



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I830709 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：107140540

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl. : C01B32/26 (2017.01)

C30B29/04 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/17 日本

2017-221932

(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)；石田雄 ISHIDA, YUH (JP)；濱木健成 HAMAKI,
KENSEI (JP)；山本佳津子 YAMAMOTO, KATSUKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 104755420A

JP H03-239978A

JP 2011-011920A

JP 2014-129218A

JP 2016-164102A

審查人員：石博文

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

鑽石多晶體及其製造方法

(57)摘要

本發明之鑽石多晶體係以鑽石單相作為基本組成者，且上述鑽石多晶體包含平均粒徑為 30 nm 以下之複數個鑽石粒子，上述鑽石多晶體之碳懸鍵密度為 10 ppm 以上。



I830709

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鑽石多晶體及其製造方法

【中文】

本發明之鑽石多晶體係以鑽石單相作為基本組成者，且上述鑽石多晶體包含平均粒徑為30 nm以下之複數個鑽石粒子，上述鑽石多晶體之碳懸鍵密度為10 ppm以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鑽石多晶體及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種鑽石多晶體及其製造方法。本申請案係主張基於2017年11月17日提出申請之作為日本專利申請案之日本專利特願2017-221932號的優先權。該日本專利申請案中所記載之全部記載內容係藉由參照而援用於本說明書中。

【先前技術】

【0002】

鑽石多晶體具有優異之硬度，並且並無硬度之方向性或解理性，故而被廣泛用於切削工具、或修整器、模具等工具、或掘削鑽頭等。先前之鑽石多晶體係藉由將作為原料之鑽石之粉末、與燒結助劑或結合材料一同，於鑽石於熱力學上穩定之高壓高溫(通常壓力為5~8 GPa左右及溫度為1300~2200℃左右)之條件下進行燒結而獲得。

【0003】

作為燒結助劑，可使用Fe、Co、Ni等鐵族元素金屬，CaCO₃等碳酸鹽等，作為結合材料，可使用SiC等陶瓷等。

【0004】

於如此所獲得之鑽石多晶體中，所使用之燒結助劑或結合材料包含於鑽石多晶中。燒結助劑或結合材料對鑽石多晶體之硬度或強度等機械特性或耐熱性產生不少影響。

【0005】

又，亦已知有將鑽石多晶體中之燒結助劑藉由酸處理而去除者、或使用耐熱性之SiC作為結合材料的耐熱性優異之鑽石多晶體，但硬度或強度較低，作為工具材料之機械特性不充分。

【0006】

另一方面，可將石墨、玻璃碳、非晶碳等非鑽石碳材料於超高壓高溫下，於不使用燒結助劑等之情況下直接變換為鑽石。藉由自非鑽石相直接變換為鑽石相並同時進行燒結，而獲得鑽石單相之多晶體。

【0007】

F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38 (1963), pp631-643(非專利文獻1)、M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972), pp578-590(非專利文獻2)、S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, Nature 259 (1976), p38(非專利文獻3)中揭示有：以石墨作為原料，藉由14 GPa~18 GPa、3000 K以上之超高壓高溫下之直接變換而獲得鑽石多晶體。

【0008】

於T. Irifune, H. Sumiya, 'New Diamond and Frontier Carbon Technology', 14 (2004), p313(非專利文獻4)及角谷、入船，SEI技術審查165(2004), p68(非專利文獻5)中揭示有：以高純度高結晶性石墨作為起始物質，於12 GPa以上、2200℃以上之超高壓高溫下，藉由利用間接加熱之直接變換燒結而獲得緻密且高純度之鑽石多晶體之方法。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0009】

[非專利文獻1]F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38 (1963), pp631-643

[非專利文獻2]M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki, Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972), pp578-590

[非專利文獻3]S. Naka, K. Horii, Y. Takeda, T. Hanawa, Nature 259 (1976), p38

[非專利文獻4]T. Irifune, H. Sumiya, 'New Diamond and Frontier Carbon Technology', 14 (2004), p313

[非專利文獻5]角谷、入船，SEI技術審查 165 (2004), p68

【發明內容】**【0010】**

本發明之一態樣之鑽石多晶體係[1]以鑽石單相作為基本組成者，且上述鑽石多晶體包含平均粒徑為30 nm以下之複數個鑽石粒子，上述鑽石多晶體之碳懸鍵密度為10 ppm以上。

