



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117500961 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 02

(21) 申请号 202280042140.8

(22) 申请日 2022.05.02

(30) 优先权数据

2021-099431 2021.06.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/019527 2022.05.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/264706 JA 2022.12.22

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 角谷均 李真和 寺本三记

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

专利代理师 吴大建 霍玉娟

(51) Int.Cl.

G30B 29/04 (2006.01)

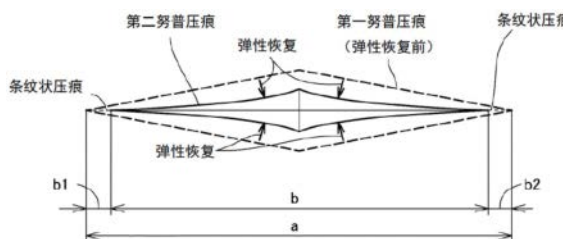
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

合成单晶金刚石及其制造方法

(57) 摘要

一种合成单晶金刚石,所述合成单晶金刚石以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子,其中,所述合成单晶金刚石包含由一个空位和与所述空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体,所述合成单晶金刚石的第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比b/a为0.90以下,所述第一努普压痕是在所述合成单晶金刚石的{110}面中的<110>方向上,依据JIS Z 2251:2009,在温度为23℃±5℃、以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入的状态下,形成于所述合成单晶金刚石的表面的压痕,所述第二努普压痕是在解除所述试验载荷后残留在所述合成单晶金刚石的表面的努普压痕。



1. 一种合成单晶金刚石,所述合成单晶金刚石以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子,其中,

所述合成单晶金刚石包含由一个空位和与所述空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体,

所述合成单晶金刚石的第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比b/a为0.90以下,

所述第一努普压痕是在所述合成单晶金刚石的{110}面中的<110>方向上,依据JIS Z 2251:2009,在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入的状态下,形成于所述合成单晶金刚石的表面的压痕,

所述第二努普压痕是在解除所述试验载荷后残留在所述合成单晶金刚石的表面的努普压痕。

2. 根据权利要求1所述的合成单晶金刚石,其中,在使用荧光分光光度计对所述合成单晶金刚石照射波长为457nm的激发光而得到的荧光光谱中,在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长510nm以上且550nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰。

3. 根据权利要求1或2所述的合成单晶金刚石,其中,在所述合成单晶金刚石的使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱中,在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长470nm以上且500nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的合成单晶金刚石,其中,在使用荧光分光光度计对所述合成单晶金刚石照射波长为830nm的激发光而得到的荧光光谱中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长1000nm以上且1300nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的合成单晶金刚石,其中,在所述合成单晶金刚石的使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长750nm以上且950nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的合成单晶金刚石,其中,所述合成单晶金刚石不包含孤立取代型氮原子。

7. 一种合成单晶金刚石的制造方法,所述合成单晶金刚石的制造方法是权利要求1至6中任一项所述的合成单晶金刚石的制造方法,其中,

所述合成单晶金刚石的制造方法具备:

第一工序,在该第一工序中,通过使用了溶剂金属的温度差法,合成以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的金刚石单晶;

第二工序,在该第二工序中,向所述金刚石单晶照射赋予10MGy以上且1000MGy以下的能量的电子束以及粒子束中的一方或双方;以及

第三工序,在该第三工序中,对所述第二工序后的所述金刚石单晶,在压力为1Pa以上且100KPa以下的非活性气体中进行加热处理,得到所述合成单晶金刚石,

所述第三工序的所述加热处理中的温度x为 1500°C 以上且 1800°C 以下,且加热时间y为1分钟以上且360分钟以下。

8. 根据权利要求7所述的合成单晶金刚石的制造方法,其中,所述第三工序中的所述温度 $x^{\circ}\text{C}$ 和所述加热时间y分钟满足下述的式1,

$$-0.097x+175 \leq y \leq -1.1x+2030 \text{ 式1.}$$

合成单晶金刚石及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及合成单晶金刚石及其制造方法。本申请主张基于在2021年6月15日申请的日本专利申请的日本特愿2021-099431号的优先权。将该日本专利申请所记载的全部记载内容通过参照而援引于本说明书中。

背景技术

[0002] 单晶金刚石非常硬,因此除了精密切削加工用刀具、木工用刀具等切削工具、或者磨削磨石用修整器、拉丝用模头、划线工具、水射流用节流孔、导丝等耐磨工具以外,在广泛的用途中被工业利用。

[0003] 天然产出的单晶金刚石(以下,也记为“天然金刚石”)大多以几百~几千ppm左右的浓度包含氮杂质作为聚集型杂质(Ia型)。天然金刚石由于在地球内部生成时的复杂的热历程,在其杂质的分布中不均大,不均匀。另外,由于在天然金刚石的生长中受到的应力、热的各种各样的变动,在晶体内部包含大量的内部应变、各种各样的晶体缺陷。因此,硬度、强度等作为工具而重要的机械特性在晶体内也存在大的偏差,由个体差异引起的差异也大,品质、工具性能不稳定。

[0004] 一部分天然金刚石是以几ppm以下的浓度包含氮杂质的高纯度品(IIa型)。但是,该天然金刚石的内部应变、缺陷多,不适于工具用途。

[0005] 这样,在天然金刚石中包含形式丰富的内部应变、结构缺陷,为了使用于工业用途,需要对晶体进行严格选择。另外,天然金刚石的成本变动、供给不稳定的风险也很大。

[0006] 另一方面,在高压高温下人工制作的合成单晶金刚石在一定的压力、温度条件下合成,因此能够稳定地供给相同品质的合成单晶金刚石。因而,作为工业用途,在品质偏差小的方面,合成单晶金刚石远优于天然金刚石。

[0007] 但是,通常合成金刚石中包含的氮杂质的浓度为100ppm左右,但由于以孤立取代型(分散型)包含(Ib型),因此使硬度、强度降低。因此,如果使用该合成金刚石作为切削工具,则存在工具寿命容易变得不充分的倾向。

发明内容

[0008] 本公开的合成单晶金刚石是以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的合成单晶金刚石,其中,

[0009] 所述合成单晶金刚石包含由一个空位和与所述空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体,

[0010] 所述合成单晶金刚石的第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比 b/a 为0.90以下,

[0011] 所述第一努普压痕是在所述合成单晶金刚石的{110}面中的<110>方向上,依据JIS Z 2251:2009,在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入的状态下,形成于所述合成单晶金刚石的表面的压痕,

[0012] 所述第二努普压痕是在解除所述试验载荷后残留在所述合成单晶金刚石的表面的努普压痕。

[0013] 本公开的合成单晶金刚石的制造方法是上述合成单晶金刚石的制造方法,其中,

[0014] 所述合成单晶金刚石的制造方法具备:

[0015] 第一工序,在该第一工序中,通过使用了溶剂金属的温度差法,合成以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的金刚石单晶;

[0016] 第二工序,在该第二工序中,向所述金刚石单晶照射赋予10MGy以上且1000MGy以下的能量的电子束以及粒子束中的一方或双方;以及

[0017] 第三工序,在该第三工序中,对所述第二工序后的所述金刚石单晶,在压力为1Pa以上且100KPa以下的非活性气体中进行加热处理,得到所述合成单晶金刚石,

