

明 細 書

発明の名称：

単結晶ダイヤモンド材、単結晶ダイヤモンドチップおよび穿孔工具

技術分野

[0001] 本発明は、単結晶ダイヤモンド材、単結晶ダイヤモンドチップおよび穿孔工具に関する。本願は、2015年7月22日出願の日本出願第2015-145025号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 従来、単結晶ダイヤモンドを用いた穿孔工具、耐磨工具、切削工具などは、天然のものを利用することが多く、時として高压合成のものを用いたものであった。たとえば、特開2000-288804号公報（特許文献1）、特表2000-515818号公報（特許文献2）、および特開2002-102917号公報（特許文献3）は、インサート本体およびダイス本体と、天然または人造のダイヤモンドを材料とする砥石チップと、を有する工具インサートおよび伸線ダイスを開示する。

[0003] 単結晶ダイヤモンドは他の材料から比較すると圧倒的に硬いものであるもので、穿孔工具、耐磨工具や切削工具として、どのようなダイヤモンドを利用したとしても、ほとんど摩耗し難く、等しく使えるものとして利用されてきた。実際、特に問題もなく使用されていることは事実である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-288804号公報

特許文献2：特表2000-515818号公報

特許文献3：特開2002-102917号公報

発明の概要

[0005] 本開示のある態様にかかる単結晶ダイヤモンド材は、非置換型窒素原子の

濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、結晶成長主面のオフ角が20°以下である。

[0006] 本開示の別の態様にかかる単結晶ダイヤモンドチップは、非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角が20°以下である。

[0007] 本開示のさらに別の態様である穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスにおける非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、伸線用の孔の方位に対する単結晶ダイスのミラー指数が-5以上5以下の整数で表示される低指数面の垂線のオフ角が20°以下である単結晶ダイヤモンドダイスを含む。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明のある形態にかかる単結晶ダイヤモンド材の結晶成長主面についてのX線トポグラフィ像のある例を示す概略図である。

[図2]図2は、本発明のある態様にかかる単結晶ダイヤモンド材の結晶成長主面に垂直な断面のある例を示す概略断面図である。

[図3]図3は、本発明のある態様にかかる単結晶ダイヤモンド材の結晶成長主面に垂直な断面の別の例を示す概略断面図である。

[図4]図4は、本発明のある態様にかかる単結晶ダイヤモンド材を製造する方法を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 【本開示が解決しようとする課題】

しかしながら、注意深く観察すると、同じように使ってきたはずの穿孔工具、耐磨工具や切削工具（たとえば、伸線ダイス、切削バイト）でも、大きな欠損の発生程度や摩耗率に違いがあることが確認できる。これは加工（たとえば、伸線）という行為が非常に複雑なメカニズムで起こっている現象であることから、その違いに対して、特に注意を払ってこなかった。すなわち、まず被加工材自体が全く同じ特性というわけではなく、弾性率、ヤング率

、硬さ、強度などにおいて微妙にばらついている。また、機械で加工するのであるが、モーターや被加工材への圧力や張力に微妙なばらつきが伴い、被加工材に押し当てる力や引く力が微妙に違っている。加工をドライ方式で行う場合は、室温、湿度の影響を受けると考えられるが、同じ室温、同じ湿度でいつも加工しているわけではない。また、ウェット方式で行う場合でも、冷却剤や潤滑剤も種類が多く、品質にも若干のムラがある。等々のようにあらゆるパラメータが絡んでいるのであるから、何かが少しずつ違うだけでも、大きく摩耗に影響すると考えられる。このような現象の複雑さがあるために、穿孔工具、耐磨工具や切削工具側の違いもあると認識したとしても、明確に制御の対象として注目はされてこなかった。

[0010] 一方で、実際問題として穿孔工具、耐磨工具や切削工具に大きな欠損を発生させたり、穿孔工具、耐磨工具や切削工具の摩耗率に大きなばらつきを生じてしまう。このことは、被加工材を製造しているところでは、穿孔工具、耐磨工具や切削工具を管理し、適切な時間で、工具を交換し、常に均一な被加工材を製造することは、高い品質のかつ低いコストの被加工材を製造する上で、極めて重要なことであり、課題であった。

[0011] そこで、上記課題を解決するために、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい単結晶ダイヤモンド材、単結晶ダイヤモンドチップおよび穿孔工具を提供することを目的とする。

[0012] [本開示の効果]

上記によれば、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい単結晶ダイヤモンド材、単結晶ダイヤモンドチップおよび穿孔工具が提供できる。

[0013] [本発明の実施形態の説明]

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

[0014] [1] 本発明のある実施形態にかかる単結晶ダイヤモンド材は、非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、結晶成長主面のオフ角が20°以下であ

る。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0015] [2] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、結晶成長主面のオフ角を 7° 未満とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきがより小さい。

[0016] [3] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、置換型窒素原子の濃度を80 ppm未満とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきがより小さい。

[0017] [4] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、非置換型窒素原子および置換型窒素原子の全体である全窒素原子の濃度を0.1 ppm以上とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきがより小さい。

[0018] [5] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、結晶成長主面に反対側の主面と結晶成長主面との平行からのずれ角を 2° 未満とし、結晶成長主面に反対側の主面は、そのうねりの最大高低差 D_m を $10\mu\text{m}/\text{mm}$ 以下とし、その算術平均粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以下とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、それから切り出すチップの主面のオフ角の制御が容易である。

[0019] [6] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、結晶成長主面についてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が結晶成長主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在することができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0020] [7] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、結晶欠陥点の密度を 2mm^{-2} より大きくできる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0021] [8] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、結晶欠陥点のうち、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複

合転位が結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度を 2 m m^{-2} より大きくできる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0022] [9] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、複数の単結晶ダイヤモンド層を含むことができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0023] [1 0] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、各単結晶ダイヤモンド層の界面で、結晶欠陥線が新たに発生または分岐し、結晶成長主面の結晶欠陥点の密度が、結晶成長主面に反対側の主面の結晶欠陥点の密度より高くできる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0024] [1 1] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、結晶欠陥点の群が集合して線状に延びる結晶欠陥線状集合領域が複数並列に存在することができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0025] [1 2] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、非置換型窒素原子の濃度を 1 p p m 以上とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0026] [1 3] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材は、さらに、単結晶ダイヤモンド材の厚さを $500 \mu\text{m}$ としたときの波長 400 nm の光の透過率を 60% 以下とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0027] [1 4] 本発明の別の実施形態にかかる単結晶ダイヤモンドチップは、非置換型窒素原子の濃度が 200 p p m 以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角が 20° 以下である。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0028] [1 5] また、本発明の別の実施形態にかかる単結晶ダイヤモンドチップ

は、上記実施形態の単結晶ダイヤモンド材から切り出されたものである。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0029] [16] 本実施形態の単結晶ダイヤモンドチップは、さらに、単結晶ダイヤモンドチップの主面を、ミラー指数が -5 以上 5 以下の整数で表示される低指数面とすることができる。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0030] [17] 本実施形態の単結晶ダイヤモンドチップは、さらに、結晶成長主面および結晶成長主面に平行な主面のいずれかの主面についてのX線トポグラフィ像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が結晶成長主面および結晶成長主面に平行な主面のいずれかの主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在し、結晶欠陥点の密度を 2 mm^{-2} より大きくできる。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0031] [18] 本発明のさらに別の実施形態にかかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスにおける非置換型窒素原子の濃度が 200 ppm 以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、伸線用の孔の方位に対する単結晶ダイスのミラー指数が -5 以上 5 以下の整数で表示される低指数面の垂線のオフ角が 20° 以下である。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0032] [19] また、本発明のさらに別の実施形態にかかる穿孔工具は、上記実施形態の単結晶ダイヤモンドチップから形成される単結晶ダイヤモンドダイスを含む。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0033] [20] 本実施形態の穿孔工具は、さらに、単結晶ダイヤモンドダイスの結晶成長主面についてのX線トポグラフィ像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が結晶成長主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群

が集合して存在し、結晶欠陥点の密度を 2 m m^{-2} より大きくできる。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0034] [21] 本実施形態の穿孔工具は、さらに、結晶欠陥点のうち、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位が結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度を 2 m m^{-2} より大きくできる。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0035] [22] 本実施形態の穿孔工具は、さらに、単結晶ダイヤモンドダイスが複数の単結晶ダイヤモンド層を含み、各単結晶ダイヤモンド層の界面で、結晶欠陥線が新たに発生または分岐して、結晶成長主面の結晶欠陥点の密度を、結晶成長主面に反対側の主面の結晶欠陥点の密度より高くすることができる。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0036] [23] 本実施形態の穿孔工具は、さらに、単結晶ダイヤモンドダイスには、結晶欠陥点の群が集合して線状に延びる結晶欠陥線状集合領域が複数並列して存在することができる。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0037] [24] 本実施形態の穿孔工具は、さらに、単結晶ダイヤモンドダイスは、非置換型窒素原子の濃度を 1 p p m 以上とすることができる。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0038] [25] 本実施形態の穿孔工具は、さらに、単結晶ダイヤモンドダイスは、単結晶ダイヤモンドダイスの厚さを $500 \mu \text{ m}$ としたときの波長 400 n m の光の透過率が 60% 以下とすることができる。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0039] [本発明の実施形態の詳細]

<実施形態1：単結晶ダイヤモンド材>

図1～図3を参照して、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、結晶成長主面のオフ角が20°以下である。本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。ここで、単結晶ダイヤモンド材20の結晶成長主面20mとは、単結晶ダイヤモンド材において結晶成長により形成される結晶成長側の主な表面をいう。単結晶ダイヤモンド材の主面とは、単結晶ダイヤモンド材としての物性を有する主な表面をいい、結晶成長主面20m、結晶成長主面に平行な主面および結晶成長主面20mに反対側の主面20nなどを含む。なお、単結晶ダイヤモンド材の主面が、結晶成長主面、結晶成長主面に平行な主面、および結晶成長主面に反対側の主面のいずれであるかは、後述のように、上記主面および／または上記主面と交わる断面におけるX線トポグラフィ像により識別できる。

[0040] 発明者らは、穿孔工具、耐磨工具、切削工具（たとえば、伸線ダイス）などの摩耗率のばらつきの要因として、多くの要因の中から、単結晶ダイヤモンド材中の不純物のばらつきと面方位のばらつきとを見出した。

[0041] しかしながら、従来、不純物のばらつきおよび面方位のばらつきを抑えることは、困難である。たとえば、単結晶ダイヤモンド材として、天然の単結晶ダイヤモンドを利用する場合は、その面方位を指定することができても、20°以下の高い精度で角度を保証できるものではなく、時として、異なる面方位のものが混在することすらもあるのが通常であった。さらに、自然に地球内部で形成されることから、不純物である窒素原子の濃度のばらつきは大きく、±500ppmのばらつきは同じ単結晶ダイヤモンド材として許容範囲とされていた。

[0042] 一方で、単結晶ダイヤモンド材として、人工の高圧合成法による単結晶ダイヤモンドを利用する場合は、面方位の異なるものが混在することはなかったが、10°以上外れるものが10分の数%以上混入すること、または、5°以上外れるものが数%以上混入することは、同一の単結晶ダイヤモンド材

として許容範囲であった。また、100%の確率でオフ角が3°未満のものが揃っていることはなく、全て特定の面方位のものとして利用されていた。さらに、高圧合成法により得られる単結晶ダイヤモンド材でも、窒素は自然に混入されるものであり、その混入濃度に関しても製造上、保証されるものではなく、80～250ppmの範囲にばらついており、±85ppmの範囲のばらつきは許容範囲であった。

[0043] このように、天然の単結晶ダイヤモンド材はもちろんのこと、人工の高圧合成により得られた単結晶ダイヤモンド材でさえも、不純物である窒素原子のばらつきと面方位のばらつきを有し、穿孔工具、研磨工具、切削工具などにおいて、かかる単結晶ダイヤモンド材を用いて形成される単結晶ダイヤモンドチップまたは単結晶ダイヤモンドダイスの摩耗率に50%～200%（すなわち、平均値の0.5倍になったり2.0倍になったりすること）以上の範囲のばらつきを生じる。

[0044] 単結晶ダイヤモンド材は、単結晶ダイヤモンド材の摩耗率のばらつきを小さくするため、以下の方策を含む。第1の方策は、単結晶ダイヤモンド材は気相合成法により形成する。高圧合成法では、窒素は原料の炭素材料中や溶媒の金属材料中や合成時の雰囲気中から混入し、それをモル単位（分子数量単位）として制御することはできない。一方、気相合成法によれば、合成ガスの各原子のモル比を制御できる。すなわち、原料の合成ガスの各原子のモル比を標準状態のガス流量で制御し、容器中の余分な（想定外の）気体も原料ガスに比べて非常に小さくすることにより、単結晶ダイヤモンド材中の窒素原子の濃度を一定になるよう制御することができるから、原料や溶媒や合成雰囲気からの不測のガス混入による窒素原子の濃度のばらつきを避けることができる。しかし、気相合成法によっても、周囲の大気中の窒素ガスがごくわずかながら混入するために、単結晶ダイヤモンド材中の全窒素原子を一定濃度以上とすることが好ましく、全くゼロでない方が単結晶ダイヤモンド材中の窒素原子の濃度は安定する。また、合成ガスのモル比を一定にすれば、素材中の窒素不純物が一定になるわけではないことにも注意する必要がある。

