓力及溫度條件，所得之合成單晶鑽石可包含大量孤立置換型氮原子。此種合成條件係本發明人等新發現者。

【0083】

再者，於使用先前之溫差法之合成單晶鑽石之製造方法中，為了維

持穩定之結晶生長，將合成時之壓力及溫度保持為固定。於此種條件下，合成單晶鑽石中之氮原子有不僅作為孤立置換型氮原子存在，亦作為凝集型氮原子存在之傾向。因此，利用先前之溫差法，無法實現 λ_1 與 λ_2 滿足上述式A之關係之合成單晶鑽石。

[實施例]

【0084】

藉由實施例更具體地說明本實施方式。但是，本實施方式不受該等實施例限定。

【0085】

[合成單晶鑽石之製作]

使用具有圖1所示之構成之試樣室，並藉由使用溶劑金屬之溫差法，合成各試樣之鑽石單晶。

【0086】

作為溶劑金屬，準備包含鐵-鈷-鎳之合金，於其中添加氮化鐵(Fe_3N)粉末作為氮供給源。溶劑金屬中之氮化鐵之濃度示於表1之「製造條件」之「氮化鐵濃度 質量%」欄。例如，於試樣2中，溶劑金屬中之氮化鐵之濃度為0.01質量%。

【0087】

碳源使用鑽石之粉末，晶種使用約0.5 mg之鑽石單晶。以使配置有碳源之高溫部與配置有晶種之低溫部之間產生數十度之溫差之方式，利用加熱器調整試樣室內之溫度。

【0088】

使用超高壓產生裝置，首先，將低溫部之溫度升溫至表1之「製造條

件」之「第1步驟」之「溫度 °C」欄中所記載的溫度。繼而，於維持溫度之狀態下將壓力升壓至5.5 GPa(第1步驟)。繼而，於表1之「第2步驟 接通電力調整」欄中記載為「有」之試樣中，以可於將壓力維持為5.5 GPa之狀態下將低溫部之溫度降低至1300°C±10°C之方式，歷時60小時逐漸減小向超高壓產生裝置之接通電力(第2步驟)。於表1之「第2步驟 接通電力調整」欄中記載為「無」之試樣中，不進行第2步驟，將第1步驟中之溫度及壓力維持60小時。藉由上述步驟，獲得各試樣之合成單晶鑽石。

【0089】

[表1]

表1

試樣 No.	製造條件			合成單晶鑽石							滑動試驗
	氮化 鐵濃 度	第1步 驟	第2步 驟	氮原子 濃度	拉曼光譜		紅外吸收光譜			{001}<100> 努氏硬度	滑動磨 耗痕跡 深度
		溫度	接通電 力調整		$\lambda_1 -$ λ_2	半高寬 W	波數 2680- 2695 cm ⁻¹ 吸 收峰	(IA/IB)x100 %	氮原子 凝集體 吸收峰		
	質量 %	°C		ppm	cm ⁻¹	cm ⁻¹				GPa	µm
1	0	1350	有	50	-0.05	2.4	無	0.1	無	98	2.00
2	0.01	1350	有	120	-0.10	2.5	無	0.4	無	93	1.50
3	0.02	1350	有	200	-0.17	2.7	有	0.7	無	87	0.85
4	0.03	1350	有	300	-0.19	2.9	有	1.5	無	85	0.65
5	0.04	1350	有	400	-0.20	3.2	有	1.5	無	83	0.53
6	0.05	1350	有	500	-0.25	3.4	有	2.4	無	87	0.42
7	0.05	1400	有	500	-0.15	3.1	有	0.3	有	95	0.50
8	0.06	1350	有	600	-0.32	3.4	有	2.6	無	85	0.35
9	0.07	1350	有	700	-0.50	3.5	有	3.0	無	84	0.33
10	0.08	1350	有	800	-0.55	3.7	有	3.3	無	82	0.31
11	0.09	1350	有	900	-0.62	3.9	有	3.5	無	80	0.29
12	0.10	1350	有	1000	-0.68	4.2	有	4.2	無	77	0.28
13	0.10	1400	有	1000	-0.52	3.5	有	0.5	有	92	0.35
14	0.13	1350	有	1300	-0.76	4.3	有	4.5	無	73	0.27
15	0.15	1350	有	1500	-0.83	4.7	有	4.7	無	65	0.26
16	0.13	1400	有	1500	-0.60	3.6	有	0.7	有	90	0.33
17	0.05	1350	無	300	-0.13	2.5	有	1.4	有	92	0.90

【0090】

[評估]

對所得之合成單晶鑽石進行氮原子濃度之測定、拉曼光譜分析、紅外光譜分析、努氏硬度之測定、及滑動試驗。

【0091】

<氮原子濃度之測定>

測定各試樣之合成單晶鑽石之氮原子濃度。具體之測定方法記載於實施方式1中，故而不重複其說明。將結果示於表1之「合成單晶鑽石」之「氮原子濃度 ppm」欄。

【0092】

<拉曼光譜分析>

製作各試樣之合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜，測定 $(\lambda_1 - \lambda_2)$ 之值及峰之半高寬 W 。具體之測定方法記載於實施方式1中，故而不重複其說明。將結果示於表1之「合成單晶鑽石」之「拉曼光譜」之「 $\lambda_1 - \lambda_2$ cm^{-1} 」及「半高寬 W cm^{-1} 」欄。

