



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035393 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

---

(21)申請案號：098140106 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 25 日  
(51)Int. Cl. : C30B29/04 (2006.01) C30B25/00 (2006.01)  
(30)優先權：2008/11/25 美國 61/117,793  
(71)申請人：卡尼加華盛頓機構(美國) CARNEGIE INSTITUTION OF WASHINGTON (US)  
美國  
(72)發明人：嚴致學 YAN, CHIH SHIUE (TW)；毛禾廣 MAO, HO-KWANG (US)；漢利 羅索  
HEMLEY, RUSSELL J. (US)；梁奇 LIANG, QI (CN)；蒙宇飛 MENG, YU-FEI (CN)  
(74)代理人：林志剛  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 28 頁

---

(54)名稱

以快速生長速率製造單晶 C V D 鑽石

PRODUCTION OF SINGLE CRYSTAL CVD DIAMOND AT RAPID GROWTH RATE

(57)摘要

一種藉由微波電漿輔助化學氣相沉積製造鑽石之方法，包括提供一基材及在一包含氫、碳源與氧之氣氛中且在足以使鑽石沉積在該基材上之壓力與溫度下產生一微波電漿球，其中之改良在於該鑽石係在大於 400 托 (torr) 之壓力下且以至少 200 $\mu$ m/hr 之生長速率由基本上無氮或包括少量氮之氣氛沉積。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035393 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

---

(21)申請案號：098140106 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 25 日  
(51)Int. Cl. : C30B29/04 (2006.01) C30B25/00 (2006.01)  
(30)優先權：2008/11/25 美國 61/117,793  
(71)申請人：卡尼加華盛頓機構(美國) CARNEGIE INSTITUTION OF WASHINGTON (US)  
美國  
(72)發明人：嚴致學 YAN, CHIH SHIUE (TW)；毛禾廣 MAO, HO-KWANG (US)；漢利 羅索  
HEMLEY, RUSSELL J. (US)；梁奇 LIANG, QI (CN)；蒙宇飛 MENG, YU-FEI (CN)  
(74)代理人：林志剛  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 28 頁

---

(54)名稱

以快速生長速率製造單晶 C V D 鑽石

PRODUCTION OF SINGLE CRYSTAL CVD DIAMOND AT RAPID GROWTH RATE

(57)摘要

一種藉由微波電漿輔助化學氣相沉積製造鑽石之方法，包括提供一基材及在一包含氫、碳源與氧之氣氛中且在足以使鑽石沉積在該基材上之壓力與溫度下產生一微波電漿球，其中之改良在於該鑽石係在大於 400 托 (torr) 之壓力下且以至少 200 $\mu$ m/hr 之生長速率由基本上無氮或包括少量氮之氣氛沉積。

**六、發明說明：**

本申請案主張 2008 年 11 月 25 日提出之美國臨時申請案第 61/117,793 號的優先權，該案係以引用的方式併入本文中。

**權益聲明 ( Statement of Interest )**

本發明係由 NSF-EAR、NSF-DMR、DOE-NNSA ( CDAC ) 與巴讚基金會 ( Balzan Foundation ) 贊助。美國政府對本發明具有某些權利。

**【發明所屬之技術領域】**

本發明有關一種使用微波電漿化學氣相沉積 ( MPCVD ) 以高生長速率製造單晶鑽石之方法。

**【先前技術】**

大規模製造合成鑽石係研究與工業雙方面長久以來的目標。除了寶石性質之外，鑽石係最堅硬的已知材料，具有最高已知熱傳導性，且可被廣泛電磁輻射穿透。因此，此等與其他特徵使得鑽石具有相當高之工業價值，且除了作為寶石之已確立價值以外，在許多工業中開啓廣範圍應用。

就至少最近二十年而言，已有藉由化學氣相沉積 ( CVD ) 製造少量鑽石之方法。詳見 B. V. Spitsyn 等人之 "Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces" , Journal of Crystal Growth , 第 52 卷 , 第 219-226 頁。該

方法包括在減壓及 800-1200°C 之溫度下使用甲烷或其他單純烴氣體與氫氣之組合在基材上化學氣相沉積鑽石。氫氣係包括在內以防止鑽石成核及生長時形成石墨。已有報告指出使用該技術可達至高 1  $\mu\text{m}$ /小時之生長速率。

隨後之著作（例如 Kamo 等人於 "Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma", *Journal of Crystal Growth*, 第 62 卷, 第 642-644 頁中所提出者）已證實使用 MPCVD 製造鑽石, 其係在 1-8 kPa 之壓力及 800-1000°C 之溫度下使用頻率為 2.45 GHz 之 300-700 W 微波功率進行。Kamo 等人之方法中使用濃度為 1-3% 之甲烷氣體。已有報告指出使用該 MPCVD 之最大生長速率為 3  $\mu\text{m}$ /小時。在上述方法以及在許多其他提出之方法中, 生長速率侷限於每小時僅數微米。

直到最近, 習知之較高生長速率方法只能製造多晶形式之鑽石。然而, 單晶鑽石提供各式各樣優於多晶鑽石之優點。因此, 近年來發展能藉由 MPCVD 快速生長單晶 CVD 鑽石的製程已展現出相當可觀的重要性。<sup>1-4</sup> 已有報告提出例如在 MPCVD 反應化學（甲烷/氫電漿）中加入氮可顯著加強 {100} 晶面之生長且製造光滑與連續鑽石表面。<sup>1,5</sup> Yan 等人<sup>1</sup> 獨創地提出至高達 100  $\mu\text{m/hr}$  之高生長速率, 其比當時製造 CVD 鑽石之標準方法高兩個數量級。自此, 已進行許多心力以提高單晶 CVD 鑽石的生長速率<sup>3</sup> 或擴大其生長面積<sup>4</sup>。