る。圧力、温度、パワーなどの外部制御要因に依存するが、これは精密に制御できる要因である。次に挙げる要因は、制御が困難で、重要となるものである。

[0045] 第2の方策は、単結晶ダイヤモンド材を形成するための種基板であるダイヤモンド種結晶の主面のオフ角を制御する。ダイヤモンド種結晶の主面のオフ角は、不純物の混入に影響を及ぼすが、精密な制御が難しい要因である。ダイヤモンド種結晶の主面のオフ角の低減は、角度の基準となる面の出し方と平行度のよいレーザーを使って切断する方法、あるいは平行度を算出し、それを補正されたレーザーを使って切断する方法によって達成される。

[0046] 詳細に説明すると、レーザーは平行性の高い光であるが、加工に利用するとその径方向の強度分布のために、切り口が数度の角度を持ったくさび状になる。しかも、レーザー加工は破壊加工であるので、いつも同じ状態に加工できるわけではなく、加工後の表面の最大高さ粗さ R_z は、 $10\mu\text{m}$ 以上になる。ここで、最大高さ粗さ R_z とは、JIS B0601:2013で規定する最大高さ粗さ R_z をいう。また、レーザーに加工するために何かに接着をして加工するのであるが、いつも同じ状態に接着されているわけではなく、接着時にも数度傾くことは常に起こっていることである。さらに、研磨の際にも、一度取り外し、研磨用の治具に取り付けるのであるが、この時も数度傾くこととなる。研磨表面も表面が荒れているので、研磨の仕上がりが数度傾き、得られる単結晶ダイヤモンド材の主面のオフ角はトータルとして 20° 以上ばらついてしまう。

[0047] そこで、本発明者らは、通常のレーザー加工機を独自に改良（焦点深度を規格外に変更し、平行度を維持するなど）し、 1° 未満の平行度を持ったレーザー光とし、レーザー光の内部の強度にも工夫（独自に設計されたDOEレンズなどを利用する）し、加工後の平行度（本明細書においては、平行からのずれ角をいう。以下同じ。）も 1° 未満の加工を実現した。調整が不足しても、加工後の平行度が 2° 未満の場合は、レーザー光の軸に対して切断方向を $\pm 1^\circ$ の補正を板加工の両面で行うことで、加工後の板の平行度を1

° 未満とすることに成功した。この方法では、平坦性も加工後の表面の最大高さ粗さ R_z で $5\ \mu\text{m}$ 以下の種結晶を作製できるようになった。平坦性と平行度を確保した板状の種結晶を作製すると、平坦面ができているので、研磨時の接着によっても大きなばらつきが生じず、トータルでも 20° 以内のオフ角の主面を有する単結晶ダイヤモンド材の形成が可能となる。ただし、単結晶ダイヤモンド材のオフ角はゼロちょうどでない方が好ましい。それは、オフ角がゼロならば、原子ステップがほとんどなくなり、窒素などの不純物の取り込み量が逆に不安定になるからである。

[0048] 第3の方策は、単結晶ダイヤモンド材中の非置換型窒素原子および／または置換型窒素原子の濃度を制御する。これは、不純物の入り方による単結晶ダイヤモンド材の違いに注目して、不純物として単結晶ダイヤモンド材に入る窒素原子の内、置換型窒素原子および非置換型窒素原子の濃度の違いが単結晶ダイヤモンド材の大きな欠損の発生および摩耗率に影響を与えることを見出したことによるものである。

[0049] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、非置換型窒素原子の濃度が $200\ \text{ppm}$ 以下とし、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度を低くすることにより、単結晶ダイヤモンド材の大きな欠損の発生を抑制するとともに、単結晶ダイヤモンド材の摩耗率のばらつきが小さくなる。また、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、主面のオフ角を 20° 以下とすることにより上記の面方位のばらつきを抑制することができる。このため、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、非置換型窒素原子の濃度が $200\ \text{ppm}$ 以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度を低く、かつ、結晶成長主面のオフ角が 20° 以下であることにより、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さくなる。

[0050] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20において、非置換型窒素原子とは、全窒素原子から置換型窒素原子を除いたものをいう。非置換型窒素原子の濃度は、全窒素原子の濃度から置換型窒素原子の濃度を差し引いたものをいう。ここで、全窒素原子の濃度はSIMS（2次イオン質量分析法）により

測定され、置換型窒素原子の濃度はE S R（電子スピン共鳴法）により測定される。

[0051] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、特に制限はないが、気相合成法により形成されることが好ましい。気相合成法は、合成ガスの各原子のモル比を制御することができるため、他の方法に比べて、単結晶ダイヤモンド材20中の窒素原子の濃度をより高精度で制御できる。

[0052] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、摩耗率のばらつきが小さい観点から、非置換型窒素原子の濃度は、200ppm以下であり、110ppm以下が好ましく、55ppm以下がより好ましい。

[0053] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、摩耗率のばらつきが小さい観点から、主面のオフ角は、 20° 以下であり、 10° 未満が好ましく、 7° 未満がより好ましく、 5° 未満がさらに好ましく、 3° 未満がさらに好ましく、 1° 未満が特に好ましい。これは、耐摩耗性に関連する炭素の結合がオフ角を θ として $1/\cos\theta$ で弱くなり、そのばらつきはその微分の大きさに関連するので、ほぼ $\sin\theta$ に相関することを考えると、 θ が小さいほどばらつきが小さくなることを示している。また、それに加えて、オフ角が小さいほどステップ数が少なくなり、ステップでの不純物を取り込む確率が小さくなり、不純物のばらつきが小さくなり、摩耗率のばらつきが小さくなることも示している。しかし、オフ角がゼロになると、逆に不純物の取り込みが不安定になることは前述の通りである。定量的に説明すると、窒素の不純物はオフ角によって決まる表面上の原子ステップの数（線長）に影響を受ける。原子ステップの間隔はオフ角 θ の $1/\sin\theta$ に比例するので、 θ がゼロの場合は、極端に長くなり（理論上は無限大）、極端に不純物を取り込まれ難くなるが、オフ角が 0.005° になると、ステップ間隔が $1\mu\text{m}$ 程度になり、不純物も 5° のオフ角（数ppm）と比べると、数ppbオーダーとなる。全窒素は1ppb以上含まれることが摩耗率のばらつきの観点で好ましいことを前述したが、同じ観点から、オフ角は、 0.005° 以上、さらには 0.05° 以上あることが好ましい。ここで、主面のオフ角とは、任

意に特定される結晶面に対するオフ角をいう。任意に特定される結晶面は、特に制限はないが、摩耗率のばらつきが小さい観点から、ミラー指数が -5 以上 5 以下の整数で表示される低指数面が好ましく、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{311\}$ および $\{331\}$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの面方位面がより好ましい。

[0054] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい観点から、置換型窒素原子の濃度が非置換型窒素原子の濃度より低い。非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が高いと、摩耗量が大きくなり、摩耗率のばらつきが大きくなる要因となるとともに大きな欠損の発生の要因となるからである。また、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、摩耗率のばらつきが小さい観点から、置換型窒素原子の濃度は、80ppm未満が好ましく、20ppm未満がより好ましく、15ppm未満がさらに好ましく、10ppm以下がさらに好ましく、1ppm以下がさらに好ましく、0.5ppm以下がさらに好ましく、0.3ppm以下が特に好ましく、0.1ppm以下が最も好ましい。

[0055] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、大きな欠損を抑制するとともに摩耗率のばらつきがより小さい観点から、非置換型窒素原子および置換型窒素原子の全体である全窒素原子の濃度は、1ppb (0.001ppm) 以上が好ましく、0.01ppm以上がより好ましく、0.1ppm以上がより好ましく、1ppm以上がさらに好ましく、10ppm以上が特に好ましい。全窒素原子の濃度が0.1ppb未満となると、自然に混入する窒素不純物が安定しなくなり、単結晶ダイヤモンド材が脆くなる。

[0056] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20においては、ダイヤモンド種結晶からばらつきの少ないオフ角の単結晶ダイヤモンド材を容易に成長させる観点から、および単結晶ダイヤモンド材20から切り出すチップの主面のオフ角の制御が容易である観点から、結晶成長主面に反対側の主面と結晶成長主面との平行からのずれ角は、 2° 未満が好ましく、 0.1° 未満がより好ましく、 0.05° 未満がさらに好ましい。ここで、「結晶成長主面との平行

からのずれ角」というのは、厳密には「成長する時のダイヤモンド種結晶の主面との平行からのずれ角」という意味であり、主面の平行は結晶成長主面にそっくりそのまま転写していることから、その同等性を利用している。ただし、このように平行度を利用する結晶成長主面の凹凸が大きくなり、平行度の精度が落ちた場合は、単結晶ダイヤモンド材の結晶成長主面はダイヤモンド種結晶の主面から $100\ \mu\text{m}$ 以内に成長した初期の結晶成長主面で考える。これは、後に成長縞となって現れるので、その断面の光学顕微鏡やSEM（走査型電子顕微鏡）やCL（カソードルミネッセンス）やPL（フォトルミネッセンス）で観察すると成長初期の結晶成長主面は縞模様となってその平行面を評価することができる。したがって、板厚が $200\ \mu\text{m}$ より大きくなると、結晶成長主面に反対側の主面から $200\ \mu\text{m}$ 以内、好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以内、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以内の成長初期の結晶成長主面との平行からのずれ角を用いる。また、上記と同じ観点から、結晶成長主面に反対側の主面において、そのうねりの最大高低差 D_m は、 $10\ \mu\text{m}/\text{mm}$ 以下が好ましく、 $5\ \mu\text{m}/\text{mm}$ 以下がより好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}/\text{mm}$ 以下がさらに好ましく、また、その算術平均粗さ R_a は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \text{nm}$ 以下がより好ましく、 $10\ \text{nm}$ 以下がさらに好ましく、 $5\ \text{nm}$ 以下がさらに好ましく、 $1\ \text{nm}$ 以下が特に好ましい。

[0057] 単結晶ダイヤモンド材20の結晶成長主面に反対側の主面と結晶成長主面（あるいは上記の成長初期の結晶成長主面）との平行からのずれ角は、単結晶ダイヤモンド材20を成長させるためのダイヤモンド種結晶10の主面10mのオフ角と単結晶ダイヤモンド材20の結晶成長主面20mのオフ角とのずれ角に相当する。また、うねりの最大高低差 D_m とは、数百 μm 範囲のPV値ではなく、1mmの範囲に亘る緩やかな表面の高低における最高値と最低値との差であり、サンプルの実際の傾斜分（主面の傾斜分）は除くが、相対的な値ではなく、主面の水平を基準とする絶対値である。通常の白色干渉を用いた表面粗さ測定装置で0.5mm範囲の視野を繋いで測定可能である。また、算術平均粗さ R_a とは、JIS B0601:2013で規定す

る算術平均粗さ R_a をいい、白色走査型白色干渉型顕微鏡（キャノン社製 ZYGO）により測定可能である。

- [0058] 単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶成長主面 20 m に反対側の主面 20 n と結晶成長主面 20 m との平行からのずれ角が小さいことは、ダイヤモンド種結晶 10 の主面 10 m オフ角と単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶成長主面 20 m に反対側の主面 20 n のオフ角のずれが小さいことの証明となる。ダイヤモンド種結晶 10 上に成長したままの単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶成長主面 20 m に反対側の主面 20 n のオフ角は、成長後にダイヤモンド種結晶 10 から分離された単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶成長主面 20 m に反対側の主面 20 n のオフ角と正確に一致しているとは限らないからである。通常の手法のレーザーにより、単結晶ダイヤモンド材 20 をダイヤモンド種結晶 10 から分離し研磨すると、単結晶ダイヤモンド材 20 のダイヤモンド種結晶 10 から分離した面側の主面（すなわち、結晶成長主面に反対側の主面 20 n）と、単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶成長主面 20 m との平行のずれ角が 2° 以上に大きくなる。そうすると、この時点で既に、最終的にオフ角のバラツキの少ない工具を作製することができない。したがって、結晶成長主面に反対の主面 20 n と結晶成長主面 20 m との平行からのずれ角が小さいことは、オフ角のバラツキの少ない工具を作製するために必要なことである。また、結晶成長主面に反対の主面 20 n のうねりの最大高低差 D_m が小さいことは、単結晶ダイヤモンド材から単結晶ダイヤモンドチップを切り出した時に、個々の単結晶ダイヤモンドチップの結晶成長主面に反対の主面のオフ角のバラツキが少ないことの証明となる。単結晶ダイヤモンドチップは 1 mm 角より小さくなることが多いが、そのサイズで表面が $10\ \mu\text{m}$ 以上うねっていると、前後も含め 1° 以上のオフ角のばらつきになる。そうすると、やはり、最終的にオフ角のバラツキの少ない工具を作製することができない。したがって、結晶成長主面に反対の主面 20 n のうねりの最大高低差 D_m が小さいことも、オフ角のバラツキの少ない工具を作製するために必要なことである。これに加えて、結晶成長主面に反対の主面 20 n の算術平