[0018] 所述第三工序的所述加热处理中的温度x为1500℃以上且1800℃以下,且加热时间y为1分钟以上且360分钟以下。

附图说明

[0019] 图1是用于对努普压痕进行说明的图。

[0020] 图2是表示在本公开的一个实施方式所涉及的合成单晶金刚石的制造中使用的试样室结构的一个例子的示意性剖视图。

具体实施方式

[0021] [本公开所要解决的问题]

[0022] 从近年来的工具的长寿命化的要求出发,要求具有优异的耐缺损性的合成单晶金刚石。

[0023] 因此,本公开的目的在于提供一种具有优异的耐缺损性的合成单晶金刚石。

[0024] [本公开的效果]

[0025] 本公开的合成单晶金刚石具有优异的耐缺损性。

[0026] [本公开的实施方式的说明]

[0027] 首先,列举本公开的实施方式进行说明。

[0028] (1)本公开的合成单晶金刚石是以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的合成单晶金刚石,其中,

[0029] 所述合成单晶金刚石包含由一个空位和与所述空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体,

[0030] 所述合成单晶金刚石的第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比 b/a 为0.90以下,

[0031] 所述第一努普压痕是在所述合成单晶金刚石的{110}面中的<110>方向上,依据JIS Z 2251:2009,在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入的状态下,形成于所述合成单晶金刚石的表面的压痕,

[0032] 所述第二努普压痕是在解除所述试验载荷后残留在所述合成单晶金刚石的表面的努普压痕。

[0033] 本公开的合成单晶金刚石具有优异的耐缺损性。

[0034] (2) 优选地,在使用荧光分光光度计对所述合成单晶金刚石照射波长为457nm的激发光而得到的荧光光谱中,在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长510nm以上且550nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰。

[0035] 由此,合成单晶金刚石能够具有优异的耐缺损性。

[0036] (3) 优选地,在所述合成单晶金刚石的使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱中,在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长470nm以上且500nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰。

[0037] 由此,合成单晶金刚石能够具有优异的耐缺损性。

[0038] (4) 优选地,在使用荧光分光光度计对所述合成单晶金刚石照射波长为830nm的激发光而得到的荧光光谱中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长1000nm以上且1300nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰。

[0039] 由此,合成单晶金刚石能够具有优异的耐缺损性。

[0040] (5) 优选地,在所述合成单晶金刚石的使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长750nm以上且950nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰。

[0041] 由此,合成单晶金刚石能够具有优异的耐缺损性。

[0042] (6) 优选地,所述合成单晶金刚石不包含孤立取代型氮原子。由此,合成单晶金刚石能够具有优异的耐磨损性以及耐缺损性。

[0043] (7) 本公开的合成单晶金刚石的制造方法是上述的合成单晶金刚石的制造方法,其中,

[0044] 所述合成单晶金刚石的制造方法具备:

[0045] 第一工序,在该第一工序中,通过使用了溶剂金属的温度差法,合成以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的金刚石单晶;

[0046] 第二工序,在该第二工序中,向所述金刚石单晶照射赋予10MGy以上且1000MGy以下的能量的电子束以及粒子束中的一方或双方;以及

[0047] 第三工序,在该第三工序中,对所述第二工序后的所述金刚石单晶,在压力为1Pa以上且100KPa以下的非活性气体中进行加热处理,得到所述合成单晶金刚石,

[0048] 所述第三工序的所述加热处理中的温度 x 为 1500°C 以上且 1800°C 以下,且加热时间 y 为1分钟以上且360分钟以下。

[0049] 由此,能够得到具有优异的耐缺损性的合成单晶金刚石。

[0050] (8) 优选地,所述第三工序中的所述温度 $x^\circ\text{C}$ 和所述加热时间 y 分钟满足下述的式1,

[0051] $-0.097x+175 \leq y \leq -1.1x+2030$ 式1。

[0052] 由此,合成单晶金刚石能够具有优异的耐缺损性。

[0053] [本公开的实施方式的详细内容]

[0054] 以下,参照附图对本公开的合成单晶金刚石的具体例进行说明。在本公开的附图中,相同的附图标记表示相同部分或相当部分。另外,长度、宽度、厚度、深度等尺寸关系为了附图的清晰化和简化而适当变更,未必表示实际的尺寸关系。

[0055] 在本说明书中,“A~B”这样的形式的表述是指范围的上限下限(即A以上且B以

下),在A中没有单位的记载、仅在B中记载有单位的情况下,A的单位与B的单位相同。

[0056] 在本说明书中,用{}表示包含晶体几何学上等价的面取向的总称的面取向,用<>表示包含晶体几何学上等价的方向的总称的方向。

[0057] 在本公开中,作为数值范围下限以及上限,在分别记载有一个以上的数值的情况下,也公开了下限所记载的任意的一个数值与上限所记载的任意的一个数值的组合。例如,在作为下限记载了a1以上、b1以上、c1以上,作为上限记载了a2以下、b2以下、c2以下的情况下,公开了a1以上且a2以下、a1以上且b2以下、a1以上且c2以下、b1以上且a2以下、b1以上且b2以下、b1以上且c2以下、c1以上且a2以下、c1以上且b2以下、c1以上且c2以下。

[0058] <金刚石晶体中的氮原子的存在形态>

[0059] 首先,为了加深对本实施方式的合成单晶金刚石的理解,对作为决定金刚石的性能的主要原因之一的、作为晶体中的杂质而存在的氮原子进行说明。

[0060] 金刚石晶体中的氮原子可以根据其存在形态而分类为孤立取代型氮原子、聚集型氮原子等。

[0061] 孤立取代型氮原子(C中心)是指在金刚石晶体中的碳原子的位置处氮原子以1原子单位取代而存在的情况。

[0062] 包含孤立取代型氮原子的合成单晶金刚石在通过傅立叶变换红外分光法测定的红外吸收光谱中,在波数 1130cm^{-1} 附近(即,波数 $1130\pm 2\text{cm}^{-1}$)显示吸收峰。上述波数 $1130\pm 2\text{cm}^{-1}$ 是指波数为 1128cm^{-1} 以上且 1132cm^{-1} 以下。

[0063] 在包含孤立取代型氮原子的合成单晶金刚石中存在来自氮原子的未成对电子,因此能够利用ESR分析(ESR:Electron Spin Resonance,电子自旋共振)对孤立取代型氮原子的浓度进行测定。ESR除了对孤立取代型氮原子进行检测以外,还对具有未成对电子的晶体缺陷等信号进行检测。在该情况下,可以通过g值或信号的弛豫时间来分离并检测孤立取代型氮原子。

[0064] 聚集型氮原子是指在金刚石晶体中聚集存在两个以上的氮原子的情况。

[0065] 聚集型氮原子存在于A中心(氮2原子对)、H3中心以及H2中心(氮2原子和空位聚集)、N3中心(氮3原子聚集)、B中心(氮4原子凝缩)、B'中心或片晶等之中。

[0066] A中心(氮2原子对)是指由两个氮原子构成的聚集体,该两个氮原子形成共价键,且各个氮原子取代构成金刚石晶体的碳原子。包含A中心(氮2原子对)的金刚石被称为IaA型。包含A中心(氮2原子对)的合成单晶金刚石在通过傅立叶变换红外分光法测定的红外吸收光谱中,在波数 1282cm^{-1} 附近(例如,波数 $1282\pm 2\text{cm}^{-1}$)显示出吸收峰。上述波数 $1282\pm 2\text{cm}^{-1}$ 是指波数为 1280cm^{-1} 以上且 1284cm^{-1} 以下。