已證實與微波功率及操作壓力直接相關聯的電漿功率

密度為 CVD 鑽石合成之關鍵參數。然而，由於微波功率通常係由微波電源調節能力，故提高壓力似乎是提高生長速率的最有可能方式。Grotjohn 等人<sup>6</sup> 研究功率密度與至高達 80 托的壓力之間的關係，且呈現出近似線性趨勢。Chin 等人<sup>7</sup> 報告指出在接近 300 托之生長壓力下生長速率之改善。不過，通常大部份研究團體將焦點放在約 150 托之壓力下的生長方法。<sup>4,8</sup> 在該氣體化學中添加氮可加強生長。然而，由於廣 UV-可見光吸收作用之故，此造成偏黃或帶淺棕色之鑽石。<sup>1,9</sup> Meng 等人<sup>10,11</sup> 已報告提出氮-空位-氫 (NVH-) 複式中心與該顯色相關聯。該複式中心濃度可藉由高壓高溫 (HPHT) 或低壓高溫 (LPHT) 退火而降低。

使用 MPCVD 製造單晶鑽石之經改良製程係描述於例如美國專利 6,858,078 與 7,235,130 中並被主張專利權。其他改良係描述於申請案第 11/438,260 中並被主張專利權。該等早期申請案之內容係以引用的方式併入本文中。

儘管各種努力係針對發展可提供單晶 CVD 鑽石之有用形式的方法，但仍需要提供以具有商業吸引力之生長速率製備 CVD 鑽石的方法。

本發明之重要目的係提供此種方法。從下文亦可明顯看出其他目的。

### 【發明內容】

廣義地說，本發明提出一種對於先前 MPCVD 製程之

改良，其可以至少 200  $\mu\text{m/hr}$  之速率生長單晶 CVD 鑽石。本發明在相當程度上係以以下之發現為基礎：藉由在超過 400 托或更高（例如 410 托）到至高 760 托（相當於 1 大氣壓）之壓力且在 1000 至 1500 $^{\circ}\text{C}$  之溫度、同時令該電漿之穩定性維持在足以達成上述超過 200  $\mu\text{m/hr}$  之生長速率的適當強度與功率密度的情況下操作該 MPCVD 法則可實現高度有用之單晶 CVD 生長速率。

以下配合圖式以進一步說明本發明。

#### 【實施方式】

茲參考該等圖式，注意到圖 1 所提供之 OES 強度係歸一化為在 80 托下之測量值。鑽石生長速率係藉由測微計在原位外測量，然後插入該圖表。

圖 2 中，該棕色、近無色與無色 CVD 鑽石在下文分別被稱為樣本 SCD-1、SCD-2 與 SCD-3。插入圖係這三種單晶 CVD 鑽石晶體 SCD-1、SCD-2 與 SCD-3 的照片，該背景為高能綠色電漿。從右上方順時針為：1) SCD-1：淺棕色、耀切割（brilliant cut）且經拋光之含氮單晶晶體（0.5 克拉）；2) SCD-2：從 1 克拉塊製得之近無色 0.2 克拉耀切割且經拋光之單晶晶體；3) SCD-3：從 2.2 克拉塊製得之無色 1.4 克拉彈丸形單晶晶體。

圖 3 中，強度標度係歸一化成鑽石一級拉曼尖峰（Raman peak）。該插入圖提供 PL 光譜之 570-610 nm 範圍的細節（514.5 nm 激發，300K）。

將理解本發明需要在包含氫、碳源（諸如甲烷或乙烷）且較佳包含氧的氣氛中使用微波電漿。彼等係以描述於上述申請案第 11/438,260 號之比率使用。該氣氛中亦可能包括少量氮，但若想要無色鑽石，則該 MPCVD 法應在無氮氣氛中進行。如本揭示其他處所說明，其他材料亦可包括在該沉積氣氛中。

爲了最大化鑽石生長速率，較佳情況係該電漿密度在約 10 瓦/cm<sup>3</sup> 至約 10,000 瓦/cm<sup>3</sup> 範圍，而該電源較佳係在 3000 至 5000 W 操作。在一具體實例中，該電源係在大於 5 kW 或更高功率操作。在另一具體實例中，該電源係在 15 kW 或更高功率操作。在又一具體實例中，該電源係在 75 kW 或更高功率操作。當在高於 400 托下操作時，電漿密度應維持在所指示範圍的較高端。當在高於 400 托之壓力下操作時亦相當關鍵的是小心維持電漿穩定性及避免電弧作用。可採取以避免在超過 400 托之壓力下電弧作用之措施可包括例如使用脈衝微波、在發散/多極磁場中操作、以額外組份（諸如在氣體流中之氫）操作，及使用具有不同波型之波導/儲存/空腔設計（然後干擾該等波型）。後一種措施可維持具有均等溫度梯度的均勻且穩定之電漿。

在較高功率與壓力下操作可擴大沉積面積。例如，該面積可從在 3kW 操作時之約 1 英吋直徑擴大至在較高功率操作時之約 3 英吋直徑。此使得每一操作可使用多於一個晶種，因此促進單晶鑽石之大量製造。

