

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
 B01J 3/06

(45) 공고일자 2000년 11월 01일
 (11) 등록번호 10-0269924
 (24) 등록일자 2000년 07월 26일

(21) 출원번호	10-1994-0025640	(65) 공개번호	특 1995-0011040
(22) 출원일자	1994년 10월 07일	(43) 공개일자	1995년 05월 15일
(30) 우선권주장	253210/1993 1993년 10월 08일 269040/1993 1993년 10월 27일 169154/1994 1994년 07월 21일	일본(JP)	일본(JP)
(73) 특허권자	스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 일본 오사카후 오사카시 츠오쿠 기타하마 4-5-33	하지메 히토초야나기 히토시 수미야	
(72) 발명자	일본국 효고 이타미-시 코야키타 1-쪼메 1-1 이타미 웍스 오브 스미토모 일렉트릭스 엘티디. 쉬이찌 사토 일본국 효고 이타미-시 코야키타 1-쪼메 1-1 이타미 웍스 오브 스미토모 일렉트릭스 엘티디. 요시키 니시바야시 일본국 효고 이타미-시 코야키타 1-쪼메 1-1 이타미 웍스 오브 스미토모 일렉트릭스 엘티디.		
(74) 대리인	신영무, 최승민		

심사관 : 최인선

(54) 합성 다이아몬드와 그 제조방법

요약

질소 함량이 10ppm 이하, 바람직하게는 0.1ppm 이하이며 봉소 함량이 1ppm 이하, 바람직하게는 0.1ppm 이하 또는 결정중에 질소원자 및 봉소원자가 함유되고, 질소원자수 및 봉소원자수의 차이가 1×10^{17} 원자/cm³ 이하인, 불순물, 결정결함, 스트레인 등이 적은 고순도의 합성 다이아몬드가 제공될 수 있다. 스트레인이 적은 합성 다이아몬드는 온도차법에 의한 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법에 의하여 제조될 수 있는데, 이 방법은, 봉소 함량이 10ppm 이하인 탄소원 및 봉소함량이 1ppm 이하인 용매금속을 사용하고, 용매금속에 질소 제거제를 첨가함으로써 다이아몬드를 합성하는 방법을 포함한다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

합성 다이아몬드와 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

첨부된 도면은 본 발명의 원리 및 장점을 상세히 예시하기 위한 것이다.

제1도는 본 발명의 하나의 구체예로서, 다이아몬드 결정의 합성을 위한 샘플 챔버의 구조를 나타내는 개략도이다.

제2도는 첨가된 Ti 또는 Al제거제와 결정내의 질소함량의 관계를 나타내는 그라프이다.

제3도는 결정의 단면을 예시하는 단면도이다.

제4도는 섹터(111) 및 섹터(100)에 있어서의 봉소함량 및 질소추정함량과 각 섹터에서의 자외선 내지 가시영역의 흡수 스펙트럼의 관계를 나타내는 그라프이다.

제5도는 Ti 및 Cu양의 변화에 의하여 합성된 다이아몬드 결정의 자외선 흡수 스펙트럼이다.

제6도는 표 1의 금속 내포물의 평가(++, +, -)에 대한 평가기준이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|----------|----------|
| 1 : 탄소원 | 2 : 용매금속 |
| 3 : 씨결정 | 4 : 절연체 |
| 5 : 흑연히터 | 6 : 압력매체 |

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

(1) 발명의 분야

본 발명은 불순물, 결정의 결합, 스트레인등이 실질적으로 없는 무색, 투명하며, 고순도의, 결정성이 양호한 합성 다이아몬드, 그 제조방법 및 다이아몬드 스트레인의 측정방법에 관한 것이다.

(2) 종전기술의 설명

다이아몬드는 고경도, 고강도, 우수한 열전도성, 우수한 내식성 및 양호한 광투과성 때문에, 다이아몬드 결정은 히이트 싱크(heat sink), 와이어 도로우팅용 다이, 정밀가공용 절단공구, 광학부품, 레이저 창, 초고압 발생용 앤빌과 같은 다양한 용도에 적용될 수 있다.