【0011】

本發明之另一態樣之鑽石多晶體之製造方法係[2]具備：準備石墨化度為0.2以下之非鑽石狀碳材料之步驟；及於鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度之條件下，於不添加燒結助劑及結合材料之任一種之情況下，將上述非鑽石狀碳材料直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石，並且燒結而獲得鑽石多晶體。

【實施方式】**【0012】**

[本發明所欲解決之問題]

然而，非專利文獻1～3之鑽石多晶體均係藉由直接通電加熱法而製作，該方法係藉由使電流於石墨等具有導電性之非鑽石碳材料中直接流動而進行加熱，故而無法避免未變換石墨殘留。又，鑽石之粒徑不均勻，又，燒結容易部分地不充分。因此，硬度或強度等機械特性不充分，進而，只能獲得碎片狀之多晶體，故而無法達成實用化。

【0013】

又，利用非專利文獻4及5之方法所獲得之鑽石多晶體具有非常高之硬度，但存在如下問題：耐磨耗性、耐缺損性、耐龜裂傳播性等特性不充分且不穩定。

【0014】

因此，本發明之目的在於提供一種於維持較高硬度之情況下具有優異強度之鑽石多晶體及其製造方法。

【0015】

[發明之效果]

【0016】

根據上述態樣，可提供一種於維持較高硬度之情況下具有優異強度之鑽石多晶體及其製造方法。

【0017】

[本發明之實施形態之說明]

最初列記本發明之實施態樣進行說明。

【0018】

本發明之一態樣之鑽石多晶體係(1)以鑽石單相作為基本組成者，且上述鑽石多晶體包含平均粒徑為30 nm以下之複數個鑽石粒子，上述鑽石

多晶體之碳懸鍵密度為10 ppm以上。

【0019】

藉此，鑽石多晶體可於維持較高硬度之情況下具有優異強度。

【0020】

(2)上述鑽石多晶體較佳為包含選自由氫、氧及氮所組成之群中之至少一種元素作為雜質，且上述鑽石多晶體中之上述氫、上述氧及上述氮之濃度分別為1 ppm以下。

【0021】

若鑽石多晶體中之雜質濃度為上述範圍，則鑽石多晶體可具有尤其優異之強度。

【0022】

(3)上述鑽石多晶體中之上述氮之濃度較佳為未達0.1 ppm。

【0023】

若鑽石多晶體中之氮之濃度為上述範圍，則可使鑽石多晶體具有尤其優異之強度。

【0024】

(4)上述鑽石多晶體較佳為於將頂端半徑為50 μm 之球狀之鑽石壓頭以1 N/秒之負荷速度壓抵於上述鑽石多晶體之表面的破壞強度試驗中，龜裂產生負荷為10 N以上。

【0025】

上述鑽石多晶體可具有優異之破壞強度及耐缺損性。

【0026】

本發明之另一態樣之鑽石多晶體之製造方法係(5)具備：準備石墨化

度為0.2以下之非鑽石狀碳材料之步驟；及於鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度之條件下，於不添加燒結助劑及結合材料之任一種之情況下，將上述非鑽石狀碳材料直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石，並且燒結而獲得鑽石多晶體之步驟。

【0027】

藉此，可獲得於維持較高硬度之情況下具有優異強度之鑽石多晶體。

【0028】

[本發明之實施形態之詳細內容]

以下說明本發明之一實施形態之鑽石多晶體之具體例。於本說明書中，「A～B」之形式之表述表示範圍之上限下限(即A以上且B以下)，於A中無單位之記載，僅於B中記載單位之情形時，A之單位與B之單位相同。

【0029】

進而，於本說明書中以化學式表示化合物等之情形時，於原子比並無特別限定時，視為包含先前公知之所有原子比，不應必定僅限定於化學計量範圍者。

【0030】

<鑽石多晶體>

本實施形態之鑽石多晶體係以鑽石單相作為基本組成者，且上述鑽石多晶體包含平均粒徑為30 nm以下之複數個鑽石粒子，上述鑽石多晶體之碳懸鍵密度為10 ppm以上。

【0031】

本實施形態之鑽石多晶體係以鑽石單相作為基本組成，故而即便不

包含由燒結助劑及結合材料之一者或兩者所形成的結合相(黏合劑)，於高溫條件下亦不產生因熱膨脹率之差異所導致之脫粒。此處，所謂以鑽石單相作為基本組成，意指鑽石多晶體中，鑽石成分為99體積%以上。鑽石多晶體亦可除鑽石成分以外，以合計1體積%以下包含氫、氧、氮、該等以外之不可避免雜質(例如，Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe、Mo等)。再者，鑽石多晶體包含99體積%以上之鑽石成分及不含結合相，可藉由利用光學顯微鏡或電子顯微鏡觀察鑽石多晶體表面而確認。