必須注意的是，在較高壓力下，電漿球會變得較小，因而必須使用較高功率以維持該電漿的大小。另外，有利的係使用如先前引用之美國專利 6,858,078 與 7,234,130 中所述且主張權利的具有冷卻能力之固持器設計。

如上述，該方法可在少量氮（例如每 100 份碳前驅體為約 0.2 至 3 份氮）之存在下在所希望壓力下進行較為有利。已發現藉由該沉積氣氛中包括氮，生長速率可增加為在完全無氮之相似條件下可獲得之速率的 3 倍之多。因氮之存在緣故，所得之 CVD 鑽石具有棕色。可藉由鑽石之 HTHP（高溫高壓）退火去除該顏色。藉由在無任何添加之氮的存在下（即，在基本上由碳源、氫與氧源所組成之氣氛中）以略低之生長速率進行 CVD 法可避免該棕色以便提供無色高品質鑽石。

典型地本發明係用以製備各種尺寸之單晶鑽石。例如，該產物之大小可為 1-2.5 克拉。典型地，該鑽石可沉積成 10-25 mm 之厚度，例如 18 mm 之厚度。沉積壓力可在較廣範圍內變化，300-350 托提供代表性結果，惟根據本發明，較佳情況係該壓力大於 400 托得以達到最快速生長速率。本文所給定的實例使用從 200 至 300 托之壓力作為例證，應瞭解可藉由提高壓力而提高該生長速率。例如，165  $\mu\text{m/hr}$  之生長速率可在高功率密度下在 300 托下獲得，而在超過 400 托之壓力下可實現更高速率。

本發明方法中可使用各種基材以製備單晶鑽石。例如，該基材可為天然鑽石或合成鑽石，且另外可為單晶或多

晶。在特定具體實例中，該基材可為例如天然鑽石（單晶或多晶）、HPHT 鑽石（單晶或多晶）或 CVD 鑽石（單晶或多晶）。在較佳具體實例中，該基材可為單晶天然鑽石、單晶 HPHT 鑽石或單晶 CVD 鑽石。

在本發明特定具體實例中，該基材之晶體定向為偏離  $\{100\}$  0-15 度。此被認為提高成核速率及降低雜質量。

該氣態氣氛可包含其他氣體代替氧或除了氧以外可包含其他氣體，該等其他氣體包括但不侷限於氫、CO、CO<sub>2</sub>、氫化硼（B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）、氮化硼或其他硼相關材料以供無氮沉積。應注意該氣態氣氛中之氧源可為含有氧原子但不含有氮原子的任何化合物，包括但不侷限於 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、水與乙醇。

如上述，維持基本上無氮之氣氛相當重要。為了該目的，本發明之方法包括將該沉積室的空氣洩漏率控制在低於 0.003 毫托/分鐘之措施。一此種措施係確使圍繞該系統中易發生空氣洩漏的點（例如真空連接部件，諸如氟化橡膠（viton）襯墊）之氣氛係由無氮氣體（例如氫或 CO<sub>2</sub>）組成。達成此舉的一種方法係以裝填無氮氣體的氣球狀阻隔材料（例如塑膠）圍繞真空部件的密封區。此可防止大部份由氮所組成之空氣洩漏至該密封件內。

為了產生穩定、對稱且集中之電漿在沉積室內，均勻分配該室四周的氣體（例如 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>）輸入與排氣管線相當重要。當氣體管線均勻分配在該室四周時，電漿會位於該室中心，而非偏離中心之位置（即較接近周邊）。

下列實施例顯示高品質棕色、近無色與無色單晶 CVD 鑽石係以最佳化條件生長、藉由光學發射光譜儀 (OES) 評估，且以光致發光及 UV-可見光吸收光譜術定出特徵。所得之測量結果顯示剩餘吸收作用與該氣體化學中之氮含量之間的直接關係。如此獲得之具有與天然 IIa 型鑽石相當的光學性質之高生長速率與無色單晶 CVD 鑽石證實該方法的潛力與所得之產物。打算使用容許使用高於 400 托之較高氣體合成壓力 (例如 425 托) 的經修改反應設計以更高生長速率 (例如 200  $\mu\text{m}/\text{h}$  或更高) 製造高品質單晶鑽石。此種經修改反應器設計包括避免電弧作用及維持穩定電漿密度的構件。

#### 實施例

使用 5kW、2.45GHz 之 ASTEX MPCVD 系統進行單晶鑽石合成。使用具有 {100} 表面與最小表面瑕疵之 HPHT 合成 Ib 型單晶 CVD 鑽石作為鑽石生長的基材。具有鈰純化劑之氫產生器係用以產生具有 7N 純度的清潔氫。亦使用高純度甲烷 (99.9995%)。

棕色、近無色與無色單晶 CVD 鑽石係在 500 sccm  $\text{H}_2$ ，20-80 sccm  $\text{CH}_4$  及 250-300 托之總壓力且於 1000°C 至 1500°C 之溫度下，使用 3000W 至 5000W 的微波功率合成。當該鑽石晶體變大時，需要更高功率/壓力組合以便有效率地加熱該鑽石基材與固持器並維持穩定球形電漿。<sup>2</sup> 可在表 1 中看到這三個樣本的細節。

表 1 · 單晶鑽石之生長細節

	顏色	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	壓力 (托)	生長速率 ( $\mu\text{m/h}$ )	重量，雷射 切割前 (克拉)	重量，雷射 切割後 (克拉)
SCD-1	棕色	2%	200-220	100-120	1.2	0.54
SCD-2	近無色	0.02%	220-250	75-95	0.75	0.19
SCD-3	無色	0%	250-300	50-70	2.1	1.4

