

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6484332号
(P6484332)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月22日(2019.2.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 B 32/26 (2017.01)
C O 1 B 32/25 (2017.01)C O 1 B 32/26
C O 1 B 32/25

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2017-515678 (P2017-515678)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月15日 (2015.5.15)
 (65) 公表番号 特表2017-523120 (P2017-523120A)
 (43) 公表日 平成29年8月17日 (2017.8.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/030963
 (87) 国際公開番号 WO2015/183589
 (87) 国際公開日 平成27年12月3日 (2015.12.3)
 審査請求日 平成30年3月16日 (2018.3.16)
 (31) 優先権主張番号 14/120,508
 (32) 優先日 平成26年5月28日 (2014.5.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 516357269
 ユニット セル ダイヤモンド エルエル
 シー
 U N I T C E L L D I A M O N D L
 L C
 アメリカ合衆国 メリーランド州 208
 17, ベセスタ, ハミルトン スプリング
 コート 8220
 8220 Hamilton Spring Court, Bethesda, MD
 20817 (U.S.)
 (74) 代理人 110000659
 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ダイヤモンド単位格子のコンビナトリアル合成法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ダイヤモンド単位格子のコンビナトリアル合成法であって、
 当該方法は、テトラヘドラノイダル分子を炭素原子と反応させることを含み、
 前記テトラヘドラノイダル分子は、ベンズバレン、3,4-ジアザベンズバレン、または
 2,3,4-メチニルシクロブタノンを含む、コンビナトリアル合成法。

【請求項 2】

前記炭素原子が、アルカン、シクロアルカン、及び、キュバンからなる群から選択される炭化水素源から得られるものである、請求項 1 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 3】

ラジカル不純物による影響を受けていない炭素を生成すべく前記炭化水素源を高エネルギー放電に曝すことで、前記炭素が得られる、請求項 2 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 4】

複数のダイヤモンド単位格子を集合させることで、ダイヤモンド塊が形成される、請求項 1 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 5】

気相で実施される、請求項 1 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 6】

前記炭化水素源はキュバンである、請求項 2 に記載のコンビナトリアル合成法。

10

20

【請求項 7】

前記炭素原子の全てがダイヤモンド単位格子の生成反応によって消費されるのを確実ならしめるために、ラジカル不純物による影響を受けていない炭素に対して化学量論的に過剰量のテトラヘドラノイダル分子が用いられる、請求項 5 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 8】

不活性キャリアガス中でラジカル不純物による影響を受けていない炭素原子の第 1 の流れを形成すること、
10 不活性キャリアガス中でテトラヘドラノイダル分子の第 2 の流れを形成すること、並びに、

蒸着基材に隣接した前記不活性キャリアガス中で、前記第 1 および第 2 の流れの反応種を組み合わせて、気相から前記蒸着基材上に蒸着するダイヤモンド単位格子を生成し、ダイヤモンド塊を形成すること、
を含んでなる、請求項 1 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 9】

前記テトラヘドラノイダル分子は、ベンズバレン、または 2 , 3 , 4 - メチニルシクロブタノンである、請求項 8 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 10】

不活性キャリアガス中でラジカル不純物による影響を受けていない炭素原子の第 1 の流れは、
20 アルカン、シクロアルカン、及びキュバンからなる群より選択される炭化水素源から形成されるものであると共に、

前記不活性ガスの流れの中に前記炭化水素源を揮発させることで混合物を形成すること、及び、そうして得られた混合物を、当該蒸気混合物が高エネルギー放電に曝されるところの高エネルギー放出セルに通して、不活性キャリアガス中でラジカル不純物による影響を受けていない炭素原子の前記流れを生成すること、により形成される、請求項 8 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 11】

分光学的に検出される黒鉛の不純物が存在しないダイヤモンド塊が得られる、請求項 1 に記載のコンビナトリアル合成法。
30

【請求項 12】

ダイヤモンド単位格子のコンビナトリアル合成法であって、
当該方法は、固相状態でテトラヘドラノイダル分子を炭素原子と反応させることを含み、
前記テトラヘドラノイダル分子は、ベンズバレン、3 , 4 - ジアザベンズバレン、及び、
2 , 3 , 4 - メチニルシクロブタノンからなる群から選択されるものである、コンビナトリアル合成法。

【請求項 13】

モル比が 8 : 1 であるテトラヘドラノイダル分子とキュバンの均質な混合物が、高エネルギー放電セル内に置かれると共に、ダイヤモンド単位格子の生成反応が完成するのを確実ならしめるに十分な時間、高エネルギー放電に曝される、ことを特徴とする請求項 12 に記載のコンビナトリアル合成法。
40

【請求項 14】

前記高エネルギー放電はマイクロ波である、請求項 13 に記載のコンビナトリアル合成法。

【請求項 15】

分光学的に検出される黒鉛の不純物が存在しないダイヤモンド塊が得られる、請求項 1 に記載のコンビナトリアル合成法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ダイヤモンド単位格子のコンビナトリアル合成およびそれから製造される人造ダイヤモンド塊に関する。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは、その硬度（モース硬度スケールで10）、熱安定性、高い室温熱伝導率（約2000W/mK）、室温での非常に低いrms振動（0.002nm）、高屈折率（2.4）、赤外から可視光まで及ぶ光透過性、およびUV蛍光の特性のために有益な物質である。その高いバンドギャップ（5.45eV）のために、ダイヤモンドは優れた電気絶縁体（1016ohms（））である。ホウ素ドープ（ブルー）ダイヤモンドは、高い正孔移動度と絶縁破壊強度とを有するp型半導体であることが判明している。そのような特性は、ダイヤモンドにマイクロ電子デバイス、紫外線保護コーティング、高エネルギーレーザーデバイスウィンドウ、そしてさらにはダイヤモンド半導体デバイスの基材に関する有用性を付与し得る。そのような用途では、ダイヤモンドが超高純度であることが要求される。