【0093】

<紅外光譜分析>

製作各試樣之合成單晶鑽石之紅外吸收光譜，確認或測定波數2680 cm^{-1} 以上2695 cm^{-1} 以下之範圍之吸收峰之有無、波數2680 cm^{-1} 以上2695 cm^{-1} 以下之範圍之吸收峰之最大吸收強度 IA 相對於波數2160 cm^{-1} 時之吸收強度 IB 的百分率 $(IA/IB) \times 100$ 、以及來自氮原子之凝集體之吸收峰之有無。具體之確認及測定方法記載於實施方式1中，故而不重複其說明。將結果示於表1之「合成單晶鑽石」之「波數2680 cm^{-1} -2695 cm^{-1} 吸收

峰」，「 $(IA/IB) \times 100\%$ 」欄。

【0094】

<{001}<100>努氏硬度>

測定各試樣之合成單晶鑽石之{001}<100>努氏硬度。具體之確認及測定方法記載於實施方式1中，故而不重複其說明。將結果示於表1之「合成單晶鑽石」之「{001}<100>努氏硬度 GPa」欄。

【0095】

<滑動試驗>

對於各試樣之合成單晶鑽石，使用圖2所示之滑動試驗裝置80進行滑動試驗。滑動試驗裝置80具備加工機60、及試樣保持部70。加工機60具備主軸61、及用於將SUS輪63固定於主軸61之固定螺絲62。試樣保持部70具備：治具76，其用於保持作為測定對象之各試樣之合成單晶鑽石1；氣缸71，其使治具76向SUS輪63方向移動；以及線性導軌72，其配置於氣缸71之周圍。SUS輪63係直徑10 mm、厚度2 mm之圓板狀，刀尖為刀尖半徑1 mm之U字形。各試樣之合成單晶鑽石1為壓抵於SUS輪63之第1面77經鑽石磨床研磨而成之板狀。合成單晶鑽石1之第1面係(100)面。

【0096】

滑動試驗之條件如下所述。以下條件符合低負載且長時間之滑動加工。

負載：0.5 N

周速：150 m/分鐘

試驗時間：200分鐘

於試驗結束時(經過200分鐘後)，測定於各試樣之合成單晶鑽石1之

表面形成之滑動磨耗痕跡深度。將結果示於表1之「滑動試驗」之「滑動磨耗痕跡深度 μm 」欄。顯示出滑動磨耗痕跡深度越小，則合成單晶鑽石之滑動特性越優異，耐磨性越優異。

【0097】

[探討]

試樣3～試樣16相當於實施例。試樣1、試樣2及試樣17相當於比較例。確認到試樣3～試樣16(實施例)相較於試樣1、試樣2及試樣17(比較例)，滑動試驗中之滑動磨耗痕跡深度較小，即便於低負載且長時間之滑動加工中，耐磨性亦優異。

【0098】

如上所述，對本發明之實施方式及實施例進行了說明，但從最初就預想亦將上述各實施方式及實施例之構成進行適當組合或進行各種變化。

應認為，此次所揭示之實施方式及實施例於所有方面均為例示，而並非限制性者。本發明之範圍由申請專利範圍而非上述實施方式及實施例所示，且意圖包含與申請專利範圍等同之含義及範圍內之所有變更。

【符號說明】

【0099】

1:合成單晶鑽石

2:絕緣體

3:碳源

4:溶劑金屬

5:晶種

6:壓力介質

7:石墨加熱器

10:試樣室

60:加工機

61:主軸

62:固定螺絲

63:SUS輪

70:試樣保持部

71:氣缸

72:線性導軌

76:治具

77:第1面

80:滑動試驗裝置

T_高:高溫部

T_低:低溫部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種合成單晶鑽石，其係按原子數基準計以200 ppm以上1500 ppm以下之濃度包含氮原子者，且

上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之拉曼位移 $\lambda_1 \text{ cm}^{-1}$ ，與氮原子之原子數基準之濃度為1 ppm以下之合成IIa型單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中的峰之拉曼位移 $\lambda_2 \text{ cm}^{-1}$ 顯示出下述式A之關係：

$$-0.85 < \lambda_1 - \lambda_2 \leq -0.15 \text{ 式A。}$$

【請求項2】

如請求項1之合成單晶鑽石，其中上述合成單晶鑽石之一級拉曼散射光譜中之峰之半高寬W為 2.7 cm^{-1} 以上 4.5 cm^{-1} 以下。

【請求項3】

如請求項1或2之合成單晶鑽石，其中於上述合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，於波數 2680 cm^{-1} 以上 2695 cm^{-1} 以下之範圍內存在吸收峰。

【請求項4】

如請求項1或2之合成單晶鑽石，其中於上述合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，波數 2680 cm^{-1} 以上 2695 cm^{-1} 以下之範圍之吸收峰之最大吸收強度IA為波數 2160 cm^{-1} 時之吸收強度IB之1.0%以上。

【請求項5】

如請求項1或2之合成單晶鑽石，其中上述合成單晶鑽石之{001}面中之 $\langle 100 \rangle$ 方向之努氏硬度為65 GPa以上90 GPa以下，

上述努氏硬度係依據JIS Z 2251：2009，於溫度 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 及試驗負載4.9 N之條件下測定。

【請求項6】

如請求項1或2之合成單晶鑽石，其中於上述合成單晶鑽石之由傅立葉變換紅外光譜法測定之紅外吸收光譜中，不存在來自氮原子之凝集體之吸收峰。