【0032】

進而，鑽石多晶體係由複數個晶粒所構成之多晶，構成鑽石多晶體之鑽石粒子之平均粒徑為30 nm以下，故而並無如單晶之方向性及解理性，相對於所有方位具有各向同性之硬度及耐磨耗性。

【0033】

<鑽石粒子>

關於鑽石粒子之平均粒徑，就鑽石多晶體可相對於所有方位顯示各向同性之硬度及耐磨耗性之觀點而言，較佳為20 nm以下，進而較佳為10 nm以下。另一方面，關於鑽石粒子之平均粒徑之下限值，就可獲得鑽石特有之機械強度之觀點而言，較佳為1 nm以上。

【0034】

本實施形態之鑽石多晶體係由具有上述較小粒徑之鑽石粒子構成，故而可用於高負荷加工用或微細加工用等廣泛範圍之用途之工具中。

【0035】

鑽石粒子之平均粒徑可藉由使用掃描電子顯微鏡(SEM，Scanning Electron Microscope)之切斷法而求出。具體而言，首先使用掃描電子顯

微鏡以1000~100000倍之倍率觀察鑽石多晶體，獲得SEM圖像。

【0036】

其次，對該SEM圖像畫圓，自該圓之中心放射狀(以各直線間之交叉角度成為幾乎相等之方式)地劃8條直線直至圓之外周。於該情形時，上述觀察倍率及圓之直徑較佳為以上述每一條直線上之鑽石粒子(晶粒)之個數成為10~50個左右之方式設定。

【0037】

繼而，針對上述各條直線而分別對橫切鑽石粒子之晶界的之數量進行計數，以直線之長度除以該橫切之數量，由此求出平均截距長度，將對該平均截距長度乘以1.128所獲得之數值設為平均粒徑。再者，此種平均粒徑更佳為使用數張之SEM圖像，利用如上所述之方法針對各圖像分別求出平均粒徑，較佳為將該平均粒徑之平均值設為平均粒徑。

【0038】

關於鑽石粒子之長徑a與短徑b之縱橫比(a/b)，就抑制微細龜裂之產生之觀點而言，較佳為 $1 \leq a/b < 4$ 。此處，所謂長徑，意指於鑽石粒子之外廓線上最遠兩點間之距離。所謂短徑，意指與規定長徑之直線正交，且與鑽石粒子之外廓的兩點交點間之距離最短的直線之距離。

【0039】

<碳懸鍵>

本實施形態之鑽石多晶體之碳懸鍵密度為10 ppm以上，具有優異強度。其理由雖未明確，但本發明者等人推斷如下。

【0040】

所謂碳懸鍵，係指碳原子之鍵結鍵中，不存在鍵結對象而以不成對

電子之形式存在之鍵結鍵，且存在於共價鍵結晶之表面附近或內部之晶格缺陷之附近。碳懸鍵之化學活性較高，成為不穩定之狀態。

【0041】

於碳懸鍵密度大至10 ppm以上之狀態下，認為存在於鑽石粒子之表面之碳懸鍵與存在於相鄰之鑽石粒子之表面之碳懸鍵相互纏繞，鑽石粒子彼此牢固地結合。再者，所謂碳懸鍵密度，係指表示於以構成鑽石粒子之碳原子之鍵結鍵之總數量作為基準之情形時，主要存在於鑽石粒子表面之碳原子之未鍵結鍵(碳懸鍵)之數量之比率的值。

【0042】

又，於碳懸鍵密度大至10 ppm以上之狀態下，於鑽石粒子彼此之晶界，存在因碳懸鍵彼此之纏繞所引起的大量結構缺陷。該結構缺陷有效地阻止微細龜裂或塑性變形之進展，故而認為晶界之強度或韌性提高。