【0003】

多くのダイヤモンド合成法が知られている。これらの方法は、元素状炭素または1つもしくは複数の炭素化合物から得られる元素状炭素のいずれかからダイヤモンドを产生し、この方法は炭素がダイヤモンドとして知られる結晶性種を形成する条件に元素状炭素を付す。典型的には、これらの方は、高圧、高温、または高エネルギー放電を伴う。さらに、精製のために後処理がしばしば必要である。しかしながら、これらの方法のほとんどは超高純度ダイヤモンドを产生しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】（特に無し）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ダイヤモンド単位格子（diamond unit cell）を提供することが本発明の1つの目的である。

【0006】

テトラヘドラノイダル化合物および炭素原子のコンビナトリアル合成から產生されるダイヤモンド単位格子を提供することは本発明のさらなる目的である。

【0007】

さらに、ダイヤモンド単位格子から作製されるダイヤモンド塊を提供することは、本発明のさらなる目的である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ダイヤモンド単位格子と、それから作製されるダイヤモンド塊とを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<用語の定義>

「コンビナトリアル合成」とは、本明細書中で使用する場合、ダイヤモンド単位格子を产生する、テトラヘドラノイダル化合物と炭素原子との反応を意味する。本明細書中、「テトラヘドラノイダル」（「テトラヘドラン様物質」との意味）および「テトラヘドラノイド」（「テトラヘドラン様物質」又は「テトラヘドラン誘導体」との意味）という語は交換可能に使用される。

【0010】

10

20

30

40

50

「ダイヤモンドシードなし」とは、本明細書中で使用する場合、ダイヤモンド単位格子またはダイヤモンド塊のいずれかを製造するために、ダイヤモンドまたは他の鉱物のシードを使用しないことを意味する。ダイヤモンド塊を製造するためにダイヤモンドシードまたは他の鉱物シードを提供しない。

【0011】

「均一形態」とは、本明細書中で使用する場合、生成物であるダイヤモンド塊が、構造および外観が少なくとも連続的な非微粒子状固体であることを意味する。

【0012】

「形成の結果として着色がない」とは、本発明のダイヤモンド塊が単にコンビナトリアル合成によって形成された結果として変色を起こさないことを意味する。従来の合成ダイヤモンドは、大気の存在下での従来のダイヤモンド形成法で使用される超高压／高温（H P / H T）条件のためにダイヤモンド結晶中に酸化窒素が含まれる結果として、通常、黄色または黄褐色の変色を示す。本発明のダイヤモンド塊は、大気でのようなH P / H T条件が回避されるので、この欠点はない。10

【0013】

「窒素ゲッタ（nitrogen getter）なし」とは、酸化窒素包含の形成を防止するために成長の間に本発明のダイヤモンド塊に化合物または金属を添加しないことを意味する。大気下でH P / H T条件を使用する従来の合成ダイヤモンド形成反応では、窒素と酸素との反応で酸化窒素が形成されるのを防止するために空気中の窒素を吸収するかまたは空気中の窒素と反応させるために窒素ゲッタを添加しなければならない。従来、成長するダイヤモンド結晶から窒素を除去するために、アルミニウムまたはチタンが使用してきた。対照的に、本発明のダイヤモンド塊には窒素がない。したがって、ダイヤモンド単位格子のコンビナトリアル合成によって製造されるダイヤモンド塊中に、カラーゾーネーションは存在しない。20

【0014】

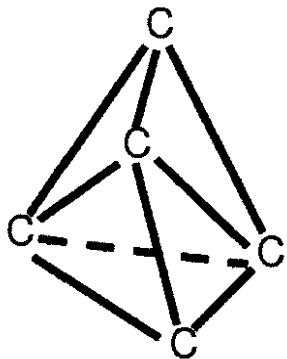
「カラーゾーネーションなし」とは、本発明のダイヤモンド塊が、天然ダイヤモンドおよび従来の合成ダイヤモンドと対照的に、不純物に起因する示差的カラーゾーン（着色域）を含まないことを意味する。

【0015】

「ダイヤモンドのコンビナトリアル合成」（H o d e s、本明細書中で参照により援用される2010年8月11日に出願された米国特許出願第61/344,510号の優先権を主張する、2011年8月5日に出願された米国特許出願第13/204,218号明細書）は、準安定ラジカル不純物（メチルラジカル - C H 3 ·、ジ - ラジカルメチレン - C H 2 ·、トリ - ラジカルメチン - · C H ·）のない炭素原子（C）が炭化水素源から得られるダイヤモンドの気相合成に関する。そのようにして得られたこの炭素原子をアセチレンの触媒処理によって生じる種と反応させる。これら2つの反応物質のコンビナトリアル反応によりダイヤモンドが得られ、これは気相から析出する。理論によって拘束されないが、アセチレンの触媒処理によって誘導される種は一時的かつ低濃度であるが、テトラヘドラン（tetrahedrane）であると考えられる。当業者は、この反応の生成物がダイヤモンド単位格子であることを本明細書から理解するであろう。ダイヤモンド単位格子の3次元構造を2次元的に示した図を以下に示す。30