均粗さ R_a が小さいことも同様に必要なポイントとなる。

[0059] 図1および図2を参照して、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、大きな欠損の発生が抑制される観点から、結晶成長主面20mについてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線20dqが結晶成長主面20mに達する先端の点である結晶欠陥点20dpの群が集合して存在することが好ましい。ここで、結晶成長主面とは、結晶成長により形成される結晶成長側の主な表面をいう。ここで、結晶欠陥点20dpの群が集合するという表現は、本発明においては以下のように踏み込んだ内容である。すなわち、結晶欠陥点20dpは、一つの起点から枝分かれした複数の結晶欠陥点あるいはそれらの途中から枝分かれした結晶欠陥点の集まりを一つの群とし、別の起点由来のものは別の群とする。同じ群を全て包含する最小の円を群のエリアと表現すると、ある群のエリアと別の群のエリアが接触もしくは重なる場合に、群が集合していると表現する。

[0060] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20において、結晶欠陥点20dpおよび結晶欠陥線20dqは、X線トポグラフィー像においてそれらの存在が示される。すなわち、結晶欠陥点および結晶欠陥線は、結晶のそれら以外の部分（欠陥がより少ない部分、すなわち、結晶性が高い部分）に比べてX線の反射強度が高いため、X線トポグラフィー像において、ポジ像の場合は暗部として、ネガ像の場合は明部としてそれらの存在が示される。結晶欠陥線20dqは暗部や明部が線状として現れ、結晶欠陥点20dpは結晶成長主面20mなどの主面と結晶欠陥線20dqとの交点として現れる。

[0061] ここで、結晶欠陥20dには、点欠陥、転位、欠損、亀裂、結晶歪みなどの各種の欠陥が含まれる。また、転位には、刃状転位、螺旋転位、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位などが含まれる。

[0062] これらの結晶欠陥20dなどからなる結晶欠陥線20dqは新たに発生するか、結晶成長主面20mに達するときに線が停止する。結晶成長主面20mに達した結晶欠陥線20dqの先端を結晶欠陥点20dpと呼ぶ。本発明

では単位面積当たりの結晶欠陥点 20 d p の個数を数えて密度を定義する。本発明において 1×10^4 個以上の結晶欠陥点を数えるのは事実上不可能であるため、次のように範囲を限定した任意の領域の少なくとも 5 ヶ所の平均値をとってもよい。結晶欠陥点が $10 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上ある場合は 1 mm 角の領域を、 $100 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上では $500 \mu\text{m}$ 角の領域を、 $1 \times 10^4 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上では $100 \mu\text{m}$ 角など範囲を限定して結晶欠陥点 20 d p の個数を数え、 mm^{-2} 単位に換算する。このとき、結晶欠陥点 20 d p の個数を数える領域は、必ず結晶欠陥集合領域を含む箇所とする。ここで、結晶欠陥集合領域とは、結晶欠陥点 20 d p の集合した領域をいう。線状に延びている結晶欠陥集合領域を結晶欠陥線状集合領域 20 r と呼ぶ。結晶欠陥線 20 d q が停止した部分のどちら側が結晶成長主面 20 m に達したか分からない場合は、透過型の X 線トポグラフィー像の入射角と回折面を変更する、もしくは反射型の X 線トポグラフィーの撮影も行うことによって、結晶欠陥点を明確化する。

[0063] 一方、結晶欠陥線 20 d q は、結晶成長主面 20 m では結晶欠陥点 20 d p となるので、結晶成長主面 20 m 付近での結晶欠陥線の密度は結晶欠陥点の密度と等しい。結晶欠陥線は、結晶内部にも存在し、任意の面との交点も存在する。この交点の密度は、その面における結晶欠陥線の密度に相当する。任意の面とは、たとえば、図 3 に示す層状に成長している単結晶ダイヤモンド層 21, 22 の界面 212 i やその近傍のそれに平行な面などが想定できる。

[0064] 結晶欠陥線状集合領域 20 r は、結晶欠陥が存在する線である結晶欠陥線 20 d q の先端の点である結晶欠陥点 20 d p が結晶成長主面 20 m において線状に集合することにより形成されている。このため、結晶欠陥線状集合領域 20 r は、単結晶ダイヤモンド材の結晶成長方向に平行な方向（すなわち、結晶成長主面に垂直な方向）に透過型で測定された X 線トポグラフィー像において好適に示される。反射型でも測定可能であるが、反射型で測定された X 線トポグラフィー像においては、結晶欠陥線が重なった像となるため、結晶欠陥点の集合状態が判明しにくくなるからである。本発明では高密度

の結晶欠陥点を観察する必要があることから、X線トポグラフィー像は放射光のX線を用いるのが好ましい。透過型で測定する場合は、たとえば、波長 $0.71\text{ \AA}$ のX線を用い、 $2\theta = 32.9^\circ$ の(220)回折を用いて測定する。また、反射型で測定する場合は、波長 $0.96\text{ \AA}$ のX線を用い、 $2\theta = 52.4^\circ$ の(113)回折を用いて測定しても良い。上記のように結晶欠陥点 $20dp$ が明確でない場合は、波長を変えて回折角を変えて撮影することによって特定する。同様に実験室系のX線回折装置を用いて測定しても良く、たとえばMo線源で(111)回折を、Cu線源で(113)回折を観察しても良いが、高解像度で撮影するには長い測定時間を要する。測定にはCCDカメラを使用することも可能だが、解像度を高めるために原子核乾板を用いるのが望ましい。原子核乾板の保管、現像、定着は全て 10°C 以下の冷却環境で行うのが望ましい。現像後、光学顕微鏡で画像を取り込み、結晶欠陥点 $20dp$ および結晶欠陥線 $20dq$ の定量化を行う。このような結晶欠陥 $20d$ の測定について、複屈折を利用する方法（複屈折法）もあるが、複屈折像に現れない転位や、逆に構造欠陥ではない点欠陥が複屈折像に現れる場合があるため、X線トポグラフィーが複屈折法より好ましい。

[0065] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材 20 は、結晶欠陥点 $20dp$ の密度が、 2 mm^{-2} より大きいことが好ましく、 20 mm^{-2} より大きいことがより好ましく、 300 mm^{-2} より大きいことがさらに好ましく、 1000 mm^{-2} より大きいことがさらに好ましく、 $1 \times 10^4\text{ mm}^{-2}$ より大きいことが特に好ましい。かかる単結晶ダイヤモンド材は、結晶欠陥点 $20dp$ の密度が 2 mm^{-2} より大きいことから、高密度の結晶欠陥点に対応する高密度の結晶欠陥線による応力緩和により大きな欠損の発生が抑制される。特に、結晶欠陥点 $20dp$ の密度が 1000 mm^{-2} より大きい場合は、耐欠損性にも特に優れる。

[0066] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材 20 は、結晶欠陥点 $20dp$ のうち、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位が結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度が、 2 mm^{-2} より大きくことが好ましく、 30 mm^{-2} より大きくことがより好ましく、 300

mm^{-2} より大きくことがさらに好ましく、 3000mm^{-2} より大きくことが特に好ましい。かかる単結晶ダイヤモンド材は、複合転位が結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度が 20mm^{-2} より大きいいため、また、複合転位による応力緩和の効果が大きいいため、大きな欠損の発生がさらに抑制される。特に、複合転位点の密度が 300mm^{-2} より大きい場合は、耐欠損性に特に優れる。

[0067] ここで、複合転位は、X線トポグラフィーにおいて、X線の回折方向（ g ベクトル）を変えることにより観察できる。たとえばダイヤモンド単結晶の結晶面である（ 001 ）面を透過型で観察するとき、 $[440]$ 方向の g ベクトルで観察できてもその g ベクトルに直交する $[4-40]$ 方向などの g ベクトルで観察できない場合は刃状転位であるが、 $[440]$ 方向および $[4-40]$ 方向などの互いに直交する複数の g ベクトルで観察できる場合は複合転位である。なお、結晶欠陥線である転位の進行方向である $\langle 001 \rangle$ 方向と垂直ではなく、 $\langle 001 \rangle$ 方向にも成分を持つバーガスベクトルを持つ他の転位を観察する場合は、たとえば反射型で $[044]$ 方向、 $[004]$ 方向、 $[111]$ 方向、 $[113]$ 方向などの g ベクトルなどで観察できる。ただし、反射型の場合は、転位などの結晶欠陥線が重なった像となるため、結晶欠陥が本発明の構造となっているか判別しにくくなる。このように観察した複合転位もまた、結晶欠陥線であるので、複合転位の密度は、上述の結晶欠陥線の密度と同様に測定できる。

[0068] 図3を参照して、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、複数の単結晶ダイヤモンド層21、22を含むことが好ましい。かかる単結晶ダイヤモンド材は、複数の単結晶ダイヤモンド層21、22を含むことから、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0069] 図3を参照して、主面10mに種結晶欠陥点10dpの群が集合して線状に延びる種結晶欠陥線状集合領域を有するダイヤモンド種結晶10の主面10m上にCVD（化学気相堆積）法により成長された第1の単結晶ダイヤモンド層21には、主面10m上の種結晶欠陥点10dpの欠陥を引き継ぐ結

晶欠陥線 2 1 d q が結晶成長方向に延びる。第 1 の単結晶ダイヤモンド層 2 1 上に C V D 法により成長された第 2 の単結晶ダイヤモンド層 2 2 には、結晶欠陥線 2 1 d q の欠陥を引き継ぐ結晶欠陥線 2 2 d q が結晶成長方向に延びて単結晶ダイヤモンド材 2 0 の結晶成長主面 2 0 m に達する先端が結晶欠陥点 2 0 d p となる。

[0070] このとき、一般的に、第 1 の単結晶ダイヤモンド層 2 1 においてはダイヤモンド種結晶 1 0 の 1 つの種結晶欠陥点 1 0 d p から複数の結晶欠陥線 2 1 d q が引き継がれ、第 2 の単結晶ダイヤモンド層 2 2 においては第 1 の単結晶ダイヤモンド層 2 1 の 1 つの結晶欠陥線 2 1 d q から複数の結晶欠陥線 2 2 d q が引き継がれるため、単結晶ダイヤモンド層 2 1, 2 2 の数が多くなるほど、単結晶ダイヤモンド材 2 0 の結晶欠陥点 2 0 d p は多くなる。その結果、単結晶ダイヤモンド層 2 1, 2 2 の層数が増えるごとに、結晶成長主面 2 0 m に反対側の主面 2 0 n から結晶成長主面 2 0 m に向かって結晶欠陥線 2 1 d q, 2 2 d q が増加する構造となり、より耐欠損性の高い結晶が得られる。

[0071] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材 2 0 は、各単結晶ダイヤモンド層 2 1, 2 2 の界面 2 1 2 i で、結晶欠陥線 2 1 d q, 2 2 d q が新たに発生または分岐し、結晶成長主面 2 0 m の結晶欠陥点 2 0 d p の密度が、結晶成長主面 2 0 m に反対側の主面 2 0 n の結晶欠陥点の密度より高いことが好ましい。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

[0072] 図 1 を参照して、実施形態の単結晶ダイヤモンド材 2 0 は、ある主面（たとえば結晶成長主面 2 0 m）についての X 線トポグラフィー像において結晶欠陥 2 0 d が存在する線を示す結晶欠陥線 2 0 d q が単結晶ダイヤモンド材 2 0 の少なくともある一つの面（たとえば結晶成長主面 2 0 m）に達する先端の点である結晶欠陥点 2 0 d p の群が集合して線状に延びる結晶欠陥線状集合領域 2 0 r が複数並列して存在することが好ましい。かかる単結晶ダイヤモンド材は、大きな欠損の発生が抑制される。ここで、線状とは、ある幅を持ち、一つの固定した線状に位置する結晶欠陥点の存在確率が、その固定

された線状からある角度 ϕ （たとえば、 10° 以上 90° 以下）をもって回転した場合に、結晶欠陥点20dpの存在確率が急激に減少することで判断できる。すなわち、少なくとも5つの線を抽出して、角度と線状に入る結晶欠陥点をグラフにすると、固定した線状を中心にピークが現れるので、判断できる。

[0073] ここで、結晶欠陥線状集合領域20rは長さLで、線状に延びる方向に間隔Dを有する。また、複数の結晶欠陥線状集合領域20rがピッチPで並列して存在している。結晶欠陥線状集合領域20rの長さLは、大きいほど好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。結晶欠陥線状集合領域20rの間隔Dは、小さいほど好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $250\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。結晶欠陥線状集合領域20r間のピッチPは、小さいほど好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $250\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、ピッチPは、一定でなくても良い。また、結晶欠陥線状集合領域20rが線状に延びる方向は、複数の結晶欠陥線状集合領域20rが線状に延びる方向の平均の方向をいい、各結晶欠陥線状集合領域20rが線状に延びる方向は、平均の方向とのなす角 θ は、 30° 以下が好ましい。