[0067] H3中心以及H2中心(氮2原子和空位聚集)是由一个空位和与该空位相邻地存在的两个氮原子构成的聚集体,各个氮原子取代构成金刚石晶体的碳原子。H3中心的电荷为中性,H2中心具有负电荷。在本说明书中,“与空位相邻地存在的氮原子”是指在假定为在空位的位置存在碳原子的情况下,位于与该碳原子的原子间距离为最短的距离的氮原子(即,最近邻原子(nearest neighbor))。在后述的N3中心、B中心中也是同义的。

[0068] 包含H3中心的合成单晶金刚石在使用荧光分光光度计照射波长为457nm的激发光而得到的荧光光谱中,在波长 $503\pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长510nm以上且550nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰。在此,波长 $503\pm 2\text{nm}$ 的范围内的发光峰是相当于H3中心的

零声子线的发光峰。波长510nm以上且550nm以下的范围内的发光峰是相当于H3中心的子带(声子边带)的发光峰。波长500nm以上且550nm以下的范围内的发光峰有时在该范围内被观察为一个以上的山形的峰。上述波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为501nm以上且505nm以下。

[0069] 包含H3中心的合成单晶金刚石在使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱中,在波长 $503\text{nm} \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长470nm以上且500nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰。在此,波长 $503\text{nm} \pm 2\text{nm}$ 的范围内的吸收峰是相当于H3中心的零声子线的吸收峰,波长470nm以上且500nm以下的范围内的吸收峰是相当于H3中心的子带(声子边带)的吸收峰。波长470nm以上且500nm以下的范围内的吸收峰有时在该范围内被观察为一个以上的山形的峰。上述波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为501nm以上且505nm以下。

[0070] 包含H2中心的合成单晶金刚石在使用荧光分光光度计照射波长为830nm的激发光而得到的荧光光谱中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长1000nm以上且1300nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰。在此,波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内的发光峰是相当于H2中心的零声子线的发光峰,波长1000nm以上且1300nm以下的范围内的发光峰是相当于H2中心的子带(声子边带)的发光峰。波长1000nm以上且1300nm以下的范围内的发光峰有时在该范围内被观察为一个以上的山形的峰。上述波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为984nm以上且988nm以下。

[0071] 包含H2中心的合成单晶金刚石在使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长750nm以上且950nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰。在此,波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内的吸收峰是相当于H2中心的零声子线的吸收峰,波长750nm以上且950nm以下的范围的吸收峰是相当于H2中心的子带(声子边带)的吸收峰。波长750nm以上且950nm以下的范围的吸收峰有时在该范围内被观察为一个以上的山形的峰。上述波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为984nm以上且988nm以下。

[0072] 用于得到上述荧光光谱以及吸收光谱的光学测定在室温($23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 、即 18°C 以上且 28°C 以下)下进行。此外,当在室温下得到的荧光光谱和/或吸收光谱中难以判别峰位置的情况下,光学测定在液氮温度77K下进行。

[0073] N3中心(氮3原子和空位聚集)是由一个空位和与该空位相邻地存在的三个氮原子构成的聚集体,各个氮原子取代构成金刚石晶体的碳原子。

[0074] 包含N3中心(氮3原子和空位聚集)的合成单晶金刚石在照射比大约410nm短的激发光、例如波长为325nm的激发光而得到的荧光光谱中,在荧光波长415nm附近(例如,荧光波长 $415 \pm 2\text{nm}$)以及荧光波长420nm以上且470nm以下的范围内的一方或双方中显示出发光峰。上述荧光波长 $415 \pm 2\text{nm}$ 是指荧光波长为409nm以上且417nm以下。

[0075] B中心(氮4原子和空位聚集)是由一个空位和与该空位相邻地存在的四个氮原子构成的聚集体,各个氮原子取代构成金刚石晶体的碳原子。

[0076] 包含B中心(氮4原子和空位聚集)的金刚石被称为IaB型。包含B中心的合成单晶金刚石在通过傅立叶变换红外分光法测定的红外吸收光谱中,在波数 1175cm^{-1} 附近(例如,波数 $1175 \pm 2\text{cm}^{-1}$)显示出吸收峰。上述波数 $1175 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 是指波数为 1173cm^{-1} 以上且 1177cm^{-1} 以下。

[0077] B'中心(也被称为片晶)是由五个以上的氮原子和晶格间碳构成的板状的聚集体,作为内包物被摄入晶体内部。

[0078] 包含B'中心(片晶)的金刚石被称为IaB'型。包含B'中心(片晶)的合成单晶金刚石

在通过傅立叶变换红外分光法测定的红外吸收光谱中,在波数 1358cm^{-1} 以上且 1385cm^{-1} 以下显示出吸收峰。

[0079] 上述的聚集体包含在天然金刚石中,通常几乎不包含在以往的合成单晶金刚石中。

[0080] 本发明的发明人新发现了,在上述聚集体中,能够容易地在合成单晶金刚石中形成H3中心和/或H2中心,包含H3中心和/或H2中心的合成单晶金刚石的晶体应变少,结构稳定。而且,新发现了,通过在合成单晶金刚石中优势地形成H3中心和/或H2中心,能够以低成本提高合成单晶金刚石的硬度、强度、耐磨损性、耐缺损性等机械特性,从而完成了本公开。

[0081] [实施方式1:合成单晶金刚石]

[0082] 本实施方式的合成单晶金刚石是以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的合成单晶金刚石,其中,

[0083] 该合成单晶金刚石包含由一个空位和与该空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体,

[0084] 该合成单晶金刚石的第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比 b/a 为0.90以下,

[0085] 该第一努普压痕是在该合成单晶金刚石的{110}面中的 $\langle 110 \rangle$ 方向上,依据JIS Z 2251:2009,在温度为 $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 、以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入的状态下,形成于该合成单晶金刚石的表面的压痕,

[0086] 该第二努普压痕是在解除该试验载荷后残留在该合成单晶金刚石的表面的努普压痕。

[0087] 本实施方式的合成单晶金刚石能够具有优异的耐缺损性。进一步地,本实施方式的合成单晶金刚石也能够具有优异的耐磨损性。其理由尚不明确,但推测为如下述(i)~(iii)所述。

[0088] (i) 本实施方式的合成单晶金刚石以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子。由此,合成单晶金刚石中的氮原子彼此容易聚集。因此,在该合成单晶金刚石中容易存在包含氮原子的聚集体,该合成单晶金刚石的耐磨损性、耐缺损性提高。

[0089] (ii) 本实施方式的合成单晶金刚石包含由一个空位和与该空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体。即,本实施方式的合成单晶金刚石包含H3中心和/或H2中心。通过在合成单晶金刚石中存在H3中心和/或H2中心,合成单晶金刚石的硬度、强度、耐磨损性、耐缺损性等机械特性提高。

[0090] 进一步地,H3中心和/或H2中心抑制对合成单晶金刚石施加负荷时产生的裂纹、塑性变形的产生。另外,即使局部地产生这些裂纹、塑性变形,其进展也被H3中心和/或H2中心阻止,该合成单晶金刚石不至于破坏。这样,包含H3中心和/或H2中心的合成单晶金刚石的破坏强度以及弹性变形性提高,耐缺损性提高。