【0016】

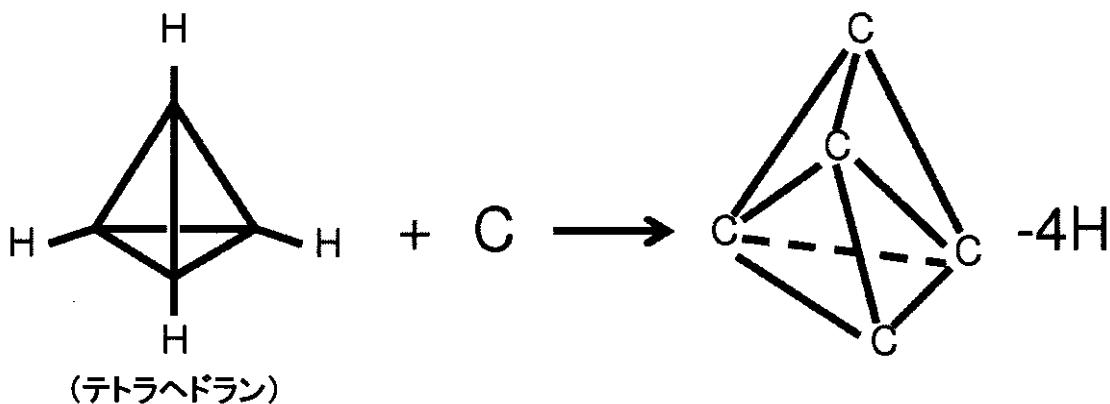
【化1】



10

【0017】

【化2】



20

【0018】

本開示は、コンビナトリアル合成によって製造されたダイヤモンド単位格子に関する。本願および本発明者の以前の開示で開示されているようなダイヤモンドの単位格子の合成によるダイヤモンドの形成は、ダイヤモンド形成の典型的な方法とは全く異なる方法によって進行する。ダイヤモンド単位格子の合成は、ダイヤモンド単位格子に似た構造を有する分子の化学的修飾に依存する。すなわち、それらは構造的に四面体またはほぼ四面体であり、それらの構造を変えてダイヤモンド単位格子を製造するために使用できる化学反応性を有する。安定で分離可能なテトラヘドランは公知である。それらの安定性は分子を構成する4個の炭素原子上の4個の嵩高い置換基の結果である。しかしながら、この非常に大きな立体障害こそが、ダイヤモンド単位格子形成反応において反応物質としての使用に適さなくなる原因である。

30

【0019】

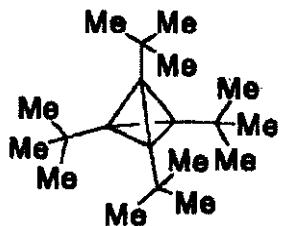
テトラキス - ターシャリーブチルテトラヘドラン（[化2]の左）とテトラキス - トリメチルシリルテトラヘドラン（[化2]の右）の構造を以下の通り示す。

40

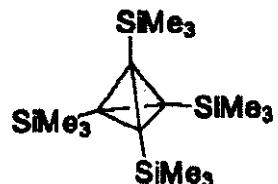
【0020】

【化3】

テトラキススタートーシャリーブチル
テトラヘドラン



テトラキストリメチルシリル
テトラヘドラン



10

【0021】

本願のダイヤモンド単位格子形成反応は、炭化水素源から誘導される準安定ラジカル不純物のない炭素原子と、その構造がテトラヘドラン - テトラヘドラノイダル構造に密接に関係している第2の化学種との反応によって進行する。実際、本発明に関して、テトラヘドラン自体はテトラヘドラノイダル構造であると考えられる。しかしながら、これらテトラヘドラノイダル化合物は概して、3, 4位のC-C結合が「挿入」種で置換されているテトラヘドランとして理解される。

20

【0022】

このダイヤモンド単位格子形成反応において有用な3つの公知テトラヘドラノイダル化合物の例を以下に示す（簡単にするために非IUPAC命名法）。

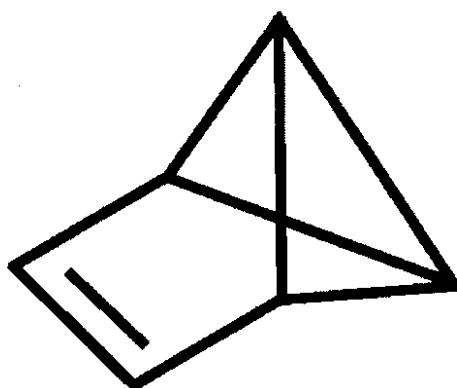
【0023】

化合物I : ベンズバレン (C_6H_6) ; b p = 77.558 (760 mmHg) ; 25での蒸気圧 106.123 mmHg。「挿入された」種は - CH = CH - (エチレン)である。

【0024】

【化4】

30



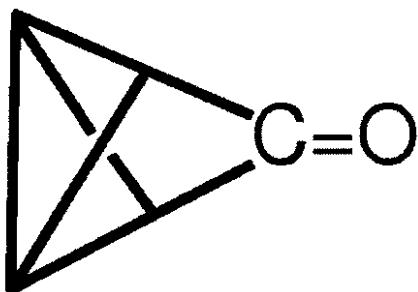
40

【0025】

化合物II : 2, 3, 4 - メチニル - シクロブタノン（「テトラヘドラノン」、「カルボニルテトラヘドラン」）(C_6H_4O) ; b p = -37 (一部分解)。挿入された種は CO (カルボニル、一酸化炭素) である。

【0026】

【化5】



10

【0027】

化合物III : 3, 4, 5 - メチニル - ジヒドロ - 1, 2 - ピラゾール (3, 4 - ジアザベンズバレン) ($C_4H_4N_2$) ; 約 - 60 で分解する。挿入された種は - N = N - (二窒素) 、すなわち、アジド基である。