[0074] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20においては、非置換型窒素原子の濃度は1ppm以上が好ましく、3ppm以上がより好ましく、5ppm以上がさらに好ましく、8ppm以上がさらに好ましく、10ppm以上がさらに好ましく、30ppm以上が特に好ましい。単結晶ダイヤモンド材20中の非置換型窒素原子が結晶欠陥線20dqと融合するため、単結晶ダイヤモンド材20は、大きな欠損の発生が抑制され、耐欠損性が増す。特に、非置換型窒素原子の濃度が10ppm以上の場合は優れた耐欠損性を示す。非置換型窒素は、結晶欠陥点20dpの群が集合して存在すると、耐欠損性の高い状態でダイヤモンド中に形成されやすく、より多く含まれやすくなる。かかる非置換型窒素原子の濃度は、SIMS（2次イオン質量分析法）によって測定される全窒素原子の濃度からESR（電子スピン共鳴法）によって

測定される置換型窒素原子の濃度を差し引いて算出される。

[0075] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20は、単結晶ダイヤモンド材20の厚さを $500\mu\text{m}$ としたときの波長 400nm の光の透過率が、 60% 以下が好ましく、 30% 以下がより好ましく、 10% 以下がさらに好ましく、 5% 以下が特に好ましい。さらには、単結晶ダイヤモンド材20の厚さを $500\mu\text{m}$ としたときの波長 600nm の光の透過率が、 60% 以下が好ましく、 30% 以下がより好ましく、 10% 以下がさらに好ましく、 5% 以下が特に好ましい。波長 400nm の光の透過率が小さいと、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材の結晶欠陥線が多く、また本実施形態の単結晶ダイヤモンド材の非置換型窒素も多く、結果として亀裂を抑制し、耐欠損性を示すものとなる。より長波長の波長 600nm の光の透過率が小さいと、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材の結晶欠陥線が多く、また本実施形態の単結晶ダイヤモンド材の非置換型窒素も多く、結果として亀裂を抑制し、耐欠損性を示すものとなる。結晶欠陥線が多いだけでは、光の透過率が大きく影響するわけではないが、非置換型窒素と結晶欠陥線とが相互に（非置換型窒素は結晶欠陥線の間に入り、結晶欠陥線は窒素の間を縫うように）絡まると、非置換型窒素と結晶欠陥線とは相乗効果で増加し、周辺の炭素の sp^2 成分も微量増えることによって、光の透過率に影響し、絡まった結晶欠陥線と非置換型窒素は亀裂や欠けの拡大を防ぐことに影響しているので、その場合の光の透過率が耐欠損性の良い指標となる。

[0076] ここで、光の透過率とは、入射光に対する実質的な透過率であり、反射率を除いた内部のみの透過率ではない。従って、吸収や散乱がないときでも、透過率は最大約 71% となる。板厚の異なる透過率の換算値は、板内部の多重反射を考慮した一般的に知られている式を用いて行うことができる。また、単結晶ダイヤモンド材の厚さを $500\mu\text{m}$ としたときの光の透過率とは、その厚さが $500\mu\text{m}$ のときに測定した光の透過率、または、その厚さが $500\mu\text{m}$ 以外のときに測定した光の透過率を測定して厚さが $500\mu\text{m}$ のときに換算した光の透過率をいう。

[0077] <実施形態2：単結晶ダイヤモンドチップ>

本実施形態にかかる単結晶ダイヤモンドチップは、非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角が20°以下である。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、摩耗率のばらつきが小さい。一般に単結晶ダイヤモンドチップは単結晶ダイヤモンド材からその主面に垂直に切り出し、双方のオフ角の数値が一致していることが製法上有利である。しかしながら、単結晶ダイヤモンド材の主面のオフ角は、多結晶化を抑制するなどの合成上の都合により、一般的に大きなオフ角を有する。したがって、主面のオフ角が大きい場合も、単結晶ダイヤモンドチップは単結晶ダイヤモンド材からオフ角分だけ斜めに切り出して、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角を20°以下にすることが、摩耗率のばらつきがより小さい観点から有効である。かかる観点から、主面のオフ角は、10°未満が好ましく、7°未満がより好ましく、5°未満がさらに好ましく、3°未満がさらに好ましく、1°未満が特に好ましい。

[0078] 単結晶ダイヤモンドチップのオフ角のばらつきは単結晶ダイヤモンド材のオフ角のばらつきに左右され、単結晶ダイヤモンド材のオフ角が小さい方が単結晶ダイヤモンドチップのオフ角を小さくしやすいので好ましい。また、単結晶ダイヤモンド材の結晶成長主面（あるいは上記の成長初期の結晶成長主面）と単結晶ダイヤモンドチップの主面とのオフ角の差が小さい方（たとえば5°以下）が前述の説明の通りバラツキが小さくしやすく、5°を超えると10°以上のオフ角を超えてバラツキやすくなる傾向はあるが、最終的には、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角の方が最終製品の磨耗のばらつきを左右するために単結晶ダイヤモンド材料のオフ角よりも優先される。ここで、単結晶ダイヤモンドチップの主面とは、その大きさの大小を問わず、工具に実装された際にその工具としての機能を発揮する主役となる表面をいい、たとえば、穿孔工具の場合は孔をあけることが想定される主面、切削工具の場合はすくい面と想定される主面などをいう。

[0079] ただし、工具を想定することが困難な場合は、次のような定義に従う。単結晶ダイヤモンドチップの主面とは、最大の面積を有する面ではなく、対象性のより高い面を指すこととする。円柱ならば円形の面であり、直方体や四角柱ならばより正方形に近い面が主面であるとする。いずれの面も8%の誤差内で正方形に近い場合は、平行度のより高い対となっている面が主面であるとする。立方体の場合は、ダイヤモンドの結晶構造が面心立方なので、どの面を想定してもオフ角が同じになるので問題はない。

[0080] また、本実施形態にかかる単結晶ダイヤモンドチップは、実施形態1の単結晶ダイヤモンドから切り出されたものである。したがって、本実施形態にかかる単結晶ダイヤモンドチップは、略多角柱の形状のもの（主面が略多角形面）、たとえば、略四角柱、略正四角柱、略直方体、略立方体の形状のもの、あるいは、略円柱の形状のもの（主面が略円形面）などの全体を指しており、略とは目視においてそのように見える形状を指し、厳密に精密な形状ではないことを指している。およそ精度は±10%以内を見込む。したがって、単結晶ダイヤモンド材のオフ角と単結晶ダイヤモンドチップのオフ角は等しいとは限らない。また、単結晶ダイヤモンドチップは、基本的に単結晶ダイヤモンド材から並進対称性の切り出し方をすることが材料を効率よく利用する観点で好ましい。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、摩耗率のばらつきがより小さい。

[0081] 本実施形態の単結晶ダイヤモンドチップは、単結晶ダイヤモンド材を切り出して作製するが、単に切り出すだけでは、単結晶ダイヤモンド材で揃っているオフ角などがばらついてしまう。そこで、平行度 2° 以下のレーザーを使って切断することが好ましい。かかるレーザーの平行度は、 1° 以下がより好ましく、 0.5° 以下がさらに好ましく、 0.2° 以下が特に好ましい。平行度は焦点深度を犠牲にして、光学系を改良するなどの工夫を要する。レーザーが楔上の切断形状を示すことを利用すると、相対する辺の切断方向を変えることでさらに $1/4$ の角度（ 0.05° ）の制御が可能である。かかる技術によって、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角はバラツキの

少ない角度を制御できることとなる。

[0082] さらに、単結晶ダイヤモンドチップは、立方体のような対称性の高い形状であると、利用する面が分かりにくいのでよくない。直方体や縦、横、長さがそれぞれ異なる形状は、利用する面が分かりやすいので好ましい。ただし、立方体や直方体でも目印となるものが形成されていると、利用する面が分かりやすいので好ましい。レーザーでは面に垂直に切っても斜めに切っても、辺に垂直に切っても、斜めに切っても平行度が出ていれば構わない。これらの工夫によって、窒素原子濃度やオフ角の制御を行った単結晶ダイヤモンドチップを作製することができる。

[0083] 本実施形態の単結晶ダイヤモンドチップは、単結晶ダイヤモンドチップの主面が、ミラー指数が -5 以上 5 以下の整数で表示される低指数面が好ましい。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、摩耗率のばらつきがより小さい。ここで、低指数面は、上記の観点から、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{311\}$ および $\{331\}$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの面方位面がより好ましい。

[0084] 本実施形態の単結晶ダイヤモンドチップは、結晶成長主面および結晶成長主面に平行な主面（この主面は、単結晶ダイヤモンド材からの切り出しにより形成される主面である、以下同じ。）のいずれかの主面についてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が結晶成長主面および結晶成長主面に平行な主面のいずれかの主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在し、結晶欠陥点の密度を 2 mm^{-2} より大きいことが好ましい。かかる単結晶ダイヤモンドチップは、大きな欠損の発生が抑制される。また、単結晶ダイヤモンドチップの結晶成長主面および結晶成長主面に平行な主面は、特に制限はないが、単結晶ダイヤモンドチップの大きな欠損の発生が抑制される観点から、単結晶ダイヤモンドチップの主面と平行または垂直であることが好ましい。

[0085] 本実施形態の単結晶ダイヤモンドチップは、単結晶ダイヤモンドチップの厚さを $500\text{ }\mu\text{m}$ としたときの波長 400 nm の光の透過率が、 60% 以下

が好ましく、30%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。さらには、単結晶ダイヤモンド材20の厚さを500 μm としたときの波長600nmの光の透過率が、60%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。これらの波長の光の透過率が小さいと、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材の結晶欠陥線が多く、また本実施形態の単結晶ダイヤモンド材の非置換型窒素も多く、結果として亀裂を抑制し、耐欠損性を示すものとなる。ここで、単結晶ダイヤモンドチップは単結晶ダイヤモンド材よりも小さくしているので、一般の顕微の分光光度計で測定するのが有効である。光の入射面と出射面は、表面での散乱が極力ないように、光学的に平坦に研磨していることが好ましい。

[0086] <実施形態3：穿孔工具>

本実施形態にかかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスにおける非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、伸線用の孔の方位に対する単結晶ダイスのミラー指数が -5 以上 5 以下の整数で表示される低指数面の垂線のオフ角が 20° 以下である。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生が抑制されるとともに摩耗率のばらつきが小さい。

[0087] また、本実施形態にかかる穿孔工具は、実施形態2の単結晶ダイヤモンドチップから形成される単結晶ダイヤモンドダイスを含む。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの摩耗率のばらつきが小さい。

[0088] 本実施形態の穿孔工具に含まれる単結晶ダイヤモンドダイスは、実施形態2の単結晶ダイヤモンドチップから作製する。単結晶ダイヤモンドチップは、少なくとも一つ以上の平坦な面を有しているので、穿孔工具を作製する時にこの面を基準とすると、一定の方向を持った伸線用の孔をあけることができる（ここで、基準面は、基本的に単結晶ダイヤモンドチップの主面であるが、単結晶ダイヤモンドチップの主面を定義した面と異なる面に穿孔する場合も時としてある。）。たとえば、この平坦面とダイスを作製する時に載せ

る面を合わせておくようにするなどである。この面がばらつくと穿孔工具の孔が面方位に対してばらついてしまう。直方体の形状によって、間違って面を設定しないようにできる。縦、横、長さが全て違うことが好ましいが、正方形を含む直方体でも、立方体でも目印となるもの（レーザーによる点やグラフィット層面を含む）が形成されていれば、間違えることがなければ利用することができる。以上の方法によって、窒素原子濃度や主面のオフ角の制御を行った単結晶ダイヤモンドチップから単結晶ダイヤモンドディスクを作製することができる。

[0089] 本実施形態の穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドディスクの結晶成長主面についてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が結晶成長主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在し、結晶欠陥点の密度が 2 m m^{-2} より大きいことが好ましい。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドディスクの大きな欠損の発生が抑制される。また、単結晶ダイヤモンドディスクの結晶成長主面は、特に制限はないが、単結晶ダイヤモンドディスクの大きな欠損の発生が抑制される観点から、単結晶ダイヤモンドディスクの孔の方向と平行または垂直であることが好ましい。

[0090] 本実施形態の穿孔工具は、結晶欠陥点のうち、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位が結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度が 2 m m^{-2} より大きいことが好ましい。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドディスクの大きな欠損の発生が抑制される。

[0091] 本実施形態の穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドディスクが複数の単結晶ダイヤモンド層を含み、各単結晶ダイヤモンド層の界面で、結晶欠陥線が新たに発生または分岐して、結晶成長主面の結晶欠陥点の密度が、結晶成長主面に反対側の主面の結晶欠陥点の密度より高いことが好ましい。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドディスクの大きな欠損の発生が抑制される。

[0092] 本実施形態の穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドディスクには、結晶欠陥点の群が集合して線状に延びる結晶欠陥線状集合領域が複数並列して存在するこ

とが好ましい。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生が抑制される。

[0093] 本実施形態の穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスは、非置換型窒素原子の濃度が1 ppm以上であることが好ましい。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生が抑制される。