[0091] (iii) 在本实施方式的合成单晶金刚石中,第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比 b/a 为0.90以下。该合成单晶金刚石具有优异的韧性和耐缺损性。

[0092] <氮原子浓度>

[0093] 本实施方式的合成单晶金刚石以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的

浓度的氮原子(以下,也将氮原子的原子数基准的浓度记为“氮原子浓度”)。若氮原子浓度为50ppm以上,则合成单晶金刚石中的氮原子容易形成包含氮原子的聚集体。若氮原子浓度为1000ppm以下,则合成单晶金刚石能够具有优异的耐磨损性以及耐缺损性。

[0094] 合成单晶金刚石中的氮原子浓度的下限优选为100ppm以上,优选为150ppm以上,优选为200ppm以上,优选为250ppm以上,优选为300ppm以上。合成单晶金刚石中的氮原子浓度的上限优选为900ppm以下,优选为850ppm以下,优选为800ppm以下。合成单晶金刚石中的氮原子浓度优选为50ppm以上且900ppm以下,优选为50ppm以上且850ppm以下,优选为100ppm以上且1000ppm以下,优选为100ppm以上且900ppm以下,优选为100ppm以上且850ppm以下,优选为150ppm以上且1000ppm以下,优选为150ppm以上且900ppm以下,优选为150ppm以上且850ppm以下,优选为250ppm以上且1000ppm以下,优选为250ppm以上且900ppm以下,优选为250ppm以上且850ppm以下。

[0095] 合成单晶金刚石中的氮原子浓度可以通过二次离子质谱分析法(SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometry)进行测定。

[0096] 确认到以下情况:只要在同一试样中进行测定,则即使变更测定区域的选择部位并进行多次测定,测定结果也几乎没有偏差,即使任意地设定测定区域,结果也不会随意变化。

[0097] <聚集型氮原子>

[0098] 本实施方式的合成单晶金刚石包含由一个空位和与该空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体。即,本实施方式的合成单晶金刚石包含H3中心和/或H2中心。通过在合成单晶金刚石中存在H3中心和/或H2中心,合成单晶金刚石的硬度、强度、耐磨损性、耐缺损性等机械特性提高。

[0099] 进一步地,H3中心和/或H2中心抑制对合成单晶金刚石施加负荷时产生的裂纹、塑性变形的产生。另外,即使局部地产生这些裂纹、塑性变形,其进展也被H3中心和/或H2中心阻止,该合成单晶金刚石不至于破坏。这样,包含H3中心和/或H2中心的合成单晶金刚石的破坏强度以及弹性变形性提高,耐缺损性提高。

[0100] 合成单晶金刚石包含H3中心和/或H2中心这一情况可以通过使用荧光分光光度计而得到的荧光光谱和/或使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱来确认。

[0101] 在使用荧光分光光度计对合成单晶金刚石照射波长为457nm的激发光而得到的荧光光谱(横轴:波长(nm)、纵轴:荧光强度或发光强度)中,在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长510nm以上且550nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰的情况下,判断为该合成单晶金刚石包含H3中心。上述波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为501nm以上且505nm以下。在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内存在发光峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。在波长510nm以上且550nm以下的范围内存在发光峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。

[0102] 在合成单晶金刚石的使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱(横轴:波长(nm)、纵轴:吸光度或吸收系数)中,在波长 $503\text{nm} \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长470nm以上且500nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰的情况下,判断为该合成单晶金刚石包含H3中心。上述波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为501nm以上且505nm以下。在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内存在吸收峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。在波长470nm以上且500nm以下的范围内存在吸收峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。

[0103] 通常,在合成单晶金刚石包含H3中心的情况下,上述的荧光光谱中的发光峰以及上述吸收光谱中的吸收峰均存在。另一方面,在发光峰以及吸收峰中的任一方非常小,难以确认到该非常小的峰的存在,仅确认到发光峰以及吸收峰中的任一方的情况下,也判断为合成单晶金刚石包含H3中心。

[0104] 在使用荧光分光光度计对合成单晶金刚石照射波长为830nm的激发光而得到的荧光光谱(横轴:波长(nm)、纵轴:荧光强度或发光强度)中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长1000nm以上且1300nm以下的范围内的一方或双方中存在发光峰的情况下,判断为该合成单晶金刚石包含H2中心。上述波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为984nm以上且988nm以下。在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内存在发光峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。在波长1000nm以上且1300nm以下的范围内存在发光峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。

[0105] 在合成单晶金刚石的使用紫外可见分光光度计而得到的吸收光谱(横轴:波长(nm)、纵轴:吸光度或吸收系数)中,在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长750nm以上且950nm以下的范围内的一方或双方中存在吸收峰的情况下,判断为该合成单晶金刚石包含H2中心。上述波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 是指波长为984nm以上且988nm以下。在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内存在吸收峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。在波长750nm以上且950nm以下的范围内存在吸收峰意味着在上述范围内存在峰的极大值。

[0106] 通常,在合成单晶金刚石包含H2中心的情况下,上述的荧光光谱中的发光峰以及上述吸收光谱中的吸收峰均存在。另一方面,在发光峰以及吸收峰中的任一方非常小,难以确认到该非常小的峰的存在,仅确认到发光峰以及吸收峰中的任一方的情况下,也判断为合成单晶金刚石包含H2中心。

[0107] <孤立取代型氮原子>

[0108] 本实施方式的合成单晶金刚石优选不包含孤立取代型氮原子。本发明的发明人得到了如下新见解:若在金刚石晶体中包含孤立取代型氮原子,则在其周围的晶格产生局部的拉伸应力,其成为塑性变形、破坏的起点,硬度降低,耐磨损性、耐缺损性降低。基于该见解,本发明的发明人发现了,从耐磨损性、耐缺损性的提高的观点出发,优选在金刚石晶体中不包含孤立取代型氮原子。

[0109] 合成单晶金刚石不包含孤立取代型氮原子这一情况可以通过利用傅立叶变换红外分光法测定的红外吸收光谱来进行确认。具体而言,在该红外吸收光谱中,当在波数 $1130 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 的范围内不存在吸收峰的情况下,判断为该合成单晶金刚石不包含孤立取代型氮原子。上述波数 $1130 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 是指波数为 1128cm^{-1} 以上且 1132cm^{-1} 以下。

[0110] 在红外吸收光谱中,在波数 $1130 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 的范围内存在肩峰,当不明确该肩峰是否为来自孤立取代型氮原子的吸收峰的情况下,通过进行ESR分析,能够判断有无孤立取代型氮原子。当在合成单晶金刚石中不存在孤立取代型氮原子的情况下,单晶金刚石中不存在未成对电子。因而,这样的单晶金刚石在进行ESR分析时检测不到信号。由此,能够确认在合成单晶金刚石中不存在孤立取代型氮原子。

[0111] <第二努普压痕b相对于第一努普压痕a之比 b/a >

[0112] 本实施方式的合成单晶金刚石的第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比 b/a 为0.90以下,该第一努普压痕是在该合成单晶金刚石的{110}面中的<110>方向上,依据JIS Z 2251:2009,在温度为 $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 、