【0028】

【化6】



20

【0029】

詳細に上述した 3 つのテトラヘドラノイダル化合物は、それらの個々の特色に関して適切な操作の配慮を払うことを条件として、詳細に後述するダイヤモンド単位格子形成反応において反応物質として使用するために充分な熱力学的安定性を有する。しかしながら、これらの化合物は全体として熱力学的に安定であるとみなすべきではない。実際、これらの化合物の不安定性こそが、本願のダイヤモンド単位格子合成に利用されるものである。ジアザベンズバレンおよび 2, 3, 4 - メチニル - シクロブタノン (2,3,4-methynyl cyclobutanone) (「テトラヘドラノン」) はどちらも脱離基 (それぞれ N_2 および CO) の放出によって一時的な C_4H_4 種に分解し、これはシクロブタジエンの初期形成を表す二量体 C_8H_8 として分光学的にみなすことができる。ジシクロブタジエンも非常に反応性であり、縮合生成物を生じ、この縮合生成物は形成中のダイヤモンド塊を必然的に汚染するので、ダイヤモンド単位格子形成反応の環境中にジシクロブタジエンが存在することは非常に望ましくない。したがって、ダイヤモンド単位格子合成におけるこれらの化合物の使用には、厳密な操作技術が要求される。対照的に、ベンズバレン (C_6H_6) はそれ自身分解せず、むしろ本明細書中で開示するダイヤモンド単位格子合成の条件下で配置を変えてベンゼン (C_6H_6) になる。本開示のダイヤモンド単位格子合成におけるジアザベンズバレンまたは「テトラヘドラノン」と比べて、ベンズバレンのより有利な特性にもかかわらず、厳密な操作上の注意を緩めると、非常に望ましくなく、形成中のダイヤモンド塊と接触することを防止しなければならない不純物が生じる可能性があることを当業者は認めるであろう。

【0030】

化合物I および II は酸素の存在下でかなり安定であり、これらの化合物は周囲温度で良好な安定性を有する。化合物III は約 - 60 で分解し、酸素の存在下で不安定であ

30

40

50

る。化合物ⅠおよびⅡは、尖った面と接触すると、急速に、さらには激しく分解する。化合物ⅠおよびⅡは、急速な加熱に対して感受性であり、そして加熱速度は5 / 分を超えてはならない。化合物Ⅰ、Ⅱ、およびⅢをヘリウムまたはアルゴンなどの不活性雰囲気中で保存し、使用し、これらのガスは、不純物が10 ppm以下の研究用純度のものでなければならず、この不純物はg c / m s（ガスクロマトグラフ質量分析）によって識別可能である。嫌気性環境内で反応物質を操作することによって、それらが使用されるダイヤモンド単位格子形成反応の生成物に悪影響を及ぼす反応物質中の不純物をもたらすO₂誘発性ラジカル形成を解消する。このように、ダイヤモンド単位格子形成反応中に使用される不活性ガスの類似したレベルの純度が維持される。1つの実施形態では、シュレンク（ダブルマニホールド）技術を用いて純度を維持する。

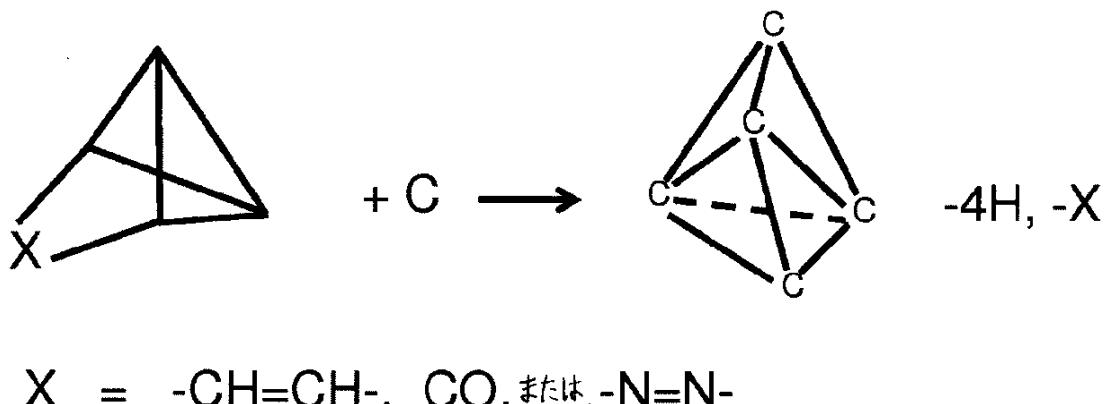
10

【0031】

3つの化合物すべてが「クリーンな」炭素原子と反応して、ダイヤモンド単位格子を形成し、同時に4個の水素原子および「挿入された」種（化合物Ⅰ、Ⅱ、およびⅢについてそれぞれH C = C H、CO、N₂）が放出される。

【0032】

【化7】



20

【0033】

ダイヤモンド単位格子は集合してダイヤモンド塊を形成する。したがって、ダイヤモンド塊は複数のダイヤモンド単位格子、すなわちダイヤモンド分子の集合によって形成される。

【0034】

この方法によって形成されるダイヤモンドのラマンまたは赤外線反射率を使用したスペクトル試験によって、ダイヤモンドに関連するピークだけが示される。例えば、メタンガスを用いてCVDダイヤモンドについて典型的に観察される2800 ~ 3000 cm⁻¹でのC-H伸縮バンドは、観察されない。CVDダイヤモンドでしばしば観察される1580 cm⁻¹での黒鉛不純物(s p²炭素)は観察されない。ダイヤモンドに特徴的な1328 ~ 1332 cm⁻¹での鋭いピークは観察される。