[0094] 本実施形態の穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスは、単結晶ダイヤモンドダイスの厚さを500 μmとしたときの波長400 nmの光の透過率が60%以下であることが好ましく、30%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。さらには、波長600 nmの光の透過率が、60%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。かかる穿孔工具は、単結晶ダイヤモンドダイスの大きな欠損の発生が抑制される。

[0095] [実施形態4：単結晶ダイヤモンド材の製造方法]

図4を参照して、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20の製造方法は、主面10 m上に種結晶欠陥点10 dpが集合している種結晶欠陥集合領域を有するダイヤモンド種結晶10を準備する工程（図4（A））と、ダイヤモンド種結晶10の主面10 m上に、化学気相堆積法により単結晶ダイヤモンド材20を成長させる工程（図4（B））と、を備える。種結晶欠陥点10 dpとは、ダイヤモンド種結晶10の主面10 m上における種結晶欠陥点10 dpの意味であり、種結晶欠陥集合領域とはダイヤモンド種結晶10の主面10 m上に結晶欠陥点が集合している領域である。上記のダイヤモンド種結晶10の主面10 m上の種結晶欠陥集合領域は、種結晶欠陥点10 dpの群が集合していることがより好ましく、種結晶欠陥点10 dpが集合して線状に延びていることがさらに好ましく、種結晶欠陥点10 dpの群が集合して線状に延びている種結晶欠陥線状集合領域であることが特に好ましい。

[0096] 本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20の製造方法において、種結晶欠陥点10 dp、種結晶欠陥集合領域および種結晶欠陥線状集合領域は、ダイヤモンド種結晶10の主面10 mに垂直な方向に透過型で測定されたX線トポ

グラフィー像（すなわち、ダイヤモンド種結晶 10 の主面 10 m についての X 線トポグラフィー像）において好適に示される。

[0097] （種結晶欠陥集合領域を有するダイヤモンド種結晶の準備工程）

図 4（A）を参照して、主面 10 m 上に種結晶欠陥点 10 d p の集合している種結晶欠陥集合領域を有するダイヤモンド種結晶 10 を準備する工程は、特に制限はないが、主面 10 m 上に種結晶欠陥点 10 d p の群が集合して線状に延びる種結晶欠陥線状集合領域を有するダイヤモンド種結晶 10 を効率的に準備する観点から、ダイヤモンド種結晶 10 を準備するサブ工程と、ダイヤモンド種結晶 10 の主面 10 m 上に種結晶欠陥点 10 d p が集合している種結晶欠陥集合領域を形成するサブ工程と、ダイヤモンド種結晶 10 の主面 10 m 側に、イオンを注入することにより、イオン注入領域にダイヤモンドが破壊されてグラファイトに転化した導電層領域 10 c を形成するサブ工程と、を含むことができる。

[0098] ダイヤモンド種結晶 10 を準備するサブ工程においては、ダイヤモンド種結晶 10 として、HPHT（高圧高温）法により成長された I b 型単結晶ダイヤモンドまたは I I a 型単結晶ダイヤモンド、あるいは、I b 型単結晶ダイヤモンドまたは I I a 型単結晶ダイヤモンドを種結晶として上記 CVD 法により成長された単結晶ダイヤモンドが準備される。

[0099] ダイヤモンド種結晶 10 の主面 10 m 上に種結晶欠陥点 10 d p が集合している種結晶欠陥集合領域を形成するサブ工程において、種結晶欠陥点 10 d p には、種結晶欠陥点、種結晶転位点 10 d d（刃状転位、螺旋転位、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位などの転位が主面 10 m に達する先端の点）、種結晶欠陥点 10 d v、種結晶亀裂点、種結晶損傷点 10 d i などの各種の欠陥点が含まれる。また、種結晶欠陥集合領域を形成する方法は、たとえば、平均粒径 $9\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒をメタルで固定した砥石を用いて、回転数 $500\ \text{rpm} \sim 3000\ \text{rpm}$ 、荷重 $0.5\ \text{kgf} \sim 50\ \text{kgf}$ の条件で機械研磨を行うことが好ましい。平均粒径が大きく、回転数が大きく、荷重が大きいほど

種結晶の主面に種結晶欠陥点を形成しやすい。荷重は、0.5 kgf～50 kgf の範囲内で、0.5 kgf 以上が好ましく、5 kgf 以上がより好ましく、10 kgf 以上がさらに好ましく、20 kgf 以上が特に好ましい。

[0100] 荷重が大きくなると、振動を抑える機構が必要で、基板を割れにくくする必要はある。一方、高い振動数の振動は許容されるようにしておく。これは、ダイヤモンド種結晶10の表面に微小な亀裂を発生し、種結晶欠陥点10dpの群の起点に寄与する。研磨方向に対して、ダイヤモンド種結晶10を回転させると種結晶欠陥点10dpを集合して形成しやすく、ダイヤモンド種結晶10を固定すると種結晶欠陥点10dpを線状に集合して形成しやすい。荷重が大きいとダイヤモンド種結晶は割れ易くなるので、ダイヤモンド種結晶のサイズに対して厚さを大きくする必要がある。ダイヤモンド種結晶のサイズに対する厚さは、荷重が0.5 kgf以上5 kgf未満のとき4 mm角に対して0.8 mm厚さ以上が好ましく、荷重が5 kgf以上20 kgf未満のとき4 mm角に対して1.6 mm厚さ以上が好ましく、荷重が20 kgf以上のとき4 mm角に対して3.2 mm厚さ以上が好ましい。荷重を加える際の荷重増加速度をゆっくり慎重に上げれば、この範囲外でも割れずに研磨できるが、時間がかかる。かかる機械研磨の後に反応性イオンエッチング（RIE）、マイクロ波プラズマエッチング、イオンミリングなどを行うことでも、種結晶欠陥点発生密度が微調整でき、その効果はほぼ持続する。

[0101] また別に、微細な亀裂は、フォトリソとエッチング技術あるいはレーザーを使ってダイヤモンドに溝を形成し、その溝を埋めるようにダイヤモンドを合成して左右から成長したダイヤがぶつかったところに形成できる。ただし、オフ角の方向と溝の方向が±10°の範囲で平行であることが好ましい。オフ角の方向と溝の方向が前記範囲で平行でないと、特に垂直に近いとききれいに溝が接合して消失してしまい、本発明に効果のある微小亀裂が得られない。この場合の微小亀裂は、当然ながら溝形成のところまで、反応性イオンエッチングやプラズマエッチングやイオンミリングすると本発明の効果はな

くなる。

[0102] ダイヤモンド種結晶10の主面10m側に導電層領域10cを形成するサブ工程は、ダイヤモンド種結晶10の主面10m側にイオンを注入してイオン注入領域を形成することにより行う。注入するイオンは、炭素又は窒素又はシリコン又はリンのイオンが好ましく用いられる。

[0103] (単結晶ダイヤモンド材の成長工程)

図4(B)を参照して、単結晶ダイヤモンド材20を成長させる工程は、ダイヤモンド種結晶10の主面10m上に、CVD(化学気相堆積)法により、単結晶ダイヤモンド材20を成長させることにより行なう。CVD法としては、マイクロ波プラズマCVD法、DCプラズマCVD法、ホットフィラメントCVD法などが好適に用いられる。単結晶成長用ガスとしては、水素、メタン、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素などを用いて、単結晶ダイヤモンド材中の非置換型窒素原子の濃度(全窒素原子濃度から置換型窒素原子濃度を差し引いた濃度)が、好ましくは1ppm以上、より好ましくは3ppm以上、さらに好ましくは5ppm以上、さらには好ましくは8ppm以上、さらに好ましくは10ppm以上、特に好ましくは30ppm以上になるように調整する。さらに、ジボラン、トリメチルボロン、ホスフィン、ターシャルブチルリン、シランなどのドーピングガスを添加してもよい。単結晶ダイヤモンド材20の結晶成長主面が(100)面方位であることが好ましく、結晶成長初期の厚さが1 μ m~7 μ mの領域は、少なくとも成長パラメーター(α)が2以上かつダイヤモンド種結晶10の温度が1100℃以下で成長することが好ましい。ここで、成長パラメーター(α)とは、 $\langle 111 \rangle$ 方向の結晶成長速度に対する $\langle 100 \rangle$ 方向の結晶成長速度の比を $\sqrt{3}$ 倍した値である。

[0104] 成長させる単結晶ダイヤモンド材20の厚さは、特に制限はないが、切削工具、研磨工具、光学部品、電子部品、半導体材料などを好適に形成する観点から、300 μ m以上が好ましく、500 μ m以上がより好ましい。ダイヤモンド種結晶10との応力による割れが発生するのを防止する観点から、

3 mm以下が好ましく、1.5 mm以下がより好ましい。厚さが1 mmより大きい単結晶ダイヤモンド材20を成長させる場合は、厚さが500 μ m以下の第1の単結晶ダイヤモンド層21を成長させた後、後述のようにダイヤモンド種結晶10を分離した後、第1の単結晶ダイヤモンド層21上に、追加の単結晶ダイヤモンド材20として、第2の単結晶ダイヤモンド層22を成長させることが好ましい。

[0105] なお、図3に示すように、複数の単結晶ダイヤモンド層21, 22を含む単結晶ダイヤモンド材20を成長させる場合、ダイヤモンド種結晶10上に単結晶ダイヤモンド材20として第1の単結晶ダイヤモンド層21および第2の単結晶ダイヤモンド層22を続けて成長させることもできる。しかし、厚さの大きい（たとえば厚さが1 mmより大きい）単結晶ダイヤモンド材20を成長させる場合は、単結晶ダイヤモンド材20の厚さが大きくなることによりダイヤモンド種結晶10が応力により割れることを防止する観点から、厚さ500 μ m以下の第1の単結晶ダイヤモンド層21を成長した後、ダイヤモンド種結晶を分離し、その後、第2の単結晶ダイヤモンド層22を追加して成長させることが好ましい。第1の単結晶ダイヤモンド層21と第2の単結晶ダイヤモンド層22の間は、一度成長環境から室温の標準環境に戻した後に再び成長環境にしているので、本発明で予め形成されている結晶欠陥線は分岐されやすくなっており、結晶欠陥点は増える方向である。一方、第1の単結晶ダイヤモンド層21の結晶成長主面に上記の機械研磨を行うこともでき、その場合は第1の単結晶ダイヤモンド層21は、新たな種基板として、図3に示すダイヤモンド種結晶10となって、初期の起点も増える成長となる。

[0106] （ダイヤモンド種結晶の分離工程）

図4（C）を参照して、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材20の製造方法は、効率よく単結晶ダイヤモンド材20を得る観点から、ダイヤモンド種結晶10を分離する工程をさらに備えることができる。

[0107] ダイヤモンド種結晶10を分離する工程は、ダイヤモンド種結晶10を効

率よく分離する観点から、電解エッチングなどの電気化学的エッチングにより、ダイヤモンド種結晶 10 にイオン注入することにより形成されたイオン注入領域である導電層領域 10c を分解除去することにより、ダイヤモンド種結晶 10 を分離することが好ましい。

[0108] (単結晶ダイヤモンド材の追加成長工程)

図 4 (D) を参照して、本実施形態の単結晶ダイヤモンド材 20 の製造方法は、大きな欠損の発生がさらに抑制される単結晶ダイヤモンド材 20 を得る観点から、単結晶ダイヤモンド材 20 を追加して成長させる工程をさらに備えることができる。

[0109] 単結晶ダイヤモンド材 20 を追加して成長させる工程は、既に成長させた単結晶ダイヤモンド材 20 である第 1 の単結晶ダイヤモンド層 21 の主面上に、CVD 法により、第 2 の単結晶ダイヤモンド層 22 を成長させることにより行なう。第 1 の単結晶ダイヤモンド層 21 には、図 4 (C) に示すように、ダイヤモンド種結晶 10 の主面 10m 上の種結晶欠陥点 10dp の欠陥を引き継ぐ結晶欠陥線 21dq が結晶成長方向に延びている。第 1 の単結晶ダイヤモンド層 21 上に CVD 法により成長された第 2 の単結晶ダイヤモンド層 22 には、結晶欠陥線 21dq の欠陥を引き継ぐ結晶欠陥線 22dq が結晶成長方向に延びて単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶成長主面 20m に達する先端が結晶欠陥点 20dp となる。

[0110] このとき、一般的に、第 1 の単結晶ダイヤモンド層 21 においてはダイヤモンド種結晶 10 の 1 つの種結晶欠陥点 10dp から複数の結晶欠陥線 21dq が引き継がれ、第 2 の単結晶ダイヤモンド層 22 においてはダイヤモンド種結晶 10 の 1 つの結晶欠陥線 21dq から複数の結晶欠陥線 22dq が引き継がれるため、単結晶ダイヤモンド層 21, 22 の数が多くなるほど、単結晶ダイヤモンド材 20 の結晶欠陥点 20dp は多くなり、大きな欠損の発生がさらに抑制される。

実施例

[0111] <実施例 1>

(試料の作製)