以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入的状态下,形成于该合成单晶金刚石的表面的压痕,是努普压头与该合成单晶金刚石的接触界面。该第二努普压痕是解除该试验载荷后残留在该合成单晶金刚石的表面的努普压痕。例如如图1所示,第二努普压痕是菱形的各边向内侧弯曲而成的形状。以下,将第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b相对于第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a之比 b/a 也记为“ $\{110\}\langle 110\rangle b/a$ ”。作为用于第一努普压痕以及第二努普压痕的测定的试验装置,例如可以使用Mitsutoyo制造的显微维氏硬度试验机HM(Mitsutoyo HM)。对于第一努普压痕,在试验装置附带的光学显微镜中有时难以测量,因此优选利用激光显微镜、扫描型显微镜从3000~10000倍的图像进行测量。

[0113] JIS Z 2251:2009中规定的努普硬度试验作为工业材料的硬度的测定方法之一是公知的。努普硬度试验是通过以预定的温度以及预定的载荷(试验载荷)将努普压头按压于被测定材料来求出被测定材料的硬度的试验。在本实施方式中,预定的温度为 $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ (即, 18°C 以上且 28°C 以下),预定的载荷为4.9N。

[0114] 努普压头是指具有底面为菱形的四棱锥形状的金剛石制成的压头。在努普硬度试验中,将与努普压头的底面相对侧的顶点侧压入被测定材料。在本说明书中,努普压痕被定义为包含如下内容的含义:在温度为 $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、以及试验载荷为4.9N的条件下将努普压头压入被测定材料的表面的状态下形成于被测定材料(在本实施方式中为合成单晶金刚石)的表面的菱形的痕迹即第一努普压痕(参照图1的“第一努普压痕”)、以及在刚解除试验载荷之后残留于被测定材料的表面的永久变形的痕迹即第二努普压痕(参照图1的“第二努普压痕”)。

[0115] 在通常的金属材料那样的完全塑性体中,压入努普压头的状态下的第一努普压痕与去除努普压头后残留的第二努普压痕为相等的形状。努普压痕在试验载荷的解除前后呈相同形状,例如,为图1中的作为“第一努普压痕”以虚线示出的菱形。因而,在完全塑性体中,第一努普压痕的长的一方的对角线的长度a(参照图1)与第二努普压痕的长的一方的对角线的长度b(参照图1)相同($a=b$)。

[0116] 另一方面,在被测定材料为弹性体的情况下,当去除压头而解除试验载荷时,在努普压痕中产生表示图1的弹性恢复的箭头方向的弹性恢复,努普压痕试图恢复原状而到达永久变形的痕迹(弹性恢复)。在该情况下,上述a与上述b示出 $a>b$ 的关系。

[0117] 若表示图1的弹性恢复的箭头的方向的恢复变大,则上述b相对于上述a之比 b/a 变小。即,比 b/a 的值越小,表示弹性恢复(弹性性质)越大。

[0118] 以往的一般的单晶金刚石由于弹性非常小,因此上述a与上述b为相同的长度($a=b$)。另一方面,在本实施方式的合成单晶金刚石中,上述b相对于上述a之比 b/a 为0.90以下,具有大的弹性,因此相对于拉伸应力的耐龟裂产生性提高。因此,在将合成单晶金刚石用作工具的材料的情况下,缓和施加于刀尖的应力集中,抑制由刀尖的缺损引起的损伤。

[0119] 进一步地,本实施方式的合成单晶金刚石在用于要求超精密的切削的情况下,刀尖弹性变形,因此不易产生由在镜面加工等中成为问题的切削痕迹引起的衍射现象(所谓的彩虹状花纹)。

[0120] 在本实施方式所涉及的合成单晶金刚石中,上述b相对于上述a之比 b/a 为0.90以下。如果上述比(b/a)的值超过0.90,则脆性变高,在施加局部的应力的情况下,容易产生裂纹。

[0121] 从提高耐缺损性的观点出发,上述比(b/a)的上限为0.90以下,优选为0.888以下,优选为0.88以下,更优选为0.86以下,进一步优选为0.84以下。从抑制因加工中的刀尖的变形而使加工性变差的观点出发,比b/a的下限为0.66以上,优选为0.70以上。比b/a优选为0.66以上且0.90以下,优选为0.70以上且0.90以下,更优选为0.72以上且0.88以下,进一步优选为0.74以上且0.86以下。

[0122] 在本说明书中,第一努普压痕中的长的一方的对角线的长度a以及第二努普压痕中的长的一方的对角线的长度b通过下述方法进行测量。

[0123] 在被测定材料(合成单晶金刚石)的{110}面的<110>方向上,依据在JIS Z 2251:2009中规定的条件下进行的努普硬度试验,在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 以及试验载荷为4.9N的条件下,压入努普压头。之后,在解除试验载荷后,利用通常的显微硬度计所配备的光学显微镜对形成于合成单晶金刚石的表面的永久变形的第二努普压痕进行观察,或者利用激光显微镜进行观察,由此对第二努普压痕中的长的一方的对角线的长度b进行测量。

[0124] 进一步地,利用高分辨率扫描型电子显微镜(例如,场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM))、高灵敏度微分干涉显微镜(通过偏振干涉赋予干涉色的对比度而可视化的显微镜)对解除试验载荷后的合成单晶金刚石的表面精密地进行观察。

[0125] 当通过高分辨率扫描型电子显微镜、高灵敏度微分干涉显微镜对合成单晶金刚石的表面进行观察时,如图1所示,从永久变形的第二努普压痕的顶点朝向第二努普压痕的外侧,观察到在通常的光学显微镜中没有观察到的极少的条纹状压痕。

[0126] 对第二努普压痕中的长的一方的对角线的长度b、与长的一方的对角线的一侧的第一端部连续的条纹状压痕的长度b1、以及与该第一端部相对侧的第二端部连续的条纹状压痕的长度b2进行测量。将长的一方的对角线的长度b、条纹状压痕的长度b1以及条纹状压痕b2的合计(b+b1+b2)作为第一努普压痕中的长的一方的对角线的长度a。

[0127] 确认到以下情况:只要在同一试样中进行测定,则即使变更测定区域的选择部位并进行多次测定,测定结果也几乎没有偏差,即使任意地设定测定区域,结果也不会随意变化。

[0128] [实施方式2:合成单晶金刚石的制造方法]

[0129] 以下,对实施方式1的合成单晶金刚石的制造方法的一个例子进行说明。

[0130] 本实施方式的合成单晶金刚石的制造方法是实施方式1的合成单晶金刚石的制造方法,其中,

[0131] 该合成单晶金刚石的制造方法具备:

[0132] 第一工序,在该第一工序中,通过使用了溶剂金属的温度差法,合成以原子数基准计包含50ppm以上且1000ppm以下的浓度的氮原子的金刚石单晶;

[0133] 第二工序,在该第二工序中,向该金刚石单晶照射赋予10MGy以上且1000MGy以下的能量的电子束以及粒子束中的一方或双方;以及

[0134] 第三工序,在该第三工序中,对该第二工序后的该金刚石单晶,在压力为1Pa以上且100KPa以下的非活性气体中进行加热处理,得到该合成单晶金刚石,

[0135] 该第三工序的该加热处理中的温度x为 1500°C 以上且 1800°C 以下,且加热时间y为1分钟以上且360分钟以下。

[0136] (第一工序)