40

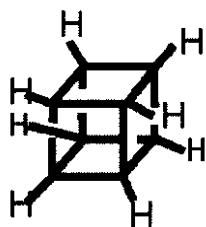
【0035】

原子状炭素源には、メタン、エタン、およびシクロアルカンなどの飽和炭化水素が含まれ得る。1つの実施形態において、炭素原子源はキュバンである。

キュバン(C₈H₈) : M_w = 104.1491, mp = 131, bp = 133, 蒸気圧 = 1.1 mmHg (25)

【0036】

【化8】



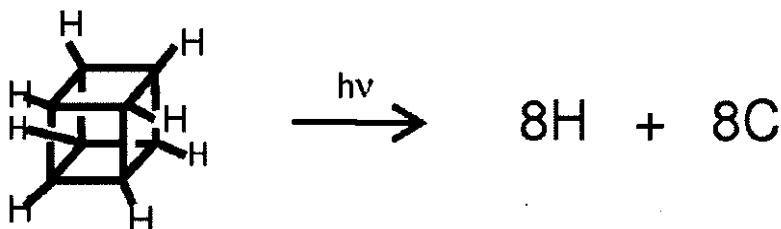
10

【0037】

166 kcal/molのひずみエネルギーを有するキュバンは、高エネルギー放電環境でクリーンに分解して、準安定ラジカル不純物のない炭素および水素を生成する。1つの実施形態において、キュバンは、マイクロ波放電（12 GHzで1 kWが適切である）を使用して準安定ラジカル不純物のない水素および炭素に分解する。

【0038】

【化9】



20

【0039】

メタン、エタン、およびシクロアルカンなどの他の供給源は、準安定ラジカル不純物のない原子状炭素に分解しないが、準安定ラジカル不純物の問題が克服されるならば、気相ダイヤモンド単位格子形成反応においてそのような供給源として使用できる。不飽和炭化水素は、準安定ラジカル不純物のない炭素原子源としては不適当である。

30

【0040】

1つの実施形態では、ダイヤモンド単位格子形成反応を気相で実施する。別の実施形態では、ダイヤモンド単位格子形成反応を固体状態で実施する。固体状態ダイヤモンド単位格子形成反応の1つの実施形態では、高度の化学量論的精度を用いてダイヤモンド生成物の高純度を保証する。過剰のキュバン（炭素原子源）は黒鉛およびアモルファス炭素不純物をダイヤモンド生成物中に導入する。過剰のテトラヘドラノイドはC-H、黒鉛、およびさらにはヘテロ原子不純物をダイヤモンド生成物中に導入し得る。テトラヘドラノイド対キュバンの化学量論比は8:1である。1つの実施形態において、テトラヘドラノイド対キュバンの化学量論比は正確に8:1である。

40

【0041】

このように、1つの実施形態では、使用するキュバンおよびテトラヘドラノイド化合物のストック溶液を調製し、液体クロマトグラフィーによって濃度について、そして不純物の存在について分析する。不純物は使用するテトラヘドラノイドによって異なる。例えば、ベンズバレン中の主な不純物はベンゼンであり、これはダイヤモンドに黒鉛不純物をもたらすことで知られている。「テトラヘドラノン」は分解して一酸化炭素を放出し、配置を換えてシクロブタジエンになり、分光学的には二量体であるジシクロブタジエンとみなされる。「テトラヘドラノン」は、-78°Cのコールドフィンガー上にゆっくりと慎重に昇華させることによってこの不純物から分離し、不活性雰囲気下で回収することがで

50

きる。実施者は、これらテトラヘドラノイダル化合物に対してそれらの以前に開示された特性に基づいて操作上の注意を払わなければならないこと、すなわち、ベンズバレンおよび「テトラヘドラノン」は既に記載されているように穏やかに加熱しなければならず、ジアザベンズバレンは約 - 60 未満にて完全嫌気性条件下で使用しなければならないことを理解するであろう。商業的に入手可能な液体クロマトグラフィー機器は、反応物質のストック溶液に要求される定量および定性分析に利用可能である。さらに、コンピュータデータベースは不純物（もしあれば）の定性分析のためにそのような機器で利用可能であり、そのような機器は、これらの反応において定量分析のための小数第4位の精度（およびさらにはさらに高次）を提供することができる。これによって、ダイヤモンド単位格子形成反応のためのさらに好ましいレベルの精度を得ることが可能になる。

10

【0042】

固相ダイヤモンド単位格子形成反応によって製造されるダイヤモンドの純度は、使用する反応物質の純度の結果である。したがって、処理工程は、精製された反応物質の使用で始まる。さらに詳細には、炭素原子源およびテトラヘドラノイダル化合物を精製する。1つの実施形態では、個々の反応物質の溶液を液体クロマトグラフィーまたは分光分析による分析および標準化のために調製する。分析で反応に必要な純度を検証する場合、正確に測定された濃度の標準化ストック溶液を調製する。

【0043】

1つの実施形態において、テトラヘドラノイダル化合物（この例では、ベンズバレン）を、ねじ付広口ポート、隔膜ポート、およびダブルマニホールド器具に操作可能に連結されたバルブ付ガス／真空アームを有するシュレンク（ダブルマニホールド）容器中に不活性ガス（アルゴン）流とともにに入れることによって適切に精製する。容器を - 20 ~ - 45 に冷却し、次に空にしてベンゼン（もしあれば）を除去する。不活性ガス（inert sweep gas）を入れ、この（不活性）ガスの一定量（aliquot）を g c / m s によってサンプリングして、不純物の存在を確認する。不純物が検出されない場合、アルゴン下で Ca H₂ から蒸留したジクロロメタンなどの溶媒（1つの実施形態では少なくとも研究用グレード）を添加して、ストック溶液を調製し、その一定量を、溶液の濃度を標準化するために液体クロマトグラフィーによって分析する。「テトラヘドラノン」のストック溶液およびキュバンのストック溶液を同様に調製する。キュバンを真空中での昇華によって精製することもできる。キュバンの反復昇華によって、全体的な質量損失が非常に少なく、非常に高純度の生成物が得られることが知られている。