這三個樣本係經雷射切割且拋光成寶石形狀以供進一步分析。

亦使用一經拋光之高級天然 IIa 型鑽石以供比較。這四個樣本之 UV-可見光吸收光譜連同本實施例所使用之三個單晶 CVD 鑽石的照片係呈現於圖 3。摻雜氮之單晶 CVD 鑽石顯示出棕色 CVD 鑽石的典型特性，包括在 270 nm (替代性氮) 及 370 nm 與 550 nm (氮空位中心) 之寬譜帶。<sup>11</sup> 清楚地看出該生長化學中較高氮含量導致該 UV-可見光光譜中之較高背景值，其意指由添加氮所引發之瑕疵中心及錯位會重大地影響鑽石的顏色。在該氣體化學中之較低氮含量下，該 UV-可見光線形變得更平坦且與氮相關之譜帶強度降低。SCD-3 與 IIa 型天然鑽石的拉曼線形並無顯著差異。SCD-3 之吸收係數稍高，極可能係因該生長用之甲烷氣體內的氮雜質所致。然而，未測定因在氮之存在下生長引發之點與延伸瑕疵所致之殘留顏色與寬光譜特性的相對貢獻。<sup>10</sup>

光學發射光譜 (OES) 係使用具有 3 mm 直徑之光纖

的 Ocean Optics 光譜計記錄。PL 光譜係使用 514.5 nm 之氫離子雷射激發。該等材料之光學性質係藉由微 UV-可見光吸收光譜術做進一步研究。使用 Q-開關 YAG 雷射系統去除鑽石基材上的生長層。

OES 係用於定出 CVD 鑽石生長特徵的有用工具。<sup>12-15</sup> 已有報告提出  $H_2/CH_4/N_2$  電漿之發射光譜係由  $C_2$  ( $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ ) Swan 譜帶系統與在 656.3 nm 之原子氫發射 (Balmer- $\alpha$  轉變,  $H_\alpha$ )、在 388 nm 附近之 CN ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ) 系統以及 431.5 nm 之波長的相對較弱但可偵測的 CH ( $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ) 發射所支配。<sup>12,13</sup> 圖 1 顯示隨著壓力以 10 托增量而從 80 托至 350 托之 CN、 $C_2$ 、CH 與  $H_\alpha$  的測得變化。 $H_2$ 、 $CH_4$  與  $N_2$  流率分別固定在 500、50 及 10 sccm。微波功率係固定在 3000 W，而鑽石基材溫度從 1100°C 至 1300°C。為了更瞭解數據演變，藉由在 80 托測得之值歸一化所有譜帶的發射強度。單晶 CVD 鑽石係在選定之壓力下合成。

視覺上，該電漿球隨著壓力提高而顯著收縮且變得更強烈。於壓力遞增期間，該電漿球之顏色亦從淺紫（由原子氫之發射支配）轉變為深綠（由  $C^2$  之發射支配）。CN、 $C^2$  與 CH 發射之強度的增長意指電漿密度隨著氣體壓力提高而提高。生長速率亦隨較高壓力而逐漸提高，惟生長速率與可偵測發射譜帶之間的關聯性並不明確。在 310 托下獲得 165  $\mu\text{m}/\text{h}$  之最大生長速率，高於該壓力則生長速率變穩定且難以維持長效電漿球但卻不會在微波天線與基

材台之間導入直接放電（即，電弧作用）。有趣的是注意到  $H_{\alpha}$  發射在整個測量中顯示可忽略的變化。已建構若干模型以解釋原子氫之存在與鑽石生長速率之間的相關性。

<sup>6,14</sup> 原子氫可蝕刻掉不要的  $sp^2$  相且有助於藉由 C-H 與 H-H 鍵而使烴物質接附於該鑽石基材。然而該研究之 OES 觀察顯示在高於 150 托之壓力下，當原子氫之濃度維持幾乎不變時，生長速率持續隨著壓力升高而提高。另一方面，重要的是應注意直到最近，鑽石生長的大部份理論研究焦點在於低壓方法（<150 托），且使用低  $CH_4/H_2$  進料氣體比（<2%）。缺乏說明在高於 150 托壓力下之生長機制的模型建立之研究。一種可能解釋係無法藉由該研究中所使用之 OES 偵測鑽石生長中之另一關鍵物質  $CH_3$ 。<sup>15,16</sup> 從所採用之測量當中與碳相關之物質的一般趨勢來看，提出的看法是  $CH_3$  分子密度亦依電漿密度顯著提高而相當大幅提高。此可能解釋高度提高之生長速率。此觀點受到理論計算支持，其顯示生長速率連續提高直到至高達 200 托。<sup>16</sup> 值得注意的是發射強度的改變可能並不直接表示個別物質的密度，且需要更詳細實驗與模型化作業以解釋在更高壓力下之生長方法。

針對摻雜氮之單晶 CVD 鑽石測量之光致發光光譜在廣發光背景下於 575 ( $NV^0$ ) 與 637 ( $NV^-$ ) nm 處顯示明顯之氮-空位中心特徵。與本發明人在 UV-可見光吸收光譜中所觀察到的結果相似，氣體化學中之氮含量降低導致可偵測之 NV 中心強度降低，而樣本 SCD-3 之 NV 中心強