[0137] 金刚石单晶例如可以使用具有图2所示的结构试样室,通过温度差法来制作。

[0138] 如图2所示,在用于制造金刚石单晶1的试样室10中,在由石墨加热器7包围的空间内配置有绝缘体2、碳源3、溶剂金属4、晶种5,在石墨加热器7的外部配置有压力介质6。温度差法是指如下的合成方法:在试样室10的内部设置纵向的温度梯度,在高温部(Thigh)配置碳源3,在低温部(Tlow)配置金刚石的晶种5,在碳源3与晶种5之间配置溶剂金属4,保持为在该溶剂金属4溶解的温度以上使金刚石变得热稳定的压力以上的条件而使金刚石单晶1在晶种5上生长。例如,将试样室内的压力控制在5.0~6.0GPa,将低温部的温度控制在1360℃~1380℃的范围内,保持50~200小时,使金刚石单晶在晶种上生长。

[0139] 作为碳源3,优选使用金刚石粉末。另外,也可以使用石墨(graphite)、热解碳。作为溶剂金属4,可以使用选自铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)以及锰(Mn)中的一种以上的金属或包含这些金属的合金。

[0140] 在碳源3或溶剂金属4中,作为氮供给源,例如可以添加氮化铁(Fe_2N 、 Fe_3N)、氮化铝(AlN)、氮化磷(P_3N_4)、氮化硅(Si_3N_4)等氮化物、三聚氰胺、叠氮化钠等有机氮化合物作为单体或混合体。另外,作为氮供给源,也可以添加大量包含氮的金刚石、石墨。由此,在合成的金刚石单晶中包含氮原子。此时,金刚石单晶中的氮原子主要作为孤立取代型氮原子存在。

[0141] 将碳源3或溶剂金属4中的氮供给源的含量调整为所合成的金刚石单晶中的氮原子的浓度为50ppm以上且1000ppm以下。例如,在碳源中,可以使来自氮供给源的氮原子的含量为200ppm以上且3000ppm以下。另外,在溶剂金属中,例如在溶剂金属为由铁-钴-镍构成的合金、氮供给源为 Fe_3N 的情况下,可以使氮供给源的含量为0.01质量%以上且0.2质量%以下。

[0142] 溶剂金属4还可以包含选自由钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铜(Cu)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、铑(Rh)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)、钨(Os)、铱(Ir)以及铂(Pt)组成的群组中的一种以上的元素。

[0143] (第二工序)

[0144] 接着,对所得到的金刚石单晶照射赋予10MGy以上且1000MGy以下的能量的电子束以及粒子束中的任一方或双方。由此,在金刚石单晶内导入晶格缺陷,形成空位。

[0145] 若照射的能量的量小于10MGy,则存在晶格缺陷的导入变得不充分的隐患。另一方面,若能量的量大于1000MGy,则存在生成过剩的空位、晶体性大幅降低的隐患。因而,能量的量优选为10MGy以上且1000MGy以下。

[0146] 作为粒子束,可以使用中子束、质子束。照射条件只要能够对金刚石单晶赋予10MGy以上且1000MGy以下的能量即可,没有特别限定。例如,在使用电子束的情况下,可以将照射能量设为4.6MeV以上且4.8MeV以下,将电流设为2mA以上且5mA以下,将照射时间设为30小时以上且45小时以下。

[0147] (第三工序)

[0148] 接着,对第二工序后的金刚石单晶,在压力为1Pa以上且100kPa以下的非活性气体中进行加热处理,得到合成单晶金刚石。第三工序的加热处理中的温度x为1500℃以上且1800℃以下,且加热时间y为1分钟以上且360分钟以下。通过第三工序的加热处理,金刚石单晶内的孤立取代型氮原子经由空位而移动并聚集,形成为聚集型氮原子。在本说明书中,非活性气体中是指氮气、氩气等非活性气体气氛中。

[0149] 若第三工序的加热处理时的温度 x 为 1500°C 以上,则促进金刚石单晶中的氮原子的移动,促进由一个空位和与该空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体(H3中心或H2中心)的形成。若第三工序的温度低于 1500°C ,则难以形成H3中心或H2中心。从防止这些色心的减少或金刚石的石墨化的观点出发,温度 x 的上限为 1800°C 以下。

[0150] 若第三工序的加热处理的加热时间 y 为1分钟以上,则促进金刚石单晶中的氮原子的移动,促进由一个空位和与该空位相邻地存在的两个取代型氮原子构成的聚集体(H3中心和/或H2中心)的形成。从防止这些色心的减少或金刚石的石墨化的观点出发,加热时间 y 的上限为360分钟以下。

[0151] 第三工序中的温度 $x^{\circ}\text{C}$ 和加热时间 y 分钟优选满足下述的式1。

[0152] $-0.097x+175 \leq y \leq -1.1x+2030$ 式1

[0153] 由此,促进金刚石单晶中的氮原子的移动,进一步地促进H3中心和/或H2中心的形成。

[0154] 第二工序以及第三工序也可以将分别各进行1次的情况作为一个循环,重复进行两个循环左右。由此,促进金刚石单晶内的孤立取代型氮原子的聚集,也促进H3中心和/或H2中心的形成。但是,根据温度条件的不同,过量的重复有时会造成H3中心、H2中心的减少。

[0155] [附记1]

[0156] 本公开的合成单晶金刚石优选以原子数基准计包含150ppm以上且850ppm以下的氮原子。

[0157] 本公开的合成单晶金刚石优选以原子数基准计包含250ppm以上且850ppm以下的氮原子。

[0158] [附记2]

[0159] 本公开的合成单晶金刚石优选包含H3中心以及H2中心中的一方或双方。

[0160] [附记3]

[0161] 在本公开的合成单晶金刚石中,比 b/a 优选为0.66以上且0.90以下。

[0162] 在本公开的合成单晶金刚石中,比 b/a 优选为0.70以上且0.90以下。

[0163] [附记4]

[0164] 优选地,在本公开的合成单晶金刚石的制造方法中,

[0165] 所述溶剂金属为由铁-钴-镍构成的合金,

[0166] 所述溶剂金属以 Fe_3N 作为氮供给源,

[0167] 所述溶剂金属的所述氮供给源的含量为0.01质量%以上且0.2质量%以下。

[0168] [附记5]

[0169] 优选地,在本公开的合成单晶金刚石的制造方法中,

[0170] 使用电子束,在照射能量为 4.6MeV 以上且 4.8MeV 以下、电流为 2mA 以上且 5mA 以下、照射时间为30小时以上且45小时以下进行所述第二工序。

[0171] 实施例

[0172] 通过实施例对本实施方式进一步具体地进行说明。但是,本实施方式并不限于这些实施例。

[0173] <试样1~试样18>

[0174] (第一工序)

[0175] 使用具有图2所示的结构的试样室,通过使用了溶剂金属的温度差法来合成金刚石单晶。

[0176] 作为溶剂金属,准备由铁-钴-镍构成的合金,向其中添加氮化铁(Fe_3N)粉末作为氮供给源。溶剂金属中的氮化铁的浓度示于表1的“制造条件”的“溶剂金属中氮化铁浓度(质量%)”一栏。例如,在试样3中,溶剂金属中的氮化铁的浓度为0.01质量%。在试样1以及试样2中,不添加氮化铁,溶剂金属中的氮化铁的浓度为0质量%,但包含溶剂金属自身固溶的氮。