1. ダイヤモンド種結晶の準備

図4 (A) を参照して、ダイヤモンド種結晶10として、HPHT (高压高温) 法により成長させた主面が(001)面から $\langle 100 \rangle$ 方向に 2° のオフ角を有するサイズが4mm×4mmで表1に示す厚さのIb型単結晶ダイヤモンドを準備した。

[0112] 各々のダイヤモンド種結晶10の主面に、平均粒径 $9\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒をメタルで固定した砥石を用いて、回転数 $500\text{rpm} \sim 3000\text{rpm}$ 、表1に示す荷重(具体的には、 $10\text{kgf} \sim 20\text{kgf}$ または $0.5\text{kgf} \sim 5\text{kgf}$)の条件で、行った。ここで、表1の研磨時の研磨方向の選び方について、注意して研磨を行ったので、その区別を記載した。表1中「固定」というのは、比較的研磨しやすい方向(たとえば、(100)面に対してほぼ $\langle 100 \rangle$ 方向)に研磨盤が流れるように単結晶ダイヤモンド材を固定して研磨することを示しており、一般的な研磨方法(荷重も小さい)である。「回転→固定」というのは、一般的な方法で比較的平坦になった基板を、まずは回転(自転)させながら2時間研磨し、その後固定させて1時間研磨する手順のことである。線状に欠陥を導入しやすい。表1中の研磨時の荷重は、「固定」あるいは「回転→固定」中の荷重である。こうして、例1-1～例1-3においては結晶欠陥点が線状に集合した種結晶欠陥線状集合領域として $\langle 100 \rangle$ 方向に線状に延びる研磨傷を形成し、例1-4および例1-5においては結晶欠陥点が点在する研磨傷を形成した。ここで、荷重を加える際には、 $3\text{kgf}/\text{min}$ 以下の速度で徐々に増加し、荷重の上記範囲の最大値の110%の値を超えないように砥石の振動を抑える機構を付けた装置を用いて行った。

[0113] 次いで、ダイヤモンド種結晶の主面を酸素(O_2)ガスと四フッ化炭素(CF_4)ガスを用いてドライエッチングを行い、種結晶欠陥点10dpおよび種結晶損傷点10diの密度を調節した。なお、平均粒径とは、ダイヤモンド研磨盤を供給するメーカーの指定する平均粒径のことであり、ここではイン

ターナショナルダイヤモンド株式会社の研磨盤の仕様にある平均粒径のことである。かかる平均粒径はふるいによって粒子を選別する方法で一般的に決められており、平均粒径 $35\ \mu\text{m} \sim 9\ \mu\text{m}$ は #600 ~ #1500 (1インチ当たり 600 ~ 1500 本のふるい目) のふるいによって選別される粒径に相当する。

[0114] さらに、例 1-2、例 1-3、および例 1-5 においては、フォトリソグラフィによって、表 1 に示すように、アスペクト比が 2、溝の幅が $3\ \mu\text{m}$ 、溝の間隔が $200\ \mu\text{m}$ の溝を形成した後に、さらに窒素添加をせずに CVD 成長を行った。

[0115] 次に、各々のダイヤモンド種結晶 10 の主面 10 m 側に、 $300\ \text{keV} \sim 10\ \text{MeV}$ のエネルギーで $1 \times 10^{15}\ \text{個} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{18}\ \text{個} \cdot \text{cm}^{-2}$ のドーズ量で炭素をイオン注入することにより、導電層領域 10 c を形成した。この工程は、ダイヤモンド種結晶と気相成長した単結晶ダイヤモンド材を電解エッチングで分離する場合に行った。後の工程で、ダイヤモンドをレーザーでスライスする場合は、この工程は省略した。

[0116] 2. 単結晶ダイヤモンド材の形成

次に、図 4 (B) を参照して、各々のダイヤモンド種結晶 10 の種結晶欠陥線状集合領域が形成された主面 10 m 上に、マイクロ波プラズマ CVD (化学気相堆積) 法により、単結晶ダイヤモンド材 20 を成長させた。結晶成長用ガスとして、水素 (H_2) ガス、メタン (CH_4) ガス、および窒素 (N_2) ガスを使用し、 H_2 ガスに対する CH_4 ガスの濃度を 5 モル% ~ 20 モル%、 CH_4 ガスに対する N_2 ガスの濃度を 0 ~ 5 モル% とした。結晶成長圧力は $5\ \text{kPa} \sim 15\ \text{kPa}$ とし、結晶成長温度 (ダイヤモンド種結晶の温度) は $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ とした。

[0117] 3. ダイヤモンド種結晶の分離

次に、図 4 (C) および (D) を参照して、各々の単結晶ダイヤモンド材 20 から各々のダイヤモンド種結晶 10 を、電解エッチングにより、ダイヤモンド種結晶中の導電層領域を分解除去することにより、ダイヤモンド種結

晶から分離した。あるいはイオン注入をしなかった場合にはレーザーを用いてスライスして、ダイヤモンド種結晶から分離した。イオン注入およびその後の電解エッチングにより得られた単結晶ダイヤモンド材の分離した面（結晶成長主面に反対側の主面）のうねりの最大高低差 D_m および算術平均粗さ R_a は、白色走査型白色干渉型顕微鏡（キャノン社製ZYG0）により測定したところ、 D_m は $1\mu\text{m}/\text{mm}$ 以下で、 R_a は 10nm 以下であった。レーザーを用いてスライスした場合は分離後に研磨を必要とし、研磨をすれば、単結晶ダイヤモンド材の分離した面（結晶成長主面に反対側の主面）のうねりの最大高低差 D_m は $1\mu\text{m}/\text{mm}$ 以下で、算術平均粗さ R_a は 10nm 以下とすることができた。算術平均粗さ R_a を 10nm 以下とすることで、透過率評価において、散乱の影響をなくすことができた。レーザーを用いて分離した場合は、その平行度をできるだけ小さくするとともに、広がり角度を勘案して、成長面と分離面とのズレをなくしておき、研磨後にも維持する必要があるが、 0.5° 以下で実現した。イオン注入を用いた分離では、 0.02° 以下で実現した。例1-4のみレーザーを用いて分離し、その他の試料はイオン注入およびその後の電解エッチングを用いて分離した。以上のような精密な分離方法を用いない場合は、すでにこの時点で $\pm 2^\circ$ 以上のばらつきが生じた。光学測定のための研磨においては平行度を特に気にしなくともよかったが、オフ角のばらつきを小さく制御する本実施例では重要なポイントなので、イオン注入を用いた分離の方が好ましい。

[0118] 分離してできた単結晶ダイヤモンド材20について、主面の結晶欠陥点の状態、結晶欠陥線状集合領域の並列数、結晶欠陥点の密度、複合転位点の密度、単結晶ダイヤモンド層の層数、単結晶ダイヤモンド材の厚さ、主面のオフ角、非置換型窒素原子の濃度（平均濃度）、置換型窒素の濃度（平均濃度）、全窒素原子の濃度（平均濃度）、波長 400nm の光の透過率、および波長 600nm の光の透過率を表1にまとめた。ここで、主面の結晶欠陥点の状態、結晶欠陥線状集合領域の並列数、結晶欠陥点の密度、および複合転位点の密度は、主面におけるX線トポグラフィー像により観察および算出し

た。主面のオフ角は、精密なX線回折により測定および算出した。全窒素原子の濃度は、SIMSにより測定した。置換型窒素原子の濃度は、ESRにより測定した。非置換型窒素原子の濃度は、全窒素原子の濃度と置換型窒素原子濃度との差から算出した。波長400nmの光の透過率および波長600nmの光の透過率は、分光光度計により測定した。

[0119] 単結晶ダイヤモンド材20は、カッター刃の形状に加工し、ワークの切削加工を行って耐欠損性を評価した。カッターは住友電工ハードメタル株式会社製RF4080Rを用い、ワイパーチップは同SNEW1204ADFR-WSを用いた。旋盤は株式会社森精機製のNV5000を用いた。切削速度は2000m/min、切込量0.05mm、送り量0.05mm/刃とした。ワークはアルミ材A5052を用い、ワークを30km切削した後に、カッター刃の5μm以上の欠損の数（欠損数）により、耐欠損性評価Ⅰを行った。結果を表1にまとめた。耐欠損性評価Ⅰにおいて、欠損数が1以下は、使用可能な良品とした。また、切削速度が2000m/min、切込量0.10mm、送り量0.10mm/刃の条件で、ワークはアルミ材A5052を用い、ワークを30km切削した後に、カッター刃の5μm以上の欠損の数（欠損数）により、耐欠損性評価Ⅱを行った。結果を表1にまとめた。耐欠損性評価Ⅱにおいて、欠損数が4以下は、使用可能な良品とした。

[0120]

[表1]

ダイヤモンド種結晶	形成法(種結晶型)	主面の打角(°)	研磨時の荷重(kgf)	研磨時の研磨方向の選び方	有無 溝と打角との関係 溝の幅(μm) 溝の間隔(μm)	例 1-1	例 1-2	例 1-3	例 1-4	例 1-5
						HPHT (Ib 型)	HPHT (Ib 型)	HPHT (Ib 型)	HPHT (Ib 型)	HPHT (Ib 型)
種結晶	フォトリソグラフィによる溝形成	2	10~20	回転→固定	無	2	2	2	2	2
						10~20	10~20	0.5~5	0.5~5	0.5~5
						回転→固定	回転→固定	回転→固定	固定	固定
						有	有	有	無	有
						-	平行	平行	-	垂直
						-	3	3	-	3
						-	200	200	-	200
						点が線状に集合	点が線状に集合	点が線状に集合	点在	点在
						170	410	150	16	20
						4×4	4×4	4×4	4×4	4×4
単結晶ダイヤモンド材	種結晶の厚さ(mm)	1	1.6	1	0.8	0.7	0.7	0.6	0.5	0.5
						2	2	2	2	2
						0.01	0.03	0.02	0.2	0.01
						0.2	0.3	0.1	0.05	0.05
						0.006	0.005	0.004	0.002	0.003
						35.0	51.5	31.7	0.1	0.3
						0.6	0.5	0.3	0.3	0.4
						35.6	52.0	32.0	0.4	0.7
						8	6	9	65	61
						53	45	48	69	68
耐欠損性評価 I (欠損数)	耐欠損性評価 II (欠損数)	1	1	1	1	1	1	1	12	8

[0121] 表1を参照して、例1-1~例1-3においては、非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子

の濃度が低く、かつ、結晶成長主面のオフ角が 20° 以下であり、また、主面である結晶成長主面において結晶欠陥点の群が線状に集合して存在していたため、耐欠損性評価Ⅰおよび耐欠損性評価Ⅱのいずれにおいても欠損数が低かった。これに対して、例1-4および例1-5は、非置換型窒素原子の濃度が 200 ppm 以下かつ主面のオフ角が 20° 以下であったが、非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が高く、主面である結晶成長主面において結晶欠陥点が集合しておらず点在していたに過ぎなかったため、耐欠損性評価Ⅰおよび耐欠損性評価Ⅱのいずれにおいても欠損数が高かった。ここで、結晶欠陥点の観察は、単結晶ダイヤモンド材の最表面である結晶成長主面での点であるが、オフ角を測定した主面は成長初期の結晶成長主面で測定した。成長初期の結晶成長主面は、単結晶ダイヤモンド材の中央 50% での結晶成長主面の平均面とほぼ一致した。成長初期の結晶成長主面はそれにほぼ垂直に直交する2つの切断面をCL（カソードルミネッセンス）で単結晶ダイヤモンド材の中央 1 mm で計測し、傾きの方向を算出して計算した。

[0122] 本単結晶ダイヤモンド材は、結晶成長主面を研磨し、平坦にしたが、研磨する前と評価結果は同じ値であった。本単結晶ダイヤモンド材は、ダイヤモンド種結晶からの分離工程で、イオン注入を行って、電解エッチングを行う手法を用いたが、レーザーでスライスする方法によっても、評価結果に大きな違いはなかった。レーザーでスライスする方法では、評価後、機械研磨をして、通常の平坦な面を形成した後に、この板を所望のサイズにレーザーで切って、伸線用のダイスのチップとし、伸線ダイスを作製した。

[0123] ダイスにする直前の単結晶ダイヤモンドチップの状態での光の透過率を測定したが、光の透過率はいずれも単結晶ダイヤモンド材の場合とほぼ同じであった。ダイスの透過率は、顕微可視紫外分光光度計で測定した。レーザーは単結晶ダイヤモンド材の主面に厳密に垂直に切断し、方向は $\langle 100 \rangle$ 方向であったので、単結晶ダイヤモンドチップの主面は (100) となった。伸線ダイスの孔は単結晶ダイヤモンドチップの主面に厳密に垂直に加工したも

の（Aグループ）と、 2° オフしている方向に伸線ダイスの孔を 2° オフさせて加工したもの（Bグループ）を作製した。オフの方向は単結晶ダイヤモンド材の合成時、チップの形成時からその主面との関係においてわかっているので、その方向に印をつけておき、同じ向きに揃えることができた。