20

【0044】

別の実施形態において、シュレンク（マルチブルマニホールド）ライン溶液移動技術を用いて反応物質をそれらの各反応受器に送達する。溶液を冷却し、次いで真空中で溶媒を除去する。不活性ガス（inert sweep gas）を g c / m s により分析することで、完全に溶媒が除去されていることを確認する。あるいは、テトラヘドラノイダル化合物 I および II を、商業的に入手できる定量可能な液体クロマトグラフィー装置を使用して精製する。

30

【0045】

炭素原子源（例えばキュバン）およびテトラヘドラノイダル化合物の溶液を次いで組み合わせ、そして反応容器に移す。この溶液から減圧および低温下で溶媒を除去する。さらに詳細には、溶液を冷却し、溶媒を減圧下でゆっくりと蒸発させて、突沸を防ぐ。溶媒が完全に除去されたようにみえたら、不活性ガス（ガス流）を残存する固体残渣上に流し、g c / m s によってサンプリングして残留溶媒が残っていないことを確認する。溶媒が残っていたら、残留する溶媒がなくなるまで処理工程を繰り返す（ポンピングおよびサンプリング）。その後すぐに、容器を不活性ガスで満たし、密封し、そして反応容器の高エネルギー放電セルへの移動のためにドライボックスへ移す。1つの実施形態では、高エネルギー放電セルは、マイクロ波、静電放電デバイス、または結合開裂技術で公知の他の高エネルギー放電である。セルを密封し、ドライボックスから取り出し、ダブルマニホールド器具に接続し、冷媒ラインを取り付けて冷却板を通して冷媒を循環させ、そして出口ポー

40

50

トを $g\text{ c / m s}$ 機器ならびに必要に応じてさらなるポートに接続する。冷却板上に置いた反応容器内の固体反応混合物を適切に冷却すると、放電にエネルギーが与えられて、ダイヤモンド単位格子形成反応を開始し、その間、流出物を $g\text{ c / m s}$ によってモニターする。ある実施形態では、この処理工程を真空下で実施する。別の実施形態では、この処理工程を不活性ガス中で実施する。さらなる放出生産物が分光学的に観察されなくなったら、放電セルへのエネルギーを中断し、反応容器を生成物分析のために分光計に移す。

【 0 0 4 6 】

1つの実施形態において、固体反応を含む反応容器を冷却板上に置き、不活性雰囲気下、マイクロ波放電セル内で - 20 ~ - 45 まで冷却する。さらに高い温度で、1つまたは複数のテトラヘドラノイダル化合物は化学量論の精度を変えるために充分な蒸気圧を有する。10

【 0 0 4 7 】

別の実施形態において、セルにエネルギーを与えて反応を実施し、 1 mmol スケールの反応については、反応は約 3 ~ 5 秒で完了する。ある実施形態では、反応を真空下で実施する。別の実施形態では、反応を流出物ポートで $g\text{ c / m s}$ によってモニターして、さらなる放出生産物がいつ検出されなくなるかを確認する。ジアザベンズバレンがテトラヘドラノイダル反応物質である実施形態では、冷却板を約 - 60 ~ - 78 またはさらにそれ以下で維持する。20

【 0 0 4 8 】

本発明を記載してきたが、説明のためだけに提示した、限定的であることを意図しないいくつかの実施例を後述する。20

【 0 0 4 9 】

< 実施例 1 >

固体状態ダイヤモンド単位格子形成反応を以下のように実施した。

【 0 0 5 0 】

直径 2 cm、壁高 5 cm の、内面をテフロン（登録商標）でコーティングしたガラス受器シリンドラーを、ネジ付広口、ガス / 真空バルブポート、および電子制御のシリジポンプを取り付けた隔膜ポートを有するシュレンク容器に入れた。容器を密封し、空にし、続いてアルゴンを入れ、ドライアイス / クロロベンゼン浴 (- 45) 中で冷却した。シリジポンプを使用して、乾燥ジクロロメタン中で 1 mmol のベンズバレンを正確に測定した第 1 の標準溶液を含有シリンドラーに入れた。乾燥ジクロロメタン中で 0.125 mmol のキュバンを正確に測定した第 2 の標準溶液を含有シリンドラーに入れて、ジクロロメタン中でベンズバレンとキュバンとの比が 8 : 1 (モル比) である混合物を得た。シリジチューブ (ニードル) を除去し、アルゴン流を停止した。真空をゆっくりと適用して突沸を最小限に抑え、そして溶媒を完全真空下で除去した (約 10 分)。シリンドラーの目視観察によりシリンドラーが乾燥 (無溶媒) 固体を含んでいるとわかったら、アルゴンを再度入れた。アルゴン流の一部を $g\text{ c / m s}$ によってサンプリングして、ジクロロメタンが完全に除去され、かつベンゼンが存在しないことを確認した。冷浴をはずした。容器を、アルゴン雰囲気を有するグローブボックスのロードロックに移し、固体キュバンおよびベンズバレンの均質混合物を有するシリンドラーをシュレンク容器から取り出し、そしてマイクロ波放電セルに移した。セルを密封し、グローブボックスから取り出し、含有反応シリンドラーを取り付けた冷却版への冷媒ラインを取り付け、シュレンクラインに取り付け、セル流出物ポートで $g\text{ c / m s}$ 機器に取り付け、そして冷却板中に冷媒を循環させて、反応物質混合物を - 45 で維持した。セルを通るアルゴン流を $g\text{ c / m s}$ 流出物のモニタリングの開始とともに開始した。その後、セルにエネルギーを与えてダイヤモンド形成反応を開始した。 $g\text{ c / m s}$ 流出物のモニタリングによって流出物から水素またはアセチレンが除去されたことが示されたら (約 5 秒)、放電セルへのエネルギーを与えるのをやめて、冷媒循環を停止し、セルを開放して、反応容器を回収した。セル内のガラス質ディスクを、ダイヤモンド ($1328 \sim 1332\text{ cm}^{-1}$) を確認する FT - IR 反射率機器に移し4050