[0177] 在碳源中使用金刚石的粉末,在晶种中使用约0.5mg的金刚石单晶。利用加热器将试样室内的温度调整为在配置有碳源的高温部与配置有晶种的低温部之间产生几十度的温度差。使用超高压发生装置,将压力控制为5.5GPa,将低温部的温度控制为 $1370^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ($1360^\circ\text{C} \sim 1380^\circ\text{C}$)的范围内,保持60小时,在晶种上合成金刚石单晶。所得到的金刚石单晶的原子数基准的氮原子浓度如表1的“第一工序”的“金刚石单晶的氮原子浓度”一栏所示。例如,在试样1中,金刚石单晶的氮原子浓度为50ppm。

[0178] (第二工序)

[0179] 接着,关于电子束的照射条件,将照射射线能量设为4.6MeV、将电流设为2mA、将照射时间设为30小时。这是对金刚石单晶赋予100MGy的能量的照射条件。在表1中,在“制造条件”的“第二工序”的“电子束照射(100MGy)”一栏中标记为“-”的试样中,不进行电子束照射。

[0180] (第三工序)

[0181] 接着,对于第一工序或第二工序后的金刚石单晶,在氮气中,以表1的“制造条件”的“第三工序”的“压力(Pa)”以及“热处理(氮气中)温度/时间”一栏中记载的条件下进行热处理,得到合成单晶金刚石。例如,在试样4中,对于金刚石单晶,在氮气中,在 1600°C 下进行180分钟加热处理。在试样1、试样3以及试样5中,不进行第三工序的加热处理。

[0182] 表1

试样 No.	制造条件				
	第一工序		第二工序	第三工序	
	溶剂金属中 氮化铁浓度 (质量%)	金刚石 单晶的 氮原子 浓度 (ppm)	电子束照射	压力 (Pa)	热处理 (氮气中) 温度/时间
1	0	50	—	—	—
2	0	50	100MGy	10	1700°C/90 分钟
3	0.01	150	—	—	—
4	0.01	150	100MGy	10	1600°C/180 分钟
5	0.02	250	—	—	—
6	0.02	250	100MGy	10	1550°C/120 分钟
7	0.02	250	100MGy	10	1650°C/60 分钟
8	0.05	550	100MGy	10	1750°C/60 分钟
9	0.05	550	100MGy	10	1700°C/60 分钟
10	0.06	650	—	10	1700°C/60 分钟
11	0.06	650	100MGy	10	1500°C/120 分钟
12	0.06	650	100MGy	10	1600°C/60 分钟
13	0.06	650	100MGy	10	1700°C/60 分钟
14	0.06	650	100MGy	10	1800°C/30 分钟
15	0.08	850	100MGy	10	1700°C/30 分钟
16	0.08	850	100MGy	10	1800°C/30 分钟
17	0.02	250	100MGy	10	1700°C/60 分钟
18	0.10	1000	100MGy	10	1800°C/30 分钟

[0183]

[0184] <评价>

[0185] 对于试样1~试样18的合成单晶金刚石,进行氮原子浓度的测定、基于荧光分光光度法的分析、基于紫外可见分光法的分析、{110}<110>b/a的测定以及基于红外分光法的分析。

[0186] (氮原子浓度的测定)

[0187] 通过SIMS分析求出各试样的合成单晶金刚石中的氮原子浓度。将结果示于表2的“合成单晶金刚石”的“氮原子浓度(ppm)”一栏。

[0188] (基于荧光分光光度计的分析)

[0189] 将各试样的合成单晶金刚石加工成厚度为1mm左右的板状,利用金属结合剂磨石将使光透过的两面研磨成表面粗糙度Ra为20nm以下后,使用荧光分光光度计,制作激光激发波长457nm下的荧光光谱以及激光激发波长830nm下的荧光光谱。

[0190] 在各试样的激光激发波长457nm下的荧光光谱中,确认在波长503±2nm的范围内、以及波长510nm以上且550nm以下的范围内有无发光峰。将结果示于表2的“合成单晶金刚石”的“荧光光谱(457nm激光激发)”的“503±2nm/510-550nm发光峰”一栏。在该栏中,“有”

表示在上述范围内的一方或双方中存在发光峰、以及在合成单晶金刚石中存在H3中心。在该栏中，“无”表示在上述范围的任一者中均不存在发光峰、以及在合成单晶金刚石中不存在H3中心。

[0191] 在各试样的激光激发波长830nm下的荧光光谱中,确认在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长1000nm以上且1300nm以下的范围内有无发光峰。将结果示于表2的“合成单晶金刚石”的“荧光光谱(830nm激光激发)”的“ $986 \pm 2\text{nm}/1000-1300\text{nm}$ 发光峰”一栏。在该栏中,“有”表示在上述范围内的一方或双方中存在发光峰、以及在合成单晶金刚石中存在H2中心。在该栏中,“无”表示在上述范围的任一者中均不存在发光峰、以及在合成单晶金刚石中不存在H2中心。

[0192] (基于紫外可见分光光度计的分析)

[0193] 对于在上述的基于荧光分光光度计的分析中准备的各试样,使用紫外可见分光光度计制作吸收光谱。

[0194] 在各试样的吸收光谱中,确认在波长 $503 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长470nm以上且550nm以下的范围内有无吸收峰。将结果示于表2的“合成单晶金刚石”的“吸收光谱”的“ $503 \pm 2\text{nm}/470-500\text{nm}$ 吸收峰”一栏。在该栏中,“有”表示在上述范围内的一方或双方中存在吸收峰、以及在合成单晶金刚石中存在H3中心。在该栏中,“无”表示在上述范围的任一者中均不存在吸收峰、以及在合成单晶金刚石中不存在H3中心。

[0195] 在各试样的吸收光谱中,确认在波长 $986 \pm 2\text{nm}$ 的范围内、以及波长750nm以上且950nm以下的范围内有无吸收峰。将结果示于表2的“合成单晶金刚石”的“吸收光谱”的“ $986 \pm 2\text{nm}/750-950\text{nm}$ 吸收峰”一栏。在该栏中,“有”表示在上述范围内的一方或双方中存在吸收峰、以及在合成单晶金刚石中存在H2中心。在该栏中,“无”表示在上述范围的任一者中均不存在吸收峰、以及在合成单晶金刚石中不存在H2中心。

[0196] ($\{110\}\langle 110 \rangle b/a$ 的测定)

[0197] 对各试样的合成单晶金刚石的 $\{110\}\langle 110 \rangle b/a$ 进行测定。具体的测定方法记载于实施方式1,因此不重复其说明。将结果示于表2的“合成单晶金刚石”的“ $\{110\}\langle 110 \rangle b/a$ ”一栏。 b/a 的值越小,表示弹性变形性越大,韧性越高,耐缺损性越优异。

[0198] (基于红外分光法的分析)

[0199] 对于在上述的基于荧光分光光度法的分析中准备的各试样,使用红外分光光度计制作红外吸收光谱。

[0200] 在各试样的红外吸收光谱中,确认在波数 $1130 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 的范围内有无吸收峰。在存在该吸收峰的情况下,判断为合成单晶金刚石包含孤立取代型氮原子,因此在表2的“孤立取代型氮原子”一栏中记为“有”。在不存在该吸收峰的情况下,判断为合成单晶金刚石不包含孤立取代型氮原子,因此在表2的“孤立取代型氮原子”一栏中记为“无”。

[0201]