천연으로 산출되는 다이아몬드는, 그 대부분이 Ia형이라 불리우는데, 약 1,000ppm의 질소를 함유한다. 이 천연 다이아몬드중의 질소는 응집된 형태로 결정내에 분포되어 있기 때문에, 결정결합 및 내부 스트레인이 크고, 적외선 영역에서 질소에 의한 광의 흡수가 발생한다. 또한 다양한 원석에 따라서, 분산현상이 크다. 따라서 적용할 수 있는 용도가 히이트 싱크나 공구로 제한되어 왔다. 질소 불순물을 수 ppm 이하 함유하고 있는 고순도의 천연 다이아몬드를 IIa형이라 하는데, 이 다이아몬드는, 예를들면 산출량이 총원석의 약 2% 정도로, 극히 적다. IIa형의 천연 다이아몬드는 매우 소량의 불순물을 함유하고, 무색, 투명하며 투과성이 우수하기 때문에, 보석류, 광학부품 및 레이저 창재료로 광범위하게 적용되어 왔다.

그러나, 지구내부내의 복잡한 성장과정을 겪기 때문에, 천연 다이아몬드의 내부에는 결함이나 스트레인이 상당한 정도로 잔류한다. 스트레인에 관하여는, 천연 다이아몬드가 질소를 함유하는 합성 다이아몬드보다 오히려 더 많이 갖고 있다. 또한 IIa형의 천연 다이아몬드는 산출량이 적고, 극히 생산비용이 높기 때문에 얻기가 어렵다는 문제점이 있다.

초고압 및 고온하에서 인공적으로 합성된 통상의 다이아몬드를 Ib형이라 하는데, 수백 ppm의 질소를 함유한다. 이 질소는 다이아몬드 결정중에 유리된 치환형 불순물로서 함유되어 있기 때문에, 결정은 흰색을 띠고, 보석용으로서의 가치가 낮다. 또한 성장 섹터에 따라서 질소의 농도가 극히 상이하고, 결정내부에서 질소의 분포가 매우 불균등하여, 결정내에 보다 많은 스트레인이 생기게 된다.

한편, 다이아몬드 합성시에 용매금속중에 AI등의 질소제거제를 첨가시킴으로써, 합성된 다이아몬드중의 질소를 수 ppm정도까지 제거시킬 수 있어서, IIa형의 다이아몬드를 얻을 수 있는 것이 알려져 있다. 그러나, 질소제거제를 용매금속중에 첨가하면, 통상은 다량의 내포물이 결정중에 들어가기 쉽게되어, 양질의 결정의 생산수율이 크게 저하된다. 따라서, 종래의 합성 IIa형 다이아몬드는 천연의 IIa형 다이아몬드보다 제조비용이 높게되어 있었다. 합성 다이아몬드중의 질소의 제거도 약 1ppm정도로 제한되고, 장식용으로서의 평가도 GIA 스케일로 H~J 정도였다(일본특허공개공보 제88289/1977). 또한 자외선 영역에서 질소에 의한 흡광현상이 발견되었다.

상술한 바와같이, 종래의 합성 다이아몬드에 있어서는, 거의 질소를 함유하지 않으며 내포물이나 내부결함이 없는 합성 다이아몬드는 알려져 있지 않았다.

Ti 또는 Zr과 같은 성분이 질소제거제로서 사용된다는 것은 잘 알려져 있다. 질소제거제로서 상기와 같은 성분을 사용할 경우, 질소는 효율적으로 제거될 수 있으나, 용매외에 TiC, ZrC등과 같은 탄화물이 다량으로 형성되어 다이아몬드 결정내에 들어감으로 양질의 다이아몬드는 거의 얻을 수 없다.