【0043】

如上所述，推測碳懸鍵密度為10 ppm以上之鑽石多晶體具有優異強度。

【0044】

關於鑽石多晶體中之碳懸鍵密度，就提高鑽石粒子間之結合力之觀點而言，較佳為30 ppm以上，進而較佳為40 ppm以上。碳懸鍵密度之上限值並無特別限定，就製造上之觀點而言，較佳為1000 ppm以下。

【0045】

鑽石多晶體中之碳懸鍵密度可利用電子自旋共振裝置(ESR，Electron Spin Resonance)進行測定。具體而言，測量相當於碳懸鍵之不成對自旋的ESR光譜之微分曲線，由其兩次積分而求出訊號強度，由該強

度而求出碳懸鍵密度。

【0046】

<雜質>

本實施形態之鑽石多晶體較佳為包含選自氫、氧及氮所組成之群中之至少一種元素作為雜質，鑽石多晶體中之氫、氧及氮之濃度分別為1 ppm以下。此處，氫、氧及氮之濃度係表示以鑽石多晶體之整體之原子數作為基準之情形時，氫、氧、及氮各者之原子數之比率之值。藉此，鑽石多晶體具有優異強度。其理由雖未明確，但本發明者等人推測如下。

【0047】

於鑽石多晶體中，存在固溶於石墨等原料粒子中之氮等雜質。又，存在於原料粒子表面之包含氫、氧及氮等之吸附氣體、吸附水及存在於原料粒子之空隙之空氣於鑽石多晶體之製造步驟中被吸入至鑽石多晶體之內部，以氫、氧、氮等雜質之形式存在。

【0048】

若於鑽石粒子之晶界存在氫、氧、氮等雜質，則該等雜質與存在於晶界之碳懸鍵進行鍵結。認為與雜質鍵結之碳懸鍵失去鍵結鍵，不與其他碳懸鍵纏繞。因此，認為若鑽石多晶體含有大量雜質，則經由碳懸鍵之鑽石粒子彼此之結合力降低，成為晶界破壞或粒子脫落之原因。

【0049】

於本實施形態之鑽石多晶體中，鑽石多晶體中之氫、氧及氮之濃度分別為非常少之1 ppm以下之量，故而認為，因該等雜質與碳懸鍵進行鍵結而使經由碳懸鍵之鑽石粒子彼此之結合力降低的可能性較低。因此，推測鑽石多晶體可具有優異強度。

【0050】

關於鑽石多晶體中之氫、氧及氮之各者之濃度，就提高強度之觀點而言，較佳為1 ppm以下，進而較佳為0.1 ppm以下。又，鑽石多晶體中之總雜質濃度較佳為3 ppm以下，進而較佳為0.3 ppm以下。鑽石多晶體中之氫、氧及氮各者之濃度之下限值並無特別限定，就製造上之觀點而言，較佳為0.001 ppm以上。

【0051】

於本實施形態之鑽石多晶體中，鑽石多晶體中之氮之濃度較佳為未達0.1 ppm。藉此，氮對鑽石粒子彼此之結合力造成之影響較少，鑽石多晶體可維持優異強度。關於鑽石多晶體中之氮之濃度，就提高強度之觀點而言，更佳為0.01 ppm以下，進而較佳為0.001 ppm以下。

【0052】

鑽石多晶體中之氫、氧、氮之濃度可藉由二次離子質譜分析法(SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy)而測定。

【0053】

<強度>

本實施形態之鑽石多晶體較佳為於將頂端半徑(R)為50 μm之球狀之鑽石壓頭以1 N/秒之負荷速度壓抵於鑽石多晶體之表面的破壞強度試驗中，龜裂產生負荷為10 N以上。若龜裂產生負荷為10 N以上，則鑽石多晶體具有優異之破壞強度及耐缺損性，於用作工具材料之情形時，可不產生刀尖之缺損而將硬質難削材料切削。龜裂產生負荷更佳為15 N以上，進而較佳為18 N以上。龜裂產生負荷之上限值並無特別限定，就製造上之觀點而言，較佳為50 N以下。

【0054】

破壞強度試驗之具體方法係如下所述。準備頂端半徑 $R50\ \mu\text{m}$ 之球狀之鑽石壓頭，於室溫($23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$)下，以 $1\ \text{N/秒}$ 之負荷速度對各試樣逐漸施加負荷，測定試樣產生龜裂之瞬間之負荷(龜裂產生負荷)。龜裂產生之瞬間係利用AE感測器進行測定。進行三次該測定，求出三個值之平均值，將該值設為龜裂產生負荷。龜裂產生負荷越大，表示試樣之強度越高，耐缺損性越優異。