表 2

试样 No.	合成单晶金刚石									
	氮原子浓度 (ppm)	荧光光谱 (457nm 激光激发) 503±2nm/ 510-550nm 发光峰	吸收光谱 503±2nm/ 470-500nm 吸收峰	H3 中心	荧光光谱 (830nm 激光激发) 986±2nm/ 1000-1300nm 发光峰	吸收光谱 986±2nm/ 750-950nm 吸收峰	H2 中心	孤立取代型 氮原子	{110}<110> b/a	
1	50	无	无	无	无	无	无	有	0.960	
2	50	有	有	有	有	有	有	无	0.900	
3	150	无	无	无	无	无	无	有	0.948	
4	150	有	有	有	有	有	有	无	0.852	
5	250	有	有	有	有	有	有	有	0.924	
6	250	有	有	有	有	有	有	无	0.840	
7	250	有	有	有	有	有	有	无	0.840	
8	550	有	有	有	有	有	有	无	0.839	
9	550	有	有	有	有	有	有	无	0.842	
10	650	有	有	有	有	有	无	无	0.960	
11	650	有	有	有	有	有	有	有	0.888	
12	650	有	有	有	有	有	有	无	0.852	
13	650	有	有	有	有	有	有	无	0.792	
14	650	有	有	有	有	有	有	无	0.744	
15	850	有	有	有	有	有	有	无	0.720	
16	850	有	有	有	有	有	有	无	0.696	
17	250	有	有	有	有	有	有	无	0.840	
18	1000	有	有	有	有	有	有	无	0.660	

[0202] <考察>

[0203] 试样2、试样4、试样6~试样9以及试样11~试样18相当于实施例。试样1、试样3、试样5以及试样10相当于比较例。确认到试样2、试样4、试样6~试样9以及试样11~试样18(实施例)的{110}<110>b/a的值为0.90以下,具有大的弹性,具有优异的耐缺损性。确认到这些实施例的试样与试样1、试样3、试样5以及试样10(比较例)相比,{110}<110>b/a的值小,耐缺损性优异。这些实施例的试样由于包含H2中心以及H3中心,因此判断为具有高的硬度以

及强度,具有优异的耐磨损性。

[0204] 在试样5中,不进行第二工序以及第三工序,但所得到的合成单晶金刚石包含H3中心。推测其理由是因为在第一工序中的金刚石单晶合成中,氮杂质的一部分聚集而生成了H3中心。试样5包含H3中心,但由于 $\{110\}\langle 110\rangle b/a$ 大于0.90,因此与实施例相比耐缺损性差。

[0205] 在试样10中,不进行第二工序,但所得到的合成单晶金刚石包含H3中心。推测其理由是因为在第一工序中的金刚石单晶合成中,氮杂质的一部分聚集而生成了H3中心。试样10包含H3中心,但由于 $\{110\}\langle 110\rangle b/a$ 大于0.90,因此与实施例相比耐缺损性差。

[0206] 如以上那样对本公开的实施方式以及实施例进行了说明,但从最初起也预定将上述的各实施方式以及实施例的构成适当组合或进行各种变形。

[0207] 应当认为本次公开的实施方式以及实施例在所有方面都是示例,而不是限制性的。本发明的范围不是由上述的实施方式以及实施例表示,而是由权利要求书表示,意图包含与权利要求书等同的意思以及范围内的全部变更。

[0208] 附图标记说明

[0209] 1:金刚石单晶;2:绝缘体;3:碳源;4:溶剂金属;5:晶种;6:压力介质;7:石墨加热器;10:试样室。

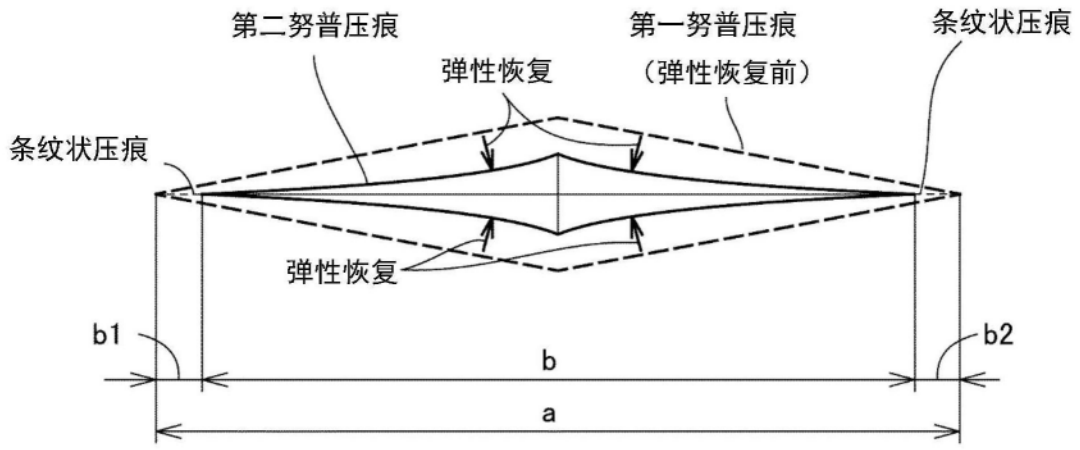


图1

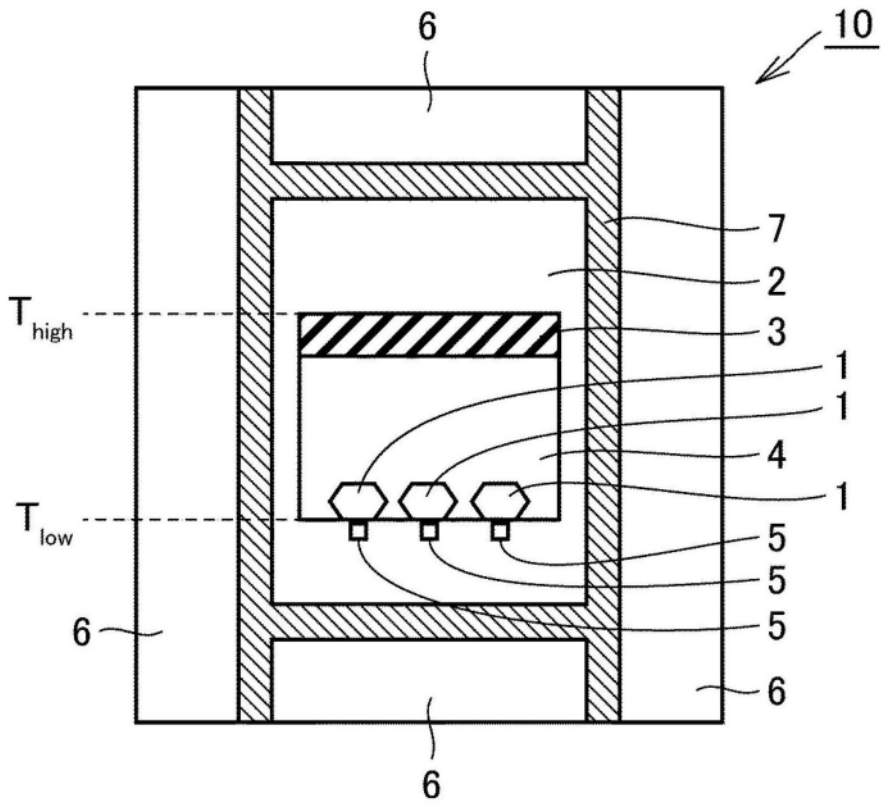


图2