본 발명자들은 질소제거제로서 질소제거 효율이 높은 IVa족 및 Va족 원소로 부터 선택된 하나 이상의 원소를 사용함과 동시에, 내포물이 결정중에 발생하지 않도록, IVa족 원소의 탄화물의 생성을 억제할 수 있는 물질, 탄화물을 확산시키는 물질, 또는 용매금속중의 탄소의 활성을 향상시키는 물질을 용매금속중에 첨가시킴으로써, 질소함량을 0.1ppm 이하의 내포물이 없는 IIa형 합성 다이아몬드를 제조하는데 성공하였다. 그러나, 결정중에는 여전히 수 ppm의 봉소가 포함되어, 적외선 영역에서 봉소에 의한 흡광현상이 있고, 또한 결정내에 약간의 스트레인이나 결함이 있었다.

상술한 바와같이, 천연 다이아몬드는 결정내부에 많은 결함이나 큰 스트레인이 있다. 천연 IIa형 다이아몬드는 불순물은 적으나, 결함이나 스트레인등의 결정성에 있어서는 좋지 않다. 따라서, 천연 IIa형 다이아몬드는, 가공중에 균열되기 쉬워서, 초고압 발생용 앤빌, FT-IR용 콤프레션 셀(compression cell), 레이저 창재등과 같이, 다이아몬드로서의 강도를 필요로 하는 분야에 사용하면, 경우에 따라서는 용이하게 파괴된다는 문제점이 있다. 또한 단색광기, 반도체기판등과 같은 고도의 결정성이 요구되는 분야에는 적용될 수 있다.

한편, 합성 IIa형 다이아몬드는 결정성에 있어서는 천연 다이아몬드보다도 훨씬 우수하나, 가공수율이 낮으며, 다이아몬드 본래의 특성과 비교하여 기계적 강도가 낮으며, 판색광기나 반도체기판등의 높의 결정성이 요구되는 용도에는 적용될 수 없다는 점에 있어서는 충분하지 않다.

종래의 합성 IIa형 다이아몬드 결정에는 수 ppm의 봉소가 포함되어, 적외선 영역에서 봉소에 의한 광의 흡수가 있어서, 광학부품으로서의 응용에 있어서는 문제가 있었다. 또한 결정내에 약간의 스트레인이나 결함도 존재하였다.

즉, 온도차법에 의한 다이아몬드의 합성에 있어서는, 탄소원으로서 다이아몬드가 이용되나, 시판되는 다이아몬드 분말에는 10~1,000ppm의 봉소가 함유되며, 천연 다이아몬드 분말도 수십 내지 수백 ppm의 봉소

가 함유되어 분산도 크다. 이와같은 탄소원을 이용하는 다이아몬드 합성에 있어서는, 결정중에 수 ppm 내지 수십 ppm의 봉소가 함유되어, 결정은 청색을 띤다. 따라서, 적외선 영역 및 자외선 내지 가시영역에서 봉소에 의한 광의 흡수가 있어, 광학부품으로서는 바람직하지 못하게 된다. 봉소의 농도는 성장섹터에 따라 매우 상이하고, 결정내부에서 봉소의 분포는 매우 불균형을 이룬다. 이와같은 점이 결정성이 좋지 않게되는 하나의 이유가 된다고 생각된다.

다이아몬드의 스트레인의 측정에 있어서는 지금까지 종래 편향광투과 현미경에 의한 시각측정이 시행되어 왔으나, 이 방법은 정량적인 면에서는 별로 정밀하지 못하다.

2결정법의 X선 회절법에 있어서, 제1결정으로서 통상 사용되는 Si(004) 또는 Ge(004)를 이용하여 다이아몬드의 스트레인을 측정하는 방법도 제안되어 있으나, 회절에 사용되는 결정면 간격이 다이아몬드와 동일하지 않기 때문에, 롤킹 커브(rocking curve)의 반치폭(FWHM, full width at half maximum)이 매우 넓어져 (예를들면 약 60 아크세컨드), 이 방법으로는 정밀하고도 정량적인 스트레인의 평가가 얻어지지 않는다.