【0055】

若使用頂端半徑(R)小於 $50\ \mu\text{m}$ 之壓頭作為測定壓頭，則於產生龜裂前試樣塑性變形，而無法測定對龜裂之準確強度。又，即便使用頂端半徑(R)大於 $50\ \mu\text{m}$ 之壓頭亦可進行測定，但龜裂產生所需之負荷增大，而且壓頭與試樣之接觸面積增大，有因試樣之表面精度對測定精度產生之影響、或單晶之結晶方位之影響變得明顯等問題。因此，較佳為於鑽石多晶體之破壞強度試驗中，使用頂端半徑(R)為 $50\ \mu\text{m}$ 之壓頭。

【0056】

<硬度>

本實施形態之鑽石多晶體較佳為努氏硬度為 $120\ \text{GPa}$ 以上。努氏硬度為 $120\ \text{GPa}$ 以上之鑽石多晶體係硬度較高，耐磨耗性優異。努氏硬度進而較佳為 $130\ \text{GPa}$ 以上。努氏硬度之上限值並無特別限定，就製造上之觀點而言，較佳為 $300\ \text{GPa}$ 以下。

【0057】

對努氏硬度(以下，亦記載為HK；單位為 GPa)之評價方法進行說明。首先，於鑽石多晶體之表面施加 $10\ \text{秒}$ 之負荷 $F(\text{N})$ 而賦予壓痕。測定

所獲得之壓痕之寬度 $a(\mu\text{m})$ ，由下述式(1)算出努氏硬度(HK)。

$$\text{HK} = 14229 \times F/a^2 \quad \text{式(1)}。$$

【0058】

本實施形態之鑽石多晶體可較佳地用作切削工具、或修整器、模具等工具、或掘削鑽頭之材料。

【0059】

<鑽石多晶體之製造方法>

本發明之另一實施形態之鑽石多晶體之製造方法具備：準備石墨化度為0.2以下之非鑽石狀碳材料之步驟；及於鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度之條件下，於不添加燒結助劑及結合材料之任一種之情況下，將上述非鑽石狀碳材料直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石並且燒結之步驟。

【0060】

(非鑽石狀碳材料之準備步驟)

本實施形態之鑽石多晶體之製造方法具備：首先準備石墨化度為0.2以下之非鑽石狀碳材料之步驟。於本準備步驟中所準備之非鑽石狀碳材料只要為石墨化度為0.2以下且並非鑽石之碳材料，則並無特別限制。

【0061】

例如，若藉由自高純度氣體之熱分解法而製作非鑽石狀碳材料，則可獲得石墨化度為0.2以下，且氫、氧、氮等雜質濃度分別為1 ppm以下之非鑽石狀碳材料。

【0062】

非鑽石碳材料並不限於藉由自高純度氣體之熱分解法所製作者，例如可為經微粉碎之石墨等石墨化度較低之石墨，亦可為非晶碳、玻璃碳等

非晶質碳材料，亦可為該等之混合物。

【0063】

此處，非鑽石狀碳材料之石墨化度 P 係以如下之方式求出。藉由非鑽石狀碳材料之 X 射線繞射，而測定非鑽石狀碳材料之石墨之(002)面之面間隔 d_{002} ，並藉由以下之式(2)，

$$d_{002} = 3.440 - 0.086 \times (1 - p^2) \quad \text{式(2)}$$

而算出非鑽石狀碳材料之亂層結構部之比率 p 。由如此所獲得之亂層結構部之比率 p ，藉由以下之式(3)，

$$P = 1 - p \quad \text{式(3)}$$

而算出石墨化度 P 。

【0064】

關於非鑽石狀碳材料，就抑制晶粒之生長之觀點而言，較佳為不含作為雜質之鐵族元素金屬者。

【0065】

關於非鑽石狀碳材料，就抑制晶粒之生長、促進向鑽石之變換之觀點而言，較佳為作為雜質之氫、氧、氮等之濃度較低者。非鑽石狀碳材料中之氫、氧及氮之濃度分別較佳為1 ppm以下，進而較佳為0.1 ppm以下。又，非鑽石狀碳材料中之總雜質濃度較佳為3 ppm以下，進而較佳為0.3 ppm以下。