[0124] AグループおよびBグループについて、それぞれ伸線ダイスを5個ずつ評価した結果、Bグループの孔の軸は結晶面（100）の低指数面に対して、 1° 未満（孔の軸のばらつきは 0.2° 未満）であり、Aグループの孔の軸は結晶面（100）の低指数面に対して、 3° 未満（孔の軸のばらつきは 0.2° 未満）であった。AグループおよびBグループの各グループ内の非置換型窒素原子の濃度のばらつき（平均濃度に対するばらつき）を表2に示した。また、AグループおよびBグループの各グループ内の摩耗率のばらつき（平均摩耗率に対するばらつき）およびAグループおよびBグループの全体内の摩耗率のばらつき（平均摩耗率に対するばらつき）を表2に示した。

[0125]

[表2]

	例 1-1	例 1-2	例 1-3	例 1-4	例 1-5
A・Bの各々1-7'内での非置換型窒素原子の濃度のばらつき (%以内)	±20	±20	±20	-	-
A・Bの各々1-7'内での摩耗率のばらつき (%以内)	±2	±3	±2	-	-
A・Bの両方1-7'全体内での摩耗率のばらつき (%以内)	±4	±5	±4	-	-

[0126] 表2を参照して、例1-1～例1-3については、AグループおよびBグループの各グループ内の非置換型窒素原子の濃度のばらつきは±20%以内

、AグループおよびBグループの各グループ内の摩耗率のばらつきは±3%以内、およびAグループおよびBグループの全体内の摩耗率のばらつきは±5%以内と、いずれも小さかった。また、例1-4および例1-5については、大きな欠損が発生したため、AグループおよびBグループのいずれのグループにおいても摩耗率のばらつきの測定が困難であった。

[0127] 例1-1～例1-3においては、AグループとBグループのようにそれぞれで孔の軸の角度のばらつきが0.2°未満であったので、孔の軸の角度が1°と3°と違っていても、摩耗率のばらつきは小さかった。しかしながら、AグループとBグループを合わせた全体では、孔の軸の角度のばらつきは3°以上になるので、全体の摩耗率のばらつきも大きくなることが分かった。これは、もともとダイヤモンド素材のオフ角のばらつきも起因していた。さらにはダイヤモンド素材のオフ角が小さいと、このばらつきを抑えることが容易であることも分かった。また、さらに、ダイヤモンドチップの主面の指数面からのオフ角が小さいと孔の軸の角度のばらつきが小さくなり、より好ましいことも分かった。

[0128] <実施例2>

表3および表4に示す条件以外は、実施例1と同様にして、例2-1～例2-12の単結晶ダイヤモンド材を作製し、それらの耐欠損性評価Ⅰおよび耐欠損性評価Ⅱを行なった。結果を表3および表4に示した。ここで、表3および4の研磨時の研磨方向の選び方について、注意して研磨を行ったので、その区別を記載した。表3および4中「回転→固定」というのは、一般的な方法で比較的平坦になった基板を、まずは回転（自転）させながら2時間研磨し、その後固定させて1時間研磨する手順のことである。線状に欠陥を導入しやすい。「固定→回転」というのは、一般的な方法で比較的平坦になった基板を、まずは固定して1時間研磨し、その後2時間回転して研磨する手順のことである。線状ではない集合した欠陥を導入しやすい。表3および4中の研磨時の荷重は、「回転→固定」、「固定→回転」中の荷重である。CVD法で形成した基板は、As Grownの表面がきれいであるので、

研磨をしなくとも成長させることができるので、研磨無しの条件のダイヤモンド種結晶についても実験した。

[0129]

[表3]

成形法 (種結晶型)	例 2-1 HPHT (11a 型)	例 2-2 HPHT (11a 型)	例 2-3 HPHT (1b 型)	例 2-4 HPHT (1b 型)	例 2-5 HPHT (1b 型)	例 2-6 HPHT (1b 型)
主面のね角 (°)	2	3	3	3	5	3
研磨時の荷重 (kgf)	5~10	10~20	15~25	20~30	10~20	30~50
研磨時の研磨方向の選り方	固定→回転	固定→回転	固定→回転	固定→回転	回転→固定	回転→固定
ダイヤモンド フロッグ・フアィー による溝形成	有無	無	無	無	無	無
	溝とね角との関係	-	-	-	-	-
	溝の幅 (μm)	-	-	-	-	-
	溝の間隔 (μm)	-	-	-	-	-
結晶欠陥点の状態	点が 集合	点が 集合	点が 集合	点が 集合	点が 集合	点が 集合
種結晶欠陥点の密度 (mm ⁻²)	1	3	21	21	130	450
ダイヤモンド種結晶のサイズ (nm ²)	4×4	4×4	4×4	4×4	4×4	4×4
ダイヤモンド種結晶の厚さ (nm)	1.6	1.8	3.2	3.5	1.7	3.5
結晶欠陥点の状態	点の群が 集合	点の群が 集合	点の群が 集合	点の群が 集合	点の群が 集合	点の群が 集合
結晶欠陥線状集合領域の並列数	-	-	-	-	23	95
結晶欠陥点の密度 (mm ⁻²)	2	22	90	310	1100	7500
複合転位点の密度 (mm ⁻²)	0	5	22	80	320	2800
単結晶ダイヤモンド層の層数	1	1	1	1	1	1
単結晶ダイヤモンド材の厚さ (μm)	0.6	0.7	0.8	0.9	0.8	1.1
結晶成長主面のね角 (°)	2	3	3	3	5	3
結晶成長主面に反対側の主面と結晶成長面との平行からの ずれ角 (°)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
結晶成長主面に反対側の主面のうねりの最大高低差 (μm/nm)	0.02	0.04	0.05	0.05	0.4	0.6
結晶成長主面に反対側の主面の算術平均粗さ Ra (μm)	0.0005	0.001	0.003	0.008	0.007	0.006
非置換型窒素原子の濃度 (ppm)	1.1	3.3	5.8	9.6	44.4	19.7
置換型窒素原子の濃度 (ppm)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.6	0.3
全窒素原子の濃度 (ppm)	1.2	3.5	6.0	10.0	45.0	20.0
波長 400nm の光の透過率 (%: 500μm 厚換算)	57	43	26	14	7	9
波長 600nm の光の透過率 (%: 500μm 厚換算)	68	64	58	53	48	45
耐久損性評価 I (欠損数)	1	1	0	0	0	0
耐久損性評価 II (欠損数)	3	3	2	2	1	1

[0130]

[表4]

ダイヤモンド・種結晶	形成法(種結晶型) 主面の打角 (°)	例 2-7	例 2-8	例 2-9	例 2-10	例 2-11	例 2-12
		CVD 2	CVD 5	CVD 8	CVD 17	CVD 3	CVD 3
ダイヤモンド・種結晶	研磨時の荷重 (kgf)	10~20	10~20	20~30	20~30	研磨せず	研磨せず
	研磨時の研磨方向の選り方	固定→回転	固定→回転	回転→固定	回転→固定	研磨せず	研磨せず
	有無	無	無	無	無	無	無
	溝と打角との関係	-	-	-	-	-	-
種結晶	溝の幅 (μm)	-	-	-	-	-	-
	溝の間隔 (μm)	-	-	-	-	-	-
	結晶欠陥点の状態	点の群が集合	点の群が集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合
	種結晶欠陥点の密度 (mm ⁻²)	1500	2100	3100	3500	230	200
単結晶ダイヤモンド材	ダイヤモンド種結晶のサイズ (mm ²)	4×4	4×4	4×4	4×4	4×4	4×4
	ダイヤモンド種結晶の厚さ (mm)	1.6	1.6	3.2	3.2	0.7	0.8
	結晶欠陥点の状態	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合	点の群が線状に集合
	結晶欠陥線状集合領域の並列数	120	180	310	330	18	15
ダイヤモンド材	結晶欠陥点の密度 (mm ⁻²)	14000	25000	50000	50000	1900	1700
	複合転位点の密度 (mm ⁻²)	5500	9600	23000	23000	850	600
	単結晶ダイヤモンド層の層数	2	3	3	3	3	2
	単結晶ダイヤモンド材の厚さ (μm)	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2
非置換型	結晶成長主面の打角 (°)	2	5	8	17	3	3
	結晶成長主面に反対側の主面と結晶成長主面との平行からのずれ角 (°)	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.2
	結晶成長主面に反対側の主面の最大高低差 (μm/mm)	0.04	0.03	0.4	0.5	0.04	150
	結晶成長主面に反対側の主面の算術平均粗さ Ra (μm)	0.001	0.001	0.005	0.007	0.003	0.003
置換型	非置換型窒素原子の濃度 (ppm)	31.0	49.55	109	190	24.8	21.6
	置換型窒素原子の濃度 (ppm)	0.1	0.45	1	10	0.2	0.4
	全窒素原子の濃度 (ppm)	31.1	50.0	110	200	25.0	22.0
	波長 400nm の光の透過率 (%:500μm 厚換算)	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	4	4
耐久性評価	波長 600nm の光の透過率 (%:500μm 厚換算)	28	8	4	2	38	38
	耐久損傷評価 I (欠損数)	0	0	0	0	0	0
	耐久損傷評価 II (欠損数)	0	0	0	0	0	0

[0131] 表3および表4を参照して、例2-1～例2-12においては、非置換型

窒素原子の濃度が200ppm以下かつ主面のオフ角が 20° 以下であり、また、主面である結晶成長主面において結晶欠陥点の群が集合あるいは線状に集合して存在していたため、耐欠損性評価Ⅰおよび耐欠損性評価ⅠⅠのいずれにおいても欠損数が低かった。ここで、例1-1から例2-10までは、単結晶ダイヤモンド材はダイヤモンド種結晶から分離することが前提であった。例2-11だけは、単結晶ダイヤモンド材は、ダイヤモンド種結晶から分離しておらず、例2-11に示した研磨していないCVDダイヤモンド種結晶を含む評価であった。一方、例2-12においては、単結晶ダイヤモンド材は、例2-12に示した研磨していないCVDダイヤモンド種結晶から分離しており、分離した単結晶ダイヤモンド材の評価であった。例2-12においては、研磨せず分離しているために、結晶成長主面に反対側の主面のうねりは大きくなった。

[0132] 例2-13として、非置換型窒素原子の濃度が250ppmの単結晶ダイヤモンド材の合成を試みたが、非単結晶ダイヤモンドおよび非ダイヤモンドが15%以上含まれるダイヤモンド材となったので、表3および表4における評価ができなかった。従って、穿孔工具を作製することも困難であった。例2-14として、ダイヤモンド種結晶のオフ角のみ 25° の条件とし、その他は例2-4と同じ条件で、単結晶ダイヤモンド材の作製を試みたが、非単結晶ダイヤモンドおよび非ダイヤモンドが5%以上含まれるダイヤモンド材となったので、表3および表4における評価ができなかった。

[0133] 表3、表4においても、結晶欠陥点の観察は、単結晶ダイヤモンド材の最表面である結晶成長主面での点であるが、オフ角を測定した主面は成長初期の結晶成長主面で測定した。成長初期の結晶成長主面は、単結晶ダイヤモンド材の中央50%での結晶成長主面の平均面とほぼ一致した。成長初期の結晶成長主面はそれにほぼ垂直に直交する2つの切断面をCL（カソードルミネッセンス）で単結晶ダイヤモンド材の中央1mmで計測し、傾きの方向を算出して計算した。

[0134] なお、上記の表1、表3および表4の表中において、「点の群が集合」と

は、点の群のエリアが接するか重なりあって繋がっていることを指す。「点の群が線状に集合」とは、点の群の集合が細長く線状に繋がっていることを指す。「点の群」とは、同じ起点から枝分かれしている結晶欠陥線を基にする結晶欠陥点の集まりをいう。「種結晶の結晶欠陥点」とは、単結晶層の結晶欠陥線の群の起点と群となっていない結晶欠陥線の起点を合わせたものである。「集合」とは、特定の範囲における結晶欠陥点の全個数の70%の個数の点が、その特定の範囲の全面積の50%の面積内に集中していることをいう。ここで、結晶欠陥点の上記の特定の範囲において、1つの結晶欠陥点の範囲は、最近接の結晶欠陥点までの距離を半径とする範囲とする。「点在」とは、上記定義の集合していない状態を指す。

[0135] なお、比較のために、例2-15、例2-16および例2-17として、HPHT（高圧高温）法により作製したIb型の単結晶ダイヤモンド材および天然のIa型の単結晶ダイヤモンド材について、上記表3および表4における評価を行なった。結果を表5にまとめた。

[0136]

[表5]