이상과 같은 현상을 감안하여, 본 발명은 고순도이며 불순물, 결정결함, 스트레인등이 적은 합성 다이아몬드와 그 제조방법 및 합성 다이아몬드의 스트레인의 측정방법을 제공하는 것을 의도하는 것이다.

상술한 바와같이, 봉소가 실질적으로 완전히 제거되면, 무색, 투명하여 결함이나 스트레인이 없는 결정이 얻어지나, 이와같은 목적을 위하여는, 탄소원 및 용매로서 고순도의 원료가 요구되는데, 여기에는 원료의 공급 및 비용문제가 발생하게 된다.

[발명의 요약]

본 발명의 목적은 불순물, 결정결함, 스트레인등이 적은 고순도의 합성 다이아몬드를 제공함으로써, 종래 기술의 단점을 극복시키는데 있다.

본 발명의 다른 하나의 목적은, 실질적으로 불순물, 결정결함, 스트레인 등이 없는, 무색, 투명 고순도 및 결정이 양호한 합성 다이아몬드의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 하나의 목적은, 합성 다이아몬드의 스트레인 측정방법을 제공하는 것이다.

이들 목적은 질소함량이 10ppm이하이며, 봉소함량이 1ppm이하인 것을 특징으로 하는 스트레인이 적은 다이아몬드, 질소원자 및 봉소원자가 결정내에 함유되며, 질소원자 및 봉소원자수의 차이가 1×10^{17} 원자/cm³ 이하인 것을 특징으로 하는 합성 다이아몬드, 봉소함량이 10ppm이하인 탄소원 및 봉소함량이 1ppm이하인 용매금속을 사용하여, 용매금속에 질소제거제를 첨가하여 다이아몬드를 합성하는 것을 특징으로 하는, 온도차법에 의한 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법 및 제1결정으로서, 측정에 사용되는 다이아몬드 결정의 회절면의 브래그(Bragg) 각도로서 10 아크세컨드내의 동일한 회절각을 갖는 다이아몬드 결정을 사용하는 2결정법에 의하여 롤킹 커브를 측정하고, FWHM을 기초로 하여 합성 다이아몬드내의 스트레인을 평가하는 것을 특징으로 하는 합성 다이아몬드의 스트레인 측정방법에 의하여 이룩될 수 있다.

[발명의 상세한 설명]

상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명은, (1) 질소함량이 10ppm 이하, 바람직하게는 0.1ppm 이하이며, 봉소함량이 1ppm 이하, 바람직하게는 0.1ppm 이하인 것을 특징으로 하는 스트레인이 적은 합성 다이아몬드, (2) 2결정법에 의한 X선 회절에 있어서, 제1결정으로서 다이아몬드 결정이 사용되고, (004)면 평행위치에서, CuK α 선에 의하여 측정한 경우의 X선 회절 롤킹커브의 FWHM이 6 아크세컨드 이하인 것을 특징으로 하는, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드 및 (3) 분해능이 1cm⁻¹ 이하의 라만분광분석장치로 측정한 다이아몬드의 라만 스펙트럼의 1332~1333cm⁻¹에 있어서의 피크의 FWHM이 2.3cm⁻¹ 이하, 바람직하게는 2cm⁻¹ 이하인 것을 특징으로 하는 스트레인이 적은 합성 다이아몬드를 제공한다. 또한 본 발명은 상기 (1)~(3)의 특징중의 2개 이상의 특징의 조합으로 구성되는 스트레인이 적은 합성 다이아몬드에도 관한 것이다. 여기서, 결정성의 완전도를 나타내는 측정치로서 FWHM의 단위, 아크세컨드(arcsecond)가 사용된다. 완전한 결정의 이론적인 FWHM 값은 2.6~2.7 아크세컨드 범위이다.