【0066】

非鑽石狀碳原料中之氫、氧及氮等雜質之濃度可藉由二次離子質譜分析法(SIMS)而測定。

【0067】

(獲得鑽石多晶體之步驟)

本實施形態之鑽石多晶體之製造方法具備：繼而，於鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度之條件下，於不添加燒結助劑及結合材料之任一種之條件下，將上述之非鑽石狀碳材料直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石，並且燒結而獲得鑽石多晶體之步驟。

【0068】

藉由將上述之非鑽石狀碳材料於不添加燒結助劑及結合材料之任一種之條件下，於鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度之條件下放置，而將非鑽石狀碳材料直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石並且進行燒結，而獲得高硬度且高強度之鑽石多晶體。

【0069】

此處，所謂燒結助劑，係指促進成為原料之材料之燒結的觸媒，例如可列舉：Co、Ni、Fe等鐵族元素金屬，CaCO₃等碳酸鹽等。又，所謂結合材料，係指使成為原料之材料結合之材料，例如可列舉SiC等陶瓷等。

【0070】

所謂鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度之條件，係指於碳系材料中，鑽石相為熱力學上穩定之相的壓力及溫度之條件。其中，作為可不添加燒結助劑及結合材料之任一種而燒結且可獲得微細組織之條件，例如於壓力為7 GPa之情形時，溫度為1500℃～2000℃，於壓力為10 GPa之情形時，溫度為1500℃～2300℃，於壓力為15 GPa之情形時，溫度為1500℃～2400℃。再者，若溫度超過2400℃，則有與壓力無關而鑽石粒子之粒徑均粗大化，無法獲得高強度之鑽石多晶體之虞。若溫度低於1500℃，

則燒結性降低，有與壓力無關而鑽石粒子彼此之結合力均降低之虞。

【0071】

於本實施形態之鑽石多晶體之製造方法中所使用之高壓高溫產生裝置只要為可獲得鑽石相為於熱力學上穩定之相的壓力及溫度之條件之裝置，則並無特別限制，就提高生產性及作業性之觀點而言，較佳為帶型或多鐵砧型。又，收納作為原料之非鑽石狀碳材料之容器只要為耐高壓高溫性之材料，則並無特別限制，例如可較佳地使用Ta或Nb等。

【0072】

為了防止雜質混入至鑽石多晶體中，例如較佳為將作為原料之非鑽石狀碳材料放入至Ta或Nb等高熔點金屬製之膠囊中，於真空中進行加熱並密封，將吸附氣體或空氣自非鑽石狀碳材料中去除，於超高壓高溫下(壓力6~20 GPa、溫度1500~2400℃)直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石。

[實施例]

【0073】

藉由實施例更具體地說明本實施形態。然而，本實施形態並不受該等實施例之限定。

【0074】

(製造例1~7)

準備具有表1所示之石墨化度、及雜質濃度之非鑽石狀碳材料。再者，於製造例6中，準備將石墨粉末焙燒所製作之通常之各向同性性石墨。於製造例7中，準備將藉由高純度甲烷氣體之熱分解所合成之高純度碳材料於超過2000℃之高溫下進行熱處理而成之高純度高配向性熱分解

石墨(HOPG)。

【0075】

其次，將非鑽石狀碳材料放入至Ta製之膠囊中，於真空中進行加熱並密閉，使用高壓高溫產生裝置，於壓力為16 GPa及溫度為2200°C (鑽石於熱力學上穩定之壓力及溫度)之條件下進行高壓高溫處理。再者，於非鑽石狀碳材料中不添加燒結助劑、及結合材料之任一種。

【0076】

針對所獲得之鑽石多晶體，測定鑽石粒子之平均粒徑、組織形態、雜質濃度、碳懸鍵密度、龜裂產生負荷、及努氏硬度。

【0077】

(鑽石粒子之平均粒徑)

藉由使用掃描電子顯微鏡(SEM)之切斷法而求出各鑽石多晶體中所含之鑽石粒子之平均粒徑。

【0078】

首先，使用掃描電子顯微鏡觀察鑽石多晶體，獲得SEM圖像。

其次，對該SEM圖像畫圓，自該圓之中心放射狀(以各直線間之交叉角度成為幾乎相等之方式)地劃8條直線直至圓之外周。於該情形時，上述觀察倍率及圓之直徑係以上述每一條直線上之鑽石粒子之個數成為10～50個左右之方式設定。