た。黒鉛、アモルファス炭素、またはC - Hピークは観察されなかった。ディスクの重量は59.12mg（理論値の98.4%）であった。

【0051】

<実施例2>

気相ダイヤモンド単位格子形成反応を以下のように実施した。

【0052】

直径2cm、壁高5cmの、内側をテフロン（登録商標）でコーティングされたガラス受器シリンダーを、ネジ付広口とガス／真空バルブポートと電子制御のシリニジポンプを取り付けた隔膜ポート（septum port）とを有するシュレンク容器に入れた。容器を密封し、空にし、続いてアルゴンを入れ、ドライアイス／クロロベンゼン浴（-45）中で冷却した。シリニジポンプを使用して、ジクロロメタン中2mmolのベンズバレンの溶液を（第1の）容器シリンダー中に入れた。
10

直径2cm、壁高5cmの内側をテフロン（登録商標）でコーティングされたガラス受器シリンダー（これを「第2のガラス受器シリンダー」とする）を、ネジ付広口とガス／真空バルブポートと電子制御のシリニジポンプを取り付けた隔膜ポートとを有するシュレンク容器（これを「第2のシュレンク容器」とする）の中に入れた。（第2の）容器（シュレンク容器）を密封し、空にし、続いてアルゴンを入れ、ドライアイス・クロロベンゼン浴（-45）中で冷却した。シリニジポンプを使用して、ジクロロメタン中0.125mmolのキュバンの溶液を（第2の）容器シリンダー中に入れた。

シリニジライン（ニードル）を両容器から取り出した。両容器へのアルゴン流を停止した。両容器にゆっくりと真空を適用して突沸を最小限に抑え、そして完全真空下で溶媒を除去した（約10分）。目視観察でシリンダーがどちらも乾燥（無溶媒）固体を含むことがわかったら、アルゴンを両容器に再度入れた。アルゴン流の一部をg c / m sによってサンプリングして、ジクロロメタンが完全に除去され、かつベンゼンが存在しないことを確認した。冷浴をはずした。容器を、アルゴン雰囲気を有するグローブボックスのロードロックに移し、キュバンを入れたシリンダーをマイクロ波放電セル内に含まれるエバポレータに移し、密封した。ベンズバレンを含むシリンダーを、ガス／真空バルブ付接続器具を有する蒸発セルに移し、閉じた。ガス／真空接続器具を取り付け、そしてCVDによるダイヤモンド形成反応のための設定がなされたCVDリアクターに両セルを移した。
20

【0053】

シリコンホイルディスク（基材）に蒸着させる標的（silicon foil disk deposition target）を85まで加熱した。次いで、あらかじめプログラムされた値を使用して、ガス流、両エバボレータの加熱、およびマイクロ波放電に対するエネルギーの適用を、g c / m sによる流出物のモニタリングとともに開始した。生成物による反応がg c / m sで検出されなくなったら、反応を終結させ、基材を周囲温度にし、その後に基材を取り出し、秤量した。収量は59.77mg（理論値の99.5%）であった。FT-IR反射率により、基材上に蒸着したガラス質フィルムがダイヤモンドであり、黒鉛、アモルファス炭素、またはC - Hピークを示さないことが確認された。
30

【0054】

<気相反応についてのさらなる考察>

気相反応について、正確な化学量論は必要ない。むしろ、過剰のテトラヘドラノイダル化合物が好ましい。すなわち、テトラヘドラノイダル化合物対キュバン比で8:1以上のものを使用する。すべての原子状炭素が気相で反応して、基材上にダイヤモンド単位格子を析出させることを確実にするためには、好ましくは、比率は16:1（またはそれ以上）である。このために使用できるテトラヘドラノイダル化合物はベンズバレンおよび2,3,4-メチニル-シクロブタノン（「テトラヘドラノン」）である。ベンズバレンの方が安定であり、より容易かつ経済的に得られるので、ベンズバレンはテトラヘドラノンよりも有利である。ベンズバレンについての自己転位に起因する不純物はベンゼンであり、一方、テトラヘドラノンの自己分解によって得られる不純物はジシクロブタジエンであり、これはベンゼンよりも気相で維持するのがはるかに困難である。ベンゼンは、蒸着基材
40
50

と接触させた場合、ダイヤモンド単位格子形成反応の間にその蒸着によって得られるダイヤモンドに黒鉛不純物を導入する可能性がある。ベンゼンは、存在する場合、2つの手段によりダイヤモンド単位格子形成反応（気相）によって基材上に蒸着したダイヤモンドを汚染するのを防ぐことができる。まず、基材ホルダー（したがって基材）を約80～85

まで加熱するだけで、存在し得るベンゼンを「除去する」ために蒸着基材に近接した気相反応ゾーンを加熱するために充分な熱を伝達する。あるいは、加熱したキャリアガスの第2の流れを蒸着基材の表面に沿って提供して、ベンゼンが存在する場合はベンゼンに対して「熱障壁ゾーン」を維持することができる。ベンズバレンが特に気化する際に適切に取り扱われるならば、ベンゼン汚染に対するそのような手段は必ずしも必要でない可能性がある。したがって、ベンズバレンをその気化温度まで急速に加熱することが回避される場合、ベンゼン形成は回避できる。