度最終變小。就樣本 SCD-2 而言，亦偵測到在 735 nm 處之與矽相關的瑕疵，且可歸因於在 CVD 室內曝露於高熱所致之石英窗口。<sup>17</sup> 該天然 IIa 型鑽石具有可忽略的背景，突出的特徵為一級鑽石拉曼尖峰。亦觀察到該 IIa 型鑽石在介於 575 與 600 nm 之間之二級拉曼特徵。不添加氮之 SCD-3 生長展現出與 IIa 鑽石相似之 PL 光譜。難以根據該等光譜區分 SCD-3 與高品質 IIa 型鑽石。

就天然棕色 IIa 鑽石而言，該顏色通常被認為是廣泛塑性變形的結果，<sup>18,19</sup> 且可發現具有高氮含量 (>100 ppm) 的 Ia 型鑽石為棕色或無色。此表示氮可能並非決定鑽石顏色的直接因素。然而，很明確的是該生長化學中的氮含量直接決定氮所引發之瑕疵與雜質數，因而決定鑽石之可見光吸收作用。高生長速率 CVD 鑽石中之氮含量通常相當低 (<10 ppm) (即，在天然 IIa 型鑽石之範圍內)。<sup>20</sup> Meng 等人<sup>10</sup> 使用低壓高溫退火而在鑽石之可見光吸收作用演變與氮-空位-氫 (NVH-) 複式瑕疵之間發現關聯。本研究表示氮流率下降會降低 NVH-瑕疵中心濃度並改善該型鑽石中之可見光吸收作用。

基於前述，顯示出將生長壓力提高到超過 400 托 (例如 410 托) 可有效地以仍然較高之生長速率 (例如 200  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) 合成相當大而高品質之鑽石。因在較高壓力 (例如 400 托) 下在該微波天線與基材之間易發生直接電弧作用，故此情況下該 MPCVD 反應器設計相當重要。此種電弧作用對於位在微波路徑之石英組件具有破壞性。因此，如

先前所述，當使用相對較高壓力（大於 400 托）時，本發明打算使用防止電弧作用及/或穩定電漿之手段。此舉之重要性係藉由嘗試使用並非設計用以避免電漿與微波天線之間電弧作用之反應器在 1 大氣壓下生長單晶 CVD 鑽石加以證實。然而，由於電漿球不穩定性之故，必須縮短沉積作用。因此，該反應器必須能在 1-2 大氣壓範圍之室壓力下產生穩定電漿。

雖然前文已使用 300 托之壓力說明本發明方法，但基於所得之結果，認為將壓力提高為高於 400 托（例如 410-425 托）到至高達大氣壓，CVD 鑽石之生長速率可以基本上呈線性準則提高。為了達成此目的，重要的是提供避免電弧作用之爐與相關聯之構件以及提供穩定電漿。

如上述，使用有限量之氮並結合氧被認為有利於提高生長速率，儘管這會導致帶棕色之鑽石（該棕色可藉後續退火消除）。若避免存在氮或如前述保持在最小量，則獲得無色鑽石。

前述說明中，使用 300 托壓力以 165  $\mu\text{m}/\text{h}$  之速率生長高品質單晶 CVD 鑽石僅用以證實可藉由提高沉積壓力而大幅提高生長速率。OES 測量證實電漿密度與生長速率之間的關係，換言之，提高壓力所造成之提高的電漿密度提高該生長速率。其顯示出已被視為對於經加強之生長速率而言極重要的原子氫並非加強在高合成壓力下之生長速率的關鍵因素。

光致發光與 UV-可見光吸收光譜顯示出鑽石之棕色與

該氣體化學中添加氮之間的關係。藉由 PL 與 UV-可見光光譜學驗證，已發現在高 CVD 壓力下製得之無色單晶鑽石的光學品質與 IIa 型天然鑽石之光學品質相當。

使用 2.54GHz 之 15 kW 以及 915 MHz 之 75 kW 微波功率成功地對單晶鑽石合成進行額外測試。高功率對於在較高壓力下產生穩定且大面積電漿而言是必要的。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示在各種壓力下之 CN、C<sub>2</sub>、CH、H<sub>α</sub> 的 OES 強度與鑽石生長速率；

圖 2 顯示在室溫（25℃）下之棕色、近無色與無色 CVD 鑽石（分別為 SCD-1、SCD-2 與 SCD-3），以及天然 IIa 型鑽石的 UV-可見光吸收係數，和這三種 CVD 鑽石晶體之照片插入圖；及

圖 3 顯示天然 IIa 型鑽石、淺棕色（SCD-1）、近無色（SCD-2）與無色單晶 CVD 鑽石（SCD-3）之光致發光（PL）光譜。

## 參考文獻列表

1. C.S. Yan、Y.K. Vohra、H.K. Mao 與 R.J. Hemley  
， Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 99， 12523 （ 2002 ） 。
2. R.J. Hemley、H.K. Mao、C.S. Yan 與 Y.K. Vohra  
， 美國專利第 6,858,078 號 （ 2005 年 2 月 22 日 ） 。
3. O.A. Williams 與 R. Jackman， Diamond Relat.  
Mater. 13， 557 （ 2004 ） 。
4. J. Asmussen、T.A. Grotjohn、T. Schuelke、M.F.  
Becker、M.K. Yaran、D.J. King、S. Wicklein 與 D.K.  
Reinhard， Appl. Phys. Lett. 93， 1 （ 2008 ） 。
5. G.Z. Cao、J.J. Schermer、W.J.P. van Enkevort、  
W.A.L.M. Elst 與 L.J. Giling， J. Appl. Phys. 79， 1357  
（ 1996 ） 。
6. T. Grotjohn、R. Liske、K. Hassouni 與 J.  
Asmussen， Diamond Relat. Mater. 14， 288 （ 2005 ） 。
7. C.Y. Chin、C.S. Yan、J. Lai 與 R.J. Hemley，  
Carnegie Summer Symposium， 8 月號 （ 2006 ） 。
8. Y. Kokuno、A. Chayahara、Y. Soda、Y. Horino 與  
N. Fujimori， Diamond Relat. Mater. 14， 1743 （ 2005 ）  
。
9. S.S. Ho、C.S. Yan、Z. Liu、H.K. Mao 與 R.J.  
Hemley， Industrial Diamond Rev. 1， 28 （ 2006 ） 。
10. Y.F. Meng、C.S. Yan、J. Lai、S. Krasnicki、  
H.Y. Shu、T. Yu、Q. Liang、H.K. Mao、R.J. Hemley，

Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. In Press (2008)。

11. S.C. Charles 等人, Phys. Stat. Sol. (a), 11, 2473 (2004)。

12. J.A. Smith、K.N. Rosser、H. Yagi、M.I. Wallace、P.W. May 與 M.N.R. Ashfold, Diamond Relat. Mater. 10, 370 (2001)。

13. Y. Liao、C.H. Li、Z.Y. Ye、C. Chang、G.Z. Wang 與 R.C. Fang, Diamond Relat. Mater. 9, 1716 (2000)。

14. T.P. Mollart 與 K.L. Lewis, Diamond Relat. Mater. 8, 236 (1999)。

15. E. Kondoh、T. Ohta、T. Mitomo 與 K. Ohtsuka, J. Appl. Phys. 73, 3041 (1993)。

16. Y.A. Mankelevich 與 P.W. May, Diamond Relat. Mater. 17, 1021 (2008)。

17. M. Fauchet 與 I.H. Campbell, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 14, S79-101 (1988)。

18. L.S. Hounsome、R. Jones、P.M. Martineau、D. Fischer、M.J. Shaw、P.R. Briddon 與 S. Oberg, Phys. Rev. B 73, 125203 (2006)。

19. H.K. Mao 與 R.J. Hemley, Nature, 351, 721 (1991)。

20. Q. Liang、Y.F. Meng、C.S. Yan、J. Lai、S. Krasnicki、H.K. Mao、R.J. Hemley, Diamond Relat.

Mater 18, 698 (2009)。

將看出可在本文所述之本發明中進行各種修改。因此，本發明範圍係在下述申請專利範圍中界定。

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98140106

C70B 29/04

(2006.01)

※申請日：98年11月25日

※IPC分類：C70B 29/00

(2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

以快速生長速率製造單晶 CVD 鑽石

Production of single crystal CVD diamond at rapid growth rate

## 二、中文發明摘要：

一種藉由微波電漿輔助化學氣相沉積製造鑽石之方法，包括提供一基材及在一包含氫、碳源與氧之氣氛中且在足以使鑽石沉積在該基材上之壓力與溫度下產生一微波電漿球，其中之改良在於該鑽石係在大於 400 托 (torr) 之壓力下且以至少 200  $\mu\text{m/hr}$  之生長速率由基本上無氮或包括少量氮之氣氛沉積。

**三、英文發明摘要：**

In a method of producing diamonds by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition which comprises providing a substrate and establishing a microwave plasma ball in an atmosphere comprising hydrogen, a carbon source and oxygen at a pressure and temperature sufficient to cause the deposition of diamond on said substrate, the improvement wherein the diamond is deposited under a pressure greater than 400 torr at a growth rate of at least 200  $\mu\text{m/hr.}$  from an atmosphere which is either essentially free of nitrogen or includes a small amount of nitrogen.

七、申請專利範圍：

1.一種藉由微波電漿輔助化學氣相沉積製造鑽石之方法，包括提供一基材及在一包含氫、碳源與氧源的氣氛中且在足以使鑽石沉積在該基材上之壓力與溫度下產生一微波電漿球，其中之改良在於該鑽石係在大於 400 托 ( torr ) 之壓力下且以至少 200  $\mu\text{m/hr}$  之生長速率由基本上無氮之氣氛沉積。

2.一種藉由微波電漿輔助化學氣相沉積製造鑽石之方法，包括提供一基材及在一包含氫、碳源與氧源之氣氛中且在足以使鑽石沉積在該基材上之壓力與溫度下產生一微波電漿球，其中之改良在於該鑽石係在大於 400 托之壓力下且以至少 200  $\mu\text{m/hr}$  之生長速率由包括少量氮之氣氛沉積。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中所製造之鑽石帶有棕色，且對該鑽石進行退火過程以去除該棕色。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溫度在約 1000 $^{\circ}\text{C}$  至約 1500 $^{\circ}\text{C}$  之範圍。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中電漿密度在約 10 瓦/ $\text{cm}^3$  至約 10,000 瓦/ $\text{cm}^3$  之範圍。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鑽石係使用 3000 至 5000 W 之電源沉積。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鑽石係使用大於 5000 W 之電源沉積。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中鑽石係使用大

於 15 kW 之電源沉積。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中鑽石係使用大於 75 kW 之電源沉積。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基材之晶體定向為偏離 {100} 0-15 度。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氣氛係容納在一沉積室內，且其中該沉積室之空氣洩漏率係控制在低於 0.003 毫托/分鐘。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該電漿係集中於該沉積室內。