【0079】

繼而，針對上述各條直線而分別對橫切鑽石粒子之晶界的數量進行計數，以直線之長度除以該橫切之數量，由此求出平均截距長度，將對該平均截距長度乘以1.128所獲得之數值設為平均粒徑。

【0080】

再者，將上述SEM圖像之倍率設為30000倍。其原因在於：於其以下之倍率下，圓內之粒之數量增多，難以看見晶界並且產生計算差異，並且於劃線時，包含板狀組織之可能性增加。又，其原因在於：於其以上之倍率下，圓內之粒之數量過少，無法算出準確之平均粒徑。

【0081】

又，於各製造例中，分別使用對一個試樣拍攝不同部位所獲得之三張SEM圖像，針對各SEM圖像，分別利用上述方法求出平均粒徑，將所獲得之三個平均粒徑之平均值設為平均粒徑。將結果示於表1之「平均粒徑」之欄中。

【0082】

(組織形態)

針對鑽石多晶體之表面，使用SEM或TEM(穿透式電子顯微鏡)，於 0.01 cm^2 以上之區域觀察三個部位。將鑽石多晶體之表面包含鑽石粒子之縱橫比為3以下之粒子的情形評價為「均質」，將包含鑽石粒子之縱橫比超過3之粒子的情形評價為「層狀」。又，於一個鑽石多晶體之表面混合存在「均質」之區域與「層狀」之區域之情形時，評價為「均質+層狀」。將結果示於表1之「組織形態」之欄中。

【0083】

(雜質濃度)

使用SIMS，藉由以下之條件而測定鑽石多晶體中之氮(N)、氫(H)、氧(O)之各濃度。將結果示於表1之「雜質濃度」之欄中。

【0084】

(碳懸鍵密度)

鑽石多晶體中之碳懸鍵密度係利用電子自旋共振裝置(ESR)進行測定。具體而言，測量相當於碳懸鍵之不成對自旋的ESR光譜之微分曲線，由其兩次積分而求出訊號強度，由該強度而求出碳懸鍵密度。將結果示於表1之「碳懸鍵密度」之欄中。

【0085】

(龜裂產生負荷)

針對各鑽石多晶體，為了測定龜裂產生負荷，於以下之條件下實施破壞強度試驗。

【0086】

準備頂端半徑R50 μm 之球狀之鑽石壓頭，於室溫($23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$)下，以1 N/秒之負荷速度對各試樣逐漸施加負荷，測定試樣產生龜裂之瞬間之負荷(龜裂產生負荷)。龜裂產生之瞬間係利用AE感測器進行測定。進行5次該測定。作為各試樣之龜裂產生負荷，求出如上所述進行5次測定之結果之5個值的平均值，將其結果示於表1之「龜裂產生負荷」之欄中。龜裂產生負荷越大，表示試樣之強度越高，耐缺損性越優異。

【0087】

(努氏硬度)

使用努氏硬度計，測定鑽石多晶體之努氏硬度。具體而言，於鑽石多晶體之表面施加10秒之負荷4.9 N而賦予壓痕。測定所獲得之壓痕之寬度a，由下述式(1)算出努氏硬度(HK)。將結果示於表1之「努氏硬度」之欄中。

$$\text{HK} = 14229 \times 4.9 / a^2 \quad \text{式(1)}。$$

【0088】

[表1]

製造例 No.	非鑽石狀 碳材料	鑽石多晶體							
	石墨化度	鑽石粒子之 平均粒徑 (nm)	組織形態	雜質濃度(ppm)			碳懸鍵密度 (ppm)	龜裂產生 負荷(N)	努氏硬度 (GPa)
				N	H	O			
1	0.05	≤10	均質	<0.01	<1	<1	40.2	20	133
2	0.07	≤10	均質	<0.01	<1	<1	35.0	16	130
3	0.17	20	均質	<0.01	<1	<1	16.4	12	131
4	0.20	25	均質	<0.01	<1	<1	12.0	10	130
5	0.39	30	均質＋層狀	<0.01	<1	<1	8.2	9	133
6	0.50	65	均質＋層狀	125	350	10	3.4	6-8	135
7	0.82	300	層狀	<0.01	<1	<1	2.5	5-17	110-140