본 발명은 또한 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법도 제공하는데, 본 발명의 제조방법은, 온도차법에 의한 다이아몬드 단결정의 합성방법에 있어서, 봉소함량이 10ppm이하인 탄소원 및 봉소함량이 1ppm이하인 용매금속을 사용하여 용매금속중에 질소제거제를 첨가하여, 상기 (1)~(3)중의 어떤 특징을 갖는 스트레인이 적은 다이아몬드를 합성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 상술한 탄소원으로서, 할로겐화 처리에 의하여 봉소를 제거하여 봉소함량을 1ppm이하로 한 흡연을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 질소제거제가 주기율표의 IVa족 및 Va족 원소로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분인 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 용매금속은, 주기율표의 IVa족 및 Va족 원소로 구성되어 있는 군으로부터 선택되는 하나이상의 원소의 탄화물의 생성을 억제할 수 있는 원소가 첨가된 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 용매금속과 씨결정면의 사이에 결정의 초기성장의 안정화를 위한 완충재를 배치하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 특히 바람직한 구체예에 있어서, 온도차법에 의하여 초고압 및 초고온에서 다이아몬드가 합성된 후, 샘플부의 온도 및 압력을 상온 및 상압으로 강온 및 강압할 때에, 시료부의 온도가 300~1,000°C의 온도에서 강압이 완료된다.

또한, 본 발명은 합성 다이아몬드의 스트레인 측정방법을 제공한다. 그 제1방법은, 제1결정으로서 다이아몬드 결정을 이용하여 X선 회절롤킹커브를 측정하고, 그 FWHM을 기초로 하여 합성 다이아몬드중의 스트레인을 평가하는 것을 특징으로 한다. 제2방법은, Si, Ge 또는 다이아몬드 결정을 사용하는 4결정법에 의하여 X선 회절롤킹커브를 측정하고, 그 FWHM을 기초로 하여 합성 다이아몬드중의 스트레인을 평가하는 것을 특징으로 한다. 제3방법은, 라만분광스펙트럼의 1332cm⁻¹~1333cm⁻¹의 피크를 측정하고 그 FWHM을 기초로 하

여 합성 다이아몬드의 스트레인을 평가하는 것을 특징으로 한다.

상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 다양한 다이아몬드의 결정성을 다양한 방법으로 평가하였다. 그 연구중에, 본 발명자등이 개발한, 순도가 매우 높으며, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드를 제1 결정으로 사용한 X선 회절방법을 개발하게 되었다. 이 방법에 의하면, 매우 정밀하게 정량적으로 스트레인을 측정할 수 있다. 그리하여 다이아몬드 결정중의 스트레인을, 제1결정으로서 다이아몬드 결정을 사용하여 측정한 X선 회절록킹커브의 FWHM, 4결정방법에 의하여 측정한 X선 회절록킹커브의 FWHM 또는 라만 스펙트럼이 $1332\sim1333\text{cm}^{-1}$ 의 피크의 FWHM에 의하여 정확하며 정량적으로 평가할 수 있다는 새로운 지식을 얻었다.