圖1

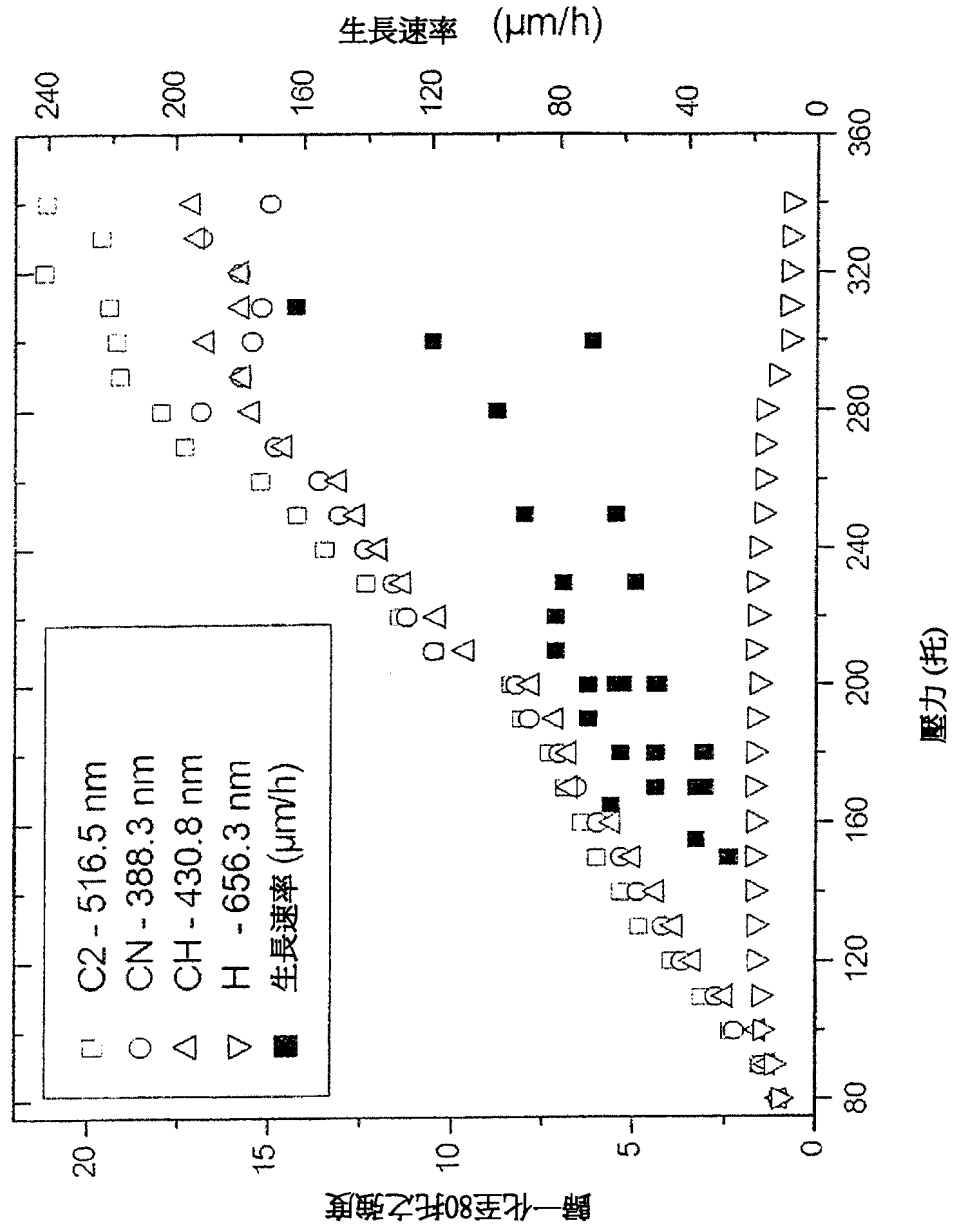


圖2

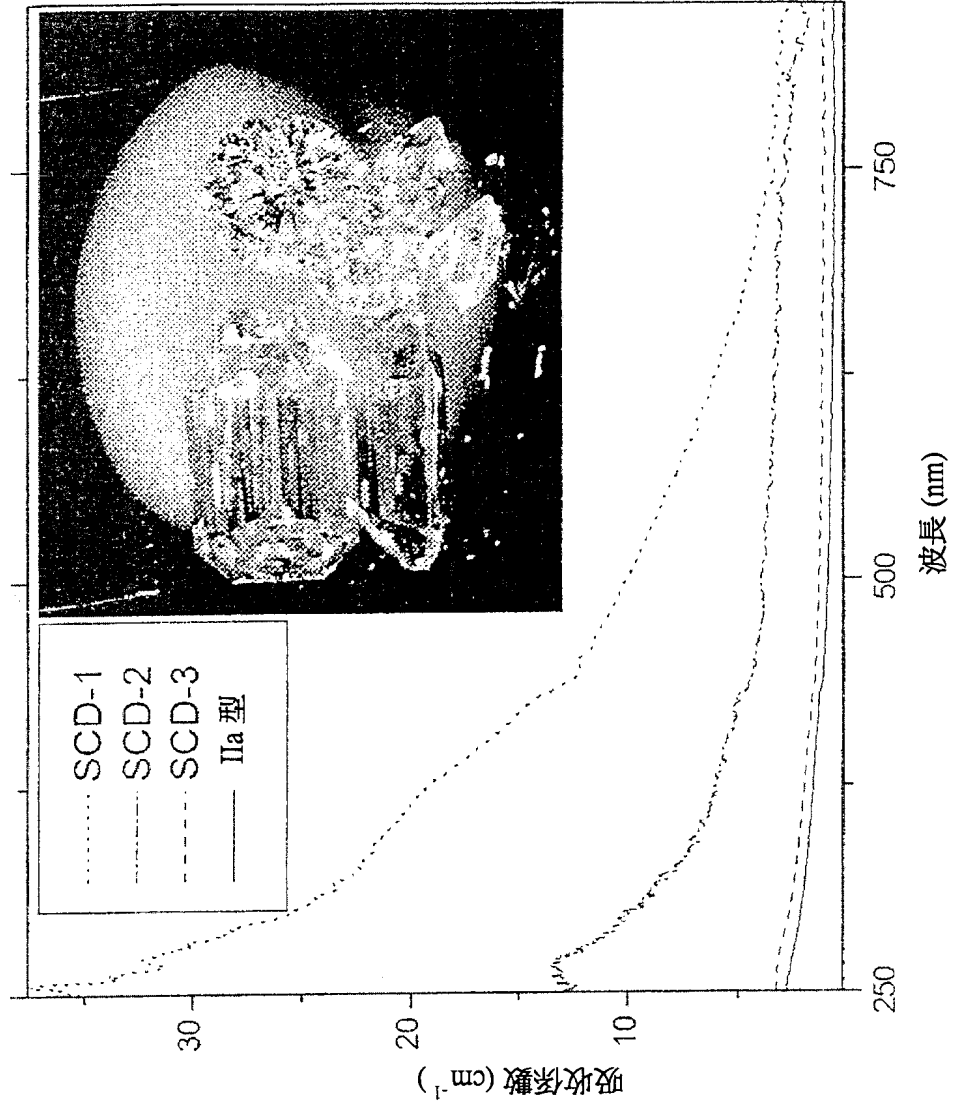