	例 2-15 HPHT (1b 型)	例 2-16 HPHT (1b 型)	例 2-17 天然 (1a 型)
単結晶ダイヤモンド材の形成法 (結晶型)	点在	点在	-
結晶欠陥点の状態	-	-	-
結晶欠陥線集合領域の並列数	15	10	-
結晶欠陥点の密度 (mm^{-2})	0	0	-
複合転位点の密度 (mm^{-2})	1	1	-
単結晶ダイヤモンド材の層数	2	2	2
単結晶ダイヤモンド材の厚さ (μm)	0	0	0
結晶成長主面の設定角度 ($^{\circ}$)	2	2	22
結晶成長主面の反対側の主面と結晶成長主面との平行からのずれ角 ($^{\circ}$)			
結晶成長主面の反対側の主面のうねりの最大高低差 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)	80	30	50
結晶成長主面の反対側の主面の算術平均粗さ Ra (μm)	20	12	14
非置換型窒素原子の濃度 (ppm)	0	0	0
置換型窒素原子の濃度 (ppm)	90	200	1800
全窒素原子の濃度 (ppm)	90	200	1800
波長 400nm の光の透過率 (%; 500 μm 厚換算)	3	1	30
波長 600nm の光の透過率 (%; 500 μm 厚換算)	68	68	69
耐欠損性評価 I (欠損数)	0	0	0
耐欠損性評価 II (欠損数)	1	1	1

[0137] <実施例 3>

耐欠損性評価 I において欠損数が 1 個以下の例 2-1 ~ 例 2-11 の単結晶ダイヤモンド材について、ダイヤモンドチップとダイヤモンド穿孔工具を作製し、オフ角のばらつきと摩耗率のばらつきを評価した。結果を表 5 ~ 表 7 にまとめた。また、対比のために、HPHT (高圧高温) 法で作製した I

b型の単結晶ダイヤモンド材および天然のⅠa型の単結晶ダイヤモンド材についても、ダイヤモンドチップとダイヤモンド穿孔工具を作製し、オフ角のばらつきと摩耗率のばらつきを評価した。結果を表6～表8にまとめた。

[0138] 孔軸と結晶面方位の確認は、顕微鏡で孔軸方向から覗いた時に見える複数の孔の輪郭（孔とチップの直方体が交差する最も外側の円と孔の中で最小径で確認できる最も内側の円などの輪郭）が同心円となる方向が垂直になるようにチップを台座に固定した状態で、X線回折で評価した。X線の評価は、板状の単結晶ダイヤモンドの結晶の揺らぎやオフ角やポールフィギュアを評価する一般的な方法と同じ要領で行なった。X線回折測定の垂線方向を孔軸の方向と一致させたことにより、結晶面のオフの傾きを測定することで、孔軸の傾斜角度を確認できた。

[0139]

[表6]

		例 3-1	例 3-2	例 3-3	例 3-4	例 3-5	例 3-6	例 3-7
ダイヤモンド チップ	単結晶ダイヤモンド材の形成法(結晶型)	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD
	単結晶ダイヤモンド材(例番号)	例 2-4	例 2-4	例 2-4	例 2-6	例 2-6	例 2-6	例 2-9
	チップの基準とする結晶面方位	(100)	(100)	(100)	(110)	(110)	(110)	(311)
	チップ主面と結晶面方位との設計ワ角 (°)	1	7	10	0.2	0.5	20	0.5
	切り出しチップ数 (個)	6	6	5	6	6	5	6
	ワ角のばらつき (°)	±0.1	±0.4	±0.7	±0.3	±0.2	±1.0	±0.5
	非置換型窒素原子の濃度のばらつき(%以内)	±25	±25	±25	±20	±20	±20	±20
ダイヤモンド穿孔工具の摩耗率のばらつき (%以内)		±1.5	±2.8	±3.0	±1.5	±1.5	±3.5	±1.8

[0140] [表7]

		例 3-8	例 3-9	例 3-10	例 3-11	例 3-12	例 3-13	例 3-14
ダイヤモンド	単結晶ダイヤモンド材の形成法(結晶型)	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD	CVD
	単結晶ダイヤモンド材(例番号)	例 2-9	例 2-9	例 2-1	例 2-2	例 2-3	例 2-5	例 2-7
	チップの基準とする結晶面方位	(331)	(111)	(110)	(110)	(110)	(110)	(110)
	チップ主面と結晶面方位との設計切角 (°)	3	5	2	0.5	3	5	2
	切り出しチップ数 (個)	6	6	5	5	5	5	5
	切角のばらつき (°)	±0.5	±0.4	±0.1	±0.2	±0.1	±0.25	±0.1
	非置換型窒素原子の濃度のばらつき(%以内)	±20	±20	±30	±30	±30	±20	±20
ダイヤモンド穿孔工具の摩耗率のばらつき (%以内)		±2.0	±2.5	±1.0	±1.5	±1.5	±2.0	±2.0

[0141] [表8]

		例 3-15	例 3-16	例 3-17	例 3-18	例 3-19	例 3-20	例 3-21
ダイヤモンド モント チップ	単結晶ダイヤモンド材の形成法(結晶型)	CVD	CVD	CVD	CVD	HPHT (1b 型)	HPHT (1b 型)	天然 (1a 型)
	単結晶ダイヤモンド材(例番号)	例 2-8	例 2-10	例 2-11	例 2-12	例 2-15	例 2-16	例 2-17
	チップの基準とする結晶面方位	(110)	(110)	(110)	(110)	(110)	(111)	(111)
	チップ主面と結晶面方位との設計刃角 (°)	5	17	3	3	0	0	0
	切り出しチップ数 (個)	5	5	5	5	8	8	8
	刃角のばらつき (°)	±0.25	±0.8	±0.1	±3.0	±5.0	±2.0	±22
	非置換型窒素原子の濃度のばらつき(%以内)	±20	±15	±20	±20	±70	±70	±80
ダイヤモンド穿孔工具の摩耗率のばらつき (%以内)		±2.0	±4.0	±2.0	±10	±40	±30	±90

[0142] 表6～表8を参照して、耐欠損性評価Ⅰにおいて欠損数が1個以下であった例2-1～例2-12の単結晶ダイヤモンド材を用いた例3-1～例3-18のダイヤモンドチップについては、いずれもオフ角のばらつき（例3-1～例3-17については $\pm 1.0^\circ$ 以内、例3-18については $\pm 3.0^\circ$ 以内）および摩耗率のばらつき（例3-1～例3-17については $\pm 5.0\%$ 以内、例3-18については $\pm 10\%$ 以内）が小さかった。これに対して、HPHT（高圧高温）法で作製したⅠb型の単結晶ダイヤモンド材（例2-15および例2-16）および天然のⅠa型の単結晶ダイヤモンド材（例2-17）の単結晶ダイヤモンド材を用いた例3-19～例3-21のダイヤモンドチップについては、いずれもオフ角のばらつき（例3-19については $\pm 5.0^\circ$ 以内、例3-20については $\pm 2.0\%$ 以内、例3-21については $\pm 2.2^\circ$ 以内）および摩耗率のばらつき（例3-19～例3-21については $\pm 30\%$ 以内～ $\pm 90\%$ 以内）が大きかった。

[0143] また、実施例3におけるオフ角のばらつきおよび摩耗率のばらつきの評価から、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角が小さいものが、伸線による摩耗率のばらつきが小さく好適であることが分かった。ここで、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角は、伸線ダイスの孔の軸の結晶面方位からのオフ角に一致していた。基本的に単結晶ダイヤモンドチップは、単結晶ダイヤモンド材を垂直に切り離すことから、単結晶ダイヤモンド材の主面のオフ角が小さい方が良いことが判断される。しかしながら、単結晶ダイヤモンド材のオフ角と単結晶ダイヤモンドチップのオフ角とが異なるように切り離す場合は、最終製品に近い単結晶ダイヤモンドチップのオフ角の方が影響がおおきいことが十分理解された。単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角は、伸線ダイス（穿孔工具）の孔軸の結晶面方位からのオフ角に、ほとんど一致して反映された。

[0144] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて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

でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0145] 10 ダイヤモンド種結晶、10c 導電層領域、10dp 種結晶欠陥点、10dd 種結晶転位点、10di 種結晶損傷点、10dv 種結晶欠陥点、10m, 20n 主面、20 単結晶ダイヤモンド材、20d 結晶欠陥、20dp, 20ndp 結晶欠陥点、20dq, 21dq, 22dq 結晶欠陥線、20m 結晶成長主面、20r 結晶欠陥線状集合領域、21, 22 単結晶ダイヤモンド層、212i 界面。

請求の範囲

- [請求項1] 非置換型窒素原子の濃度が200ppm以下であり、前記非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、結晶成長主面のオフ角が 20° 以下である単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項2] 前記結晶成長主面のオフ角が 7° 未満である請求項1に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項3] 置換型窒素原子の濃度が80ppm未満である請求項1または請求項2に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項4] 前記非置換型窒素原子および前記置換型窒素原子の全体である全窒素原子の濃度が0.1ppm以上である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項5] 前記結晶成長主面に反対側の主面と前記結晶成長主面との平行からのずれ角が 2° 未満であり、前記結晶成長主面に反対側の主面は、そのうねりの最大高低差Dmが $10\mu\text{m}/\text{mm}$ 以下であり、かつ、その算術平均粗さRaが $0.1\mu\text{m}$ 以下である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項6] 前記結晶成長主面についてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が前記結晶成長主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在する請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項7] 前記結晶欠陥点の密度が 2mm^{-2} より大きい請求項6に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項8] 前記結晶欠陥点のうち、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位が前記結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度が 2mm^{-2} より大きい請求項6または請求項7に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項9] 複数の単結晶ダイヤモンド層を含む請求項6から請求項8のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。

- [請求項10] 各前記単結晶ダイヤモンド層の界面で、前記結晶欠陥線が新たに発生または分岐しており、前記結晶成長主面の前記結晶欠陥点の密度が、前記結晶成長主面に反対側の主面の前記結晶欠陥点の密度より高い請求項9に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項11] 前記結晶欠陥点の群が集合して線状に延びる結晶欠陥線状集合領域が複数並列に存在する請求項6から請求項10のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項12] 前記非置換型窒素原子の濃度が1 ppm以上である請求項6から請求項11のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項13] 前記単結晶ダイヤモンド材の厚さを500 μm としたときの波長400 nmの光の透過率が60%以下である請求項1から請求項12のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材。
- [請求項14] 非置換型窒素原子の濃度が200 ppm以下であり、前記非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、単結晶ダイヤモンドチップの主面のオフ角が20°以下である単結晶ダイヤモンドチップ。
- [請求項15] 請求項1から請求項13のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンド材から切り出された単結晶ダイヤモンドチップ。
- [請求項16] 前記単結晶ダイヤモンドチップの主面が、ミラー指数が-5以上5以下の整数で表示される低指数面である請求項14または請求項15に記載の単結晶ダイヤモンドチップ。
- [請求項17] 前記単結晶ダイヤモンドチップは、結晶成長主面および前記結晶成長主面に平行な主面のいずれかの主面についてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が前記結晶成長主面および前記結晶成長主面に平行な主面のいずれかの主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在し、前記結晶欠陥点の密度が2 mm^{-2} より大きい、請求項14から請求項16のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンドチップ。

- [請求項18] 単結晶ダイヤモンドダイスにおける非置換型窒素原子の濃度が200 ppm以下であり、前記非置換型窒素原子の濃度より置換型窒素原子の濃度が低く、かつ、伸線用の孔の方位に対する前記単結晶ダイスのミラー指数が -5 以上 5 以下の整数で表示される低指数面の垂線のオフ角が 20° 以下である前記単結晶ダイヤモンドダイスを含む穿孔工具。
- [請求項19] 請求項14から請求項17のいずれか1項に記載の単結晶ダイヤモンドチップから形成される単結晶ダイヤモンドダイスを含む穿孔工具。
- [請求項20] 前記単結晶ダイヤモンドダイスは、結晶成長主面についてのX線トポグラフィー像において結晶欠陥が存在する線を示す結晶欠陥線が前記結晶成長主面に達する先端の点である結晶欠陥点の群が集合して存在し、前記結晶欠陥点の密度が 2 mm^{-2} より大きい、請求項18または請求項19に記載の穿孔工具。
- [請求項21] 前記結晶欠陥点のうち、複数の刃状転位および複数の螺旋転位の少なくともいずれかが複合した複合転位が結晶成長主面に達する先端の点である複合転位点の密度が 2 mm^{-2} より大きい、請求項20に記載の穿孔工具。
- [請求項22] 前記単結晶ダイヤモンドダイスは複数の単結晶ダイヤモンド層を含み、
各前記単結晶ダイヤモンド層の界面で、前記結晶欠陥線が新たに発生または分岐しており、前記結晶成長主面の前記結晶欠陥点の密度が、前記結晶成長主面に反対側の主面の前記結晶欠陥点の密度より高い、請求項20または請求項21に記載の穿孔工具。
- [請求項23] 前記単結晶ダイヤモンドダイスには、前記結晶欠陥点の群が集合して線状に延びる結晶欠陥線状集合領域が複数並列して存在する、請求項20から請求項22のいずれか1項に記載の穿孔工具。
- [請求項24] 前記単結晶ダイヤモンドダイスは、前記非置換型窒素原子の濃度が

1 p p m以上である請求項 1 8 から請求項 2 3 のいずれか 1 項に記載の穿孔工具。

[請求項25] 前記単結晶ダイヤモンドディスクは、前記単結晶ダイヤモンドディスクの厚さを 5 0 0 μ mとしたときの波長 4 0 0 n mの光の透過率が 6 0 %以下である請求項 1 8 から請求項 2 4 のいずれか 1 項に記載の穿孔工具。