이들 방법으로 검토한 결과 천연 다이아몬드와 비교할 때, Ia 및 IIa형 천연 다이아몬드에는 많은 스트레인이 존재하고 합성 다이아몬드에는 훨씬 적은 스트레인이 존재한다는 것이 판명되었다. 그러나, 합성 다이아몬드의 경우라도, 질소나 봉소를 어느정도 이상 함유하고 있는 것에는 스트레인이 많고, 합성 다이아몬드의 불순물의 양이 0.1ppm이하일때, 다이아몬드 결정중에는 스트레인이 거의 없다는 것을 알았다. 즉, 2결정방법에 의한 X선회절에 있어서, 제1결정으로서 다이아몬드 결정을 사용하고, (004)면 평행위치에서, CuK α 선에 의하여 측정한 X선 회절의 롤킹커브의 FWHM이 6 아크세컨드 이하, 혹은 상기 라만 스펙트럼의 $1332\sim1333\text{cm}^{-1}$ 의 피크의 FWHM이 2cm^{-1} 이하일 때, 결정중의 스트레인은 거의 없어진다는 것을 알았다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 결정중의 내부결함이나 스트레인을 감소시키기 위하여, 원료나 용매금속 중의 봉소 불순물을 가능한 한 감소시키고, 질소제거제를 용매금속 중량에 대하여 0.1~5중량% 첨가하여, 결정중의 질소함유량 및 봉소함유량을 각각 0.1ppm이하로 한다. 용매금속으로서는, 예를들면 Fe, Co, Ni, Mn, Cr 등의 금속 혹은 이들 금속의 합금과 같은 금속이 사용된다. 질소제거제로서는, 질소와의 반응성이 높은 물질로 다이아몬드의 결정성장을 저해하지 않는 것을 사용하는데, 예를들면 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 등과 같은 주기율표의 IVa족 및 Va족 금속으로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 및 금속의 합금이 있다. 본 발명의 탄소원으로서는 바람직하게는 함량이 10ppm이하인 고순도의 다이아몬드 분말, 좀 더 바람직하게는 할로겐처리하여 봉소함량을 거의 제거한 고순도의 흑연이 사용된다. 후자가 좀 더 효율적이다.

동시에, Cu, Ag, Au, Zn, Cd등과 같은 주기율표의 IVa족 및 Va족 원소로부터 선택된 원소의 타화물의 생성을 억제할 수 있는 원소를, 용매금속에 대하여 0.1~20중량%의 비율로 첨가하는 것도 효과적이다.

또한, 씨의면과 용매금속 사이에 다이아몬드 결정의 초기 성장상태의 안정화를 위하여 Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, Zn, In, Sn, Au, Ti 및 Pb로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 원소를 재질로 하는 완충재, 예를들면 Al판이나 Cu판등의 박판으로 두께가 0.01mm~0.5mm인 것을 배치하는 것이 매우 효과적이다.

이와같은 수단을 채용함으로써, 내포물의 훈힘에 의한 스트레인이나 결정성장 초기의 불안전 성장에 의한 결정중의 결정결함이나 스트레인을 감소시킬 수 있다.

온도차법에 의한 다이아몬드 합성의 기술분야에 있어서, 일반적인 초고압 및 초고온하에서 다이아몬드를 합성시킨 후, 내부온도가 $300\sim1,000^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $400\sim800^\circ\text{C}$, 좀더 바람직하게는 $500\sim600^\circ\text{C}$ 의 상태에서 가압을 해제하면 보다 효과적으로, 결정중에 응력에 의한 스트레인이 잔류하지 않게된다.

또한 본 발명은, (4) 결정중에 질소원자 및 봉소원자가 함유되어 있으며, 질소원자와 봉소원자수의 차이가 1×10^{17} 원자/ cm^3 이하인 것을 특징으로 하는 합성 다이아몬드 및 (5) 결정중에 질소원자 및 봉소원자가 함유되어 있으며, 질소원자와 봉소원자의 수의 차이가 1×10^{16} 원자/ cm^3 이하인 것을 특징으로 하는 합성 다이아몬드를 제공한다.

본 발명은 또한, 온도차법에 의한 다이아몬드 단결정의 합성방법에 있어서, 용매에 첨가되는 질소제거제의 양 또는 탄소원 또는 용매에 첨가되는 봉소의 양이 조절되어, 합성중에 결정내에 취하여지는 질소 및 봉소의 양이 원자수를 기준으로 실질적으로 동일하게 되는 것을 특징으로 하는, 상술한 합성 다이아몬드 (4) 또는 (5)의 제조방법을 제공한다.