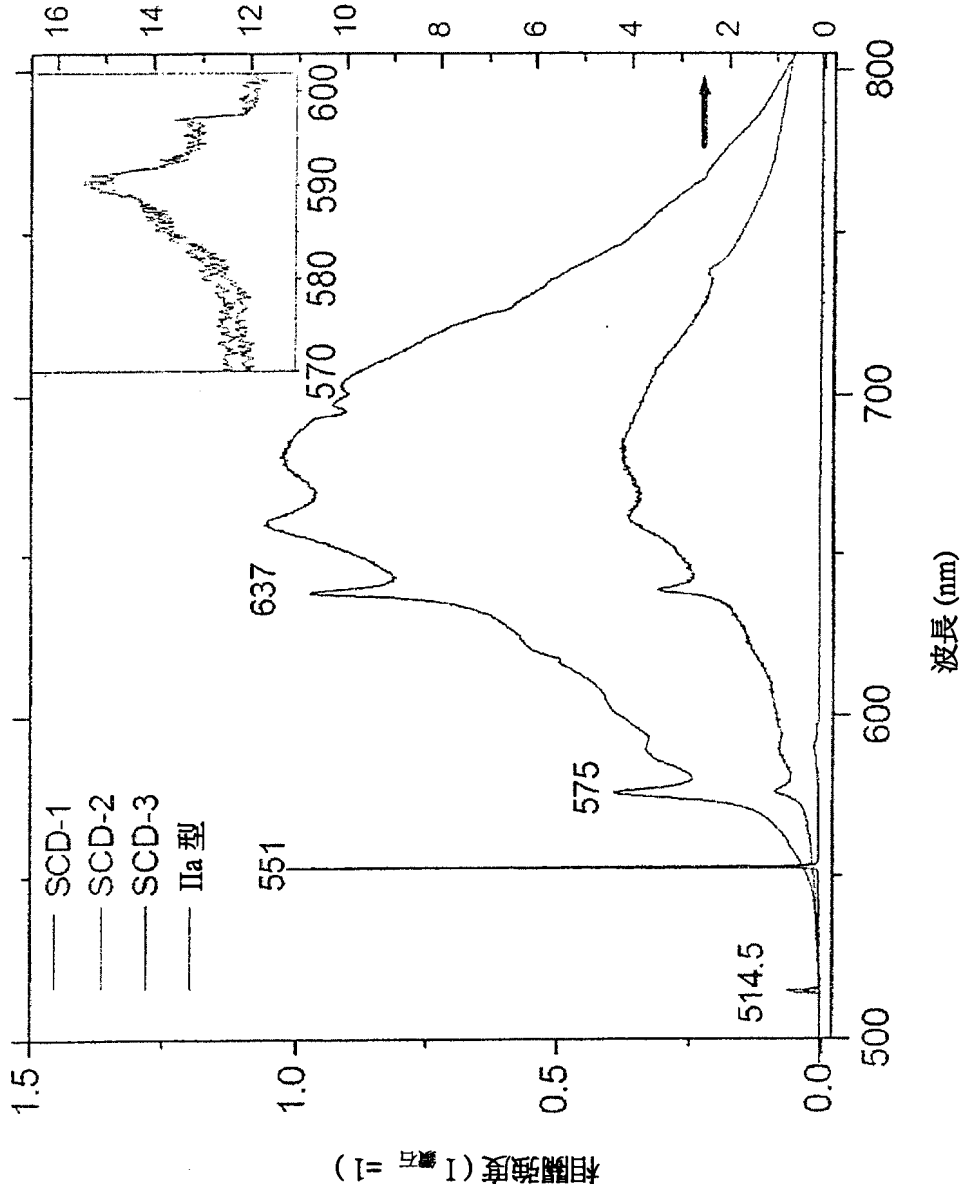


圖3



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無