10

【0055】

<固体状態反応についてのさらなる考察>

ダイヤモンド単位格子形成反応は、キュバンと前記テトラヘドラノイダル化合物のいづれかとの均質な混合物を用いて固体状態で実施することができる。この均質なブレンドは8：1のモル比のテトラヘドラノイド対キュバンである。キュバン分子は分解して8個の炭素原子と8個の水素原子を提供する。ダイヤモンド単位格子形成反応によって高純度のダイヤモンド生成物が得られる場合、キュバンとテトラヘドラノイドとの均質なブレンドを調製する際に高度の化学量論的精度が要求されることを当業者は理解するであろう。過剰のキュバン（炭素原子源）はダイヤモンド生成物に黒鉛およびアモルファス炭素不純物を導入する。過剰のテトラヘドラノイドは、黒鉛、カルベノイド、およびさらにはヘテロ原子不純物をダイヤモンド生成物に導入し得る。

20

【0056】

重量法ではこのレベルの精度を達成する可能性は低く、ベンズバレンおよび2，3，4-メチニルシクロブタノンなどの接触感受性物質で実施することは困難である。3，4-ジアザベンズバレンは-60を越えると不安定である。

【0057】

個々の反応物質（キュバンおよびテトラヘドラノイド）のストック溶液の形成は、質量分光分析機器（m s =「mass spectroscopy」）とともに（高速）液体クロマトグラフィー（h p l c =「high performance liquid chromatography」）機器を使用して（以下、「h p l c - m s」）、この精度を達成できる。そのような装置は商業的に入手可能であり、小数第5位の精度（そしてある研究仕様モデルについてはさらに高次）を達成できる。この装置は、テトラヘドラノイダル分子に共通の不純物を容易に特定し、分離できる。ベンズバレンについて、観察される不純物はベンゼンである。3，4-ジアザベンズバレンおよび2，3，4-メチニルシクロブタノン（「テトラヘドラノン」）については、不純物はジシクロブタジエンであり、それぞれこれらのテトラヘドラノイダル化合物からの二窒素または一酸化炭素の放出に起因する。これらはおそらくはブタジエンを形成する4炭素単位であり、ブタジエンは二量体化して最終的不純物であるジシクロブタジエンになる。したがって、固体状態ダイヤモンド単位格子形成反応のテトラヘドラノイダル反応物質としてベンズバレンを使用することが有利である。これは3つのテトラヘドラノイダル化合物のうちで最も安定であり、安価な試薬から標準的有機合成法によって容易に調製されて、使用するのにかなり経済的である。

30

【0058】

h p l c - m s 機器を使用して個々の反応物質の正確に較正されたストック溶液の使用はさらに、固体状態ダイヤモンド単位格子形成反応によってダイヤモンドを製造するために必要な化学量論的精度も提供する。2つの溶液を組み合わせ、ダイヤモンド単位格子反応が起こる反応容器中、減圧および低温にて慎重に溶媒を除去する。固体ブレンドを不活性雰囲気中、低温にて保持する。なぜなら、個々の反応物質の蒸気圧は、蒸発損失によって均質なブレンドの化学量論的精度を変えるために周囲温度で充分（ベンズバレン：106.12 mmHg；キュバン：1.1 mmHg）であるからである。ダブルマニホールド

40

50

ライン操作と h p l c - m s 機器の使用との組み合わせによって、精製された反応物質の化学量論的に正確なブレンドの調製ならびにそれらの純度および化学量論維持の作業が簡単になる。

【 0 0 5 9 】

本発明によって製造されるダイヤモンド塊は、アモルファス炭素、炭素の非ダイヤモンド同素体、ヒドロカルベノイド、ヘテロ原子およびヘテロ原子を有する物質をはじめとする検出可能な不純物を有しない。例えば、本発明のダイヤモンド塊は、分光学的に黒鉛不純物を含まず、そして酸化窒素包含に由来する変色がない、または窒素酸化物を含む種の包含による変色がない。本発明のダイヤモンド塊は窒素ゲッタ汚染物質も含まない。

【 0 0 6 0 】

さらに、本発明のダイヤモンド塊は、カラーゾーネーション (color zonation、着色化帯域) も結晶ゾーネーション (crystal zonation、結晶化帯域) も含まず、均質な結晶形態を示す。

【 0 0 6 1 】

ヒドロカルベノイドは炭化水素 - カルベン型の反応性中間体である。ヘテロ原子は炭素以外の原子を意味する。

【 0 0 6 2 】

本開示の様々な実施形態を上述の通り説明したが、これらは単なる例示として開示しているものであって、これらにより限定されるものではないと理解すべきである。本開示の趣旨および範囲から逸脱することなく、(本開示の) 形態および詳細に様々な変更を加えることが可能であることは当業者にとって明らかであろう。したがって、本開示の広さや範囲は、前記の典型的な実施例のいずれによつても限定されるべきではない。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 ホーディス , ダニエル

アメリカ合衆国 メリーランド州 20817 , ベセスダ , ハミルトン スプリング コート 8
220

(72)発明者 ニューマン , アーノルド , エル .

アメリカ合衆国 メリーランド州 20817 , ベセスダ , ハミルトン スプリング コート 8
220

審査官 佐溝 茂良

(56)参考文献 特表2003 - 502266 (JP, A)

特表平01 - 501142 (JP, A)

特開昭62 - 103367 (JP, A)

特表2011 - 524847 (JP, A)

特開2010 - 254506 (JP, A)

米国特許出願公開第2004 / 0258918 (US, A1)

米国特許出願公開第2012 / 0040868 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01B 32 / 00 - 32 / 991

CAPLUS / REGISTRY (STN)