【0089】

(評價結果)

製造例1~4之鑽石多晶體均係氮、氫、氧各者之濃度未達1 ppm，且碳懸鍵密度為10 ppm以上，鑽石粒子間之晶界強度較高。進而，製造例1~4之鑽石多晶體係由平均粒徑為30 nm以下之複數個鑽石粒子構成，故而具有較高晶界強度的晶界之面積較多。因此，製造例1~4之鑽石多晶體係於維持較高硬度之情況下龜裂產生負荷較大，具有優異之強度及耐缺損性。

【0090】

製造例5之鑽石多晶體係氮、氫、氧各者之濃度未達1 ppm，但為包含層狀結構之組織形態，碳懸鍵密度為8 ppm，鑽石粒子間之晶界強度稍弱，龜裂活性負荷較小，強度及耐缺損性較低。

【0091】

製造例6之鑽石多晶體係組織形態包含層狀結構者，氮、氫、氧各者之濃度為10 ppm以上，存在於鑽石粒子間之晶界的雜質之量大於製造例1~4。因此，晶界強度降低，故而龜裂產生負荷較小，強度及耐缺損性較低。再者，製造例6之龜裂產生負荷為6~8 N而具有幅度之原因在於：組織狀態具有較大之各向異性。

【0092】

製造例7之鑽石多晶體係氮、氫、氧各者之濃度均未達1 ppm。然而，石墨化度較高，且以超高純度高結晶性(具有配向性)之石墨作為起始原料，故而係由粒子尺寸較大之層狀粒子構成。因此，製造例7之鑽石多晶體係強度具有較大之各向異性，晶界面積較小，懸鍵密度亦較小。因

此，製造例7之鑽石多晶體係龜裂產生負荷較小，強度及耐缺損性較低。

【0093】

再者，製造例7之龜裂產生負荷為5～17 N、努氏硬度為110～140 GPa而具有幅度之原因在於：組織狀態具有較大之各向異性。

【0094】

本次所揭示之實施形態及實施例於所有方面均為例示，且應認為並非限制性者。本發明範圍係藉由專利申請範圍而非上述實施形態所表示，意欲包含與專利申請範圍均等之含義、及範圍內之所有變更。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種鑽石多晶體，其係以鑽石單相作為基本組成者，且
上述鑽石多晶體包含平均粒徑為30 nm以下之複數個鑽石粒子，
上述鑽石多晶體之碳懸鍵密度為10 ppm以上，
上述鑽石多晶體之努氏硬度為120 GPa以上，其中

所謂碳懸鍵密度，係指表示於以構成鑽石粒子之碳原子之鍵結鍵之總數量作為基準之情形時，主要存在於鑽石粒子表面之碳原子之未鍵結鍵(碳懸鍵)之數量之比率的值，

鑽石多晶體中之碳懸鍵密度，係測量相當於碳懸鍵之不成對自旋的電子自旋共振裝置(ESR，Electron Spin Resonance)光譜之微分曲線，由其兩次積分而求出訊號強度，由該強度而求出碳懸鍵密度。

【第2項】

如請求項1之鑽石多晶體，其中上述鑽石多晶體包含選自由氫、氧及氮所組成之群中之至少一種元素作為雜質，且

上述鑽石多晶體中之上述氫、上述氧及上述氮之濃度分別為1 ppm以下。

【第3項】

如請求項2之鑽石多晶體，其中上述鑽石多晶體中之上述氮之濃度未達0.1 ppm。

【第4項】

如請求項1或2之鑽石多晶體，其中於將頂端半徑為50 μm 之球狀之鑽石壓頭以1 N/秒之負荷速度壓抵於上述鑽石多晶體的表面之破壞強度試驗

中，龜裂產生負荷為10 N以上。

【第5項】

一種如請求項1之鑽石多晶體之製造方法，其具備：準備石墨化度為0.2以下之非鑽石狀碳材料之步驟；及

於壓力6～20GPa、溫度1500～2400℃之條件下，於不添加燒結助劑及結合材料之任一種之情況下，將上述非鑽石狀碳材料直接變換為立方晶鑽石及六方晶鑽石，並且燒結而獲得鑽石多晶體之步驟。