본 발명자들은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 노력을 한 결과, 다이아몬드 결정중에 질소를 어느정도 잔류시킴으로써, 원료로부터 나오는 봉소불순물로 인한 다이아몬드 결정성의 저하 및 다이아몬드 결정의 청색화가 보정될 수 있다는 것을 발견하였다. 그리하여, 본 발명자들은, 봉소 및 질소를 함유하는 하나, 제거된 질소의 양을 조절함으로써 봉소 또는 질소에 의한 광의 흡수가 없는 무색 투명한 다이아몬드 및 그 제조방법을 얻었다. 본 발명에 의하여, 봉소로 인한 결정중의 스트레인이 완화되며 결정성이 향상된다는 것이 판명되었다.

또한 Al과 같은 질소제거제를 사용할 때, 다이아몬드중의 질소를 실질적으로 완전히 제거하는 것은 곤란하다. 그러나 이 경우에 있어서, 제거되지 않아 잔류하고 있는 질소량과 실질적으로 유사한 양의 봉소를 결정에 첨가하면, 봉소 및 질소를 함유하는 하나, 봉소 또는 질소의 광 흡수가 없는 무색 투명한 다이아몬드가 얻어진다는 것을 알았다. 또한 질소로 인한 결정중의 스트레인이 완화되고 결정성이 향상되는 것도 판명되었다.

지금부터 이를 보다 상세히 설명한다. 다이아몬드 합성이 Fe-Al형 용매중에서 수행될 때, Al의 반응 ($\text{Al}+\text{N}=\text{AlN}$)은 강하지 않으나, 질소제거 효율은 낮다. 이와는 대조적으로, 용매에 Ti를 첨가하면, 질소함량이 약 0.1ppm이하일 때 실질적으로 내포물이 없는 고품질 및 고순도의 다이아몬드가 합성될 수 있다. 그러나, Ti제거제를 사용하여 합성된 다이아몬드에 있어서는, Al제거제의 경우에는 나타나지 않는, 봉소(함량 약 0.2 ppm)의 광 흡수가 적외선 또는 그 부근 영역에서 나타난다. 이와같은 현상은, p-형 반도체(수용체)로서 작용하는 봉소 및 n-형 반도체(공여체)로서 작용하는 질소가 결정의 합성중에 AD쌍을 형성하여 전기적으로 중화되기 때문에 질소 및 봉소에 의한 광 흡수가 사라진다는 사실로부터 추정된다. 즉, 질소 제거 효율이 낮은 Al 제거제로 다이아몬드를 합성하는 경우에 있어서는, 질소가 결정중의 봉소와 전기적으로 잘 중화되어 광의 흡수를 저하시키는 반면에, 질소제거제를 사용하는 경우에는 질소가 실질적으로 완전히 제거되어 오직 결정중의 봉소에 기인한 흡수현상만이 나타난다고 생각된다. 이 효과를 확인하기

위하여, 질소가 비교적 다량 잔존하는 조건하에서 봉소를 플러스로 첨가하면서 다이아몬드 합성을 시도하였다. 결과적으로, 자외선 영역에서의 Ib형의 질소의 흡수(4.6 eV에서)는 봉소가 부유한 섹터(111)에서 대폭 감소되었다.

[실험 및 결과]

① 봉소의 첨가에 의한 다이아몬드 합성

Fe-형 금속용매에, 0.83 원자%의 Al 및 여러 가지 양, 즉 15, 30 및 50ppm의 봉소를 첨가하였다. 5.5GPa의 압력 및 135°C 온도의 합성조건하에서 온도차법에 의하여 씨결정상의 적층성장(epitaxial growth)에 의하여 다이아몬드 단결정의 합성이 수행되었다. 합성에는 봉소를 함유하지 않는 고순도의 원료가 사용되었다. 무엇보다도, 30ppm의 봉소를 첨가하여 합성한 결정이 가장 무색투명하며, 따라서 면(110)이 관찰되어 되도록 연마가 수행되었다.

② 결정단면의 관찰

제3도는 결정단면의 개략도이고 제4도는 각 섹터에서의 봉소함량 및 추정 질소 함량을 나타낸다. 봉소함량은, 봉소함량이 이온주입법에 의하여 명백하게 된, 미리 준비된 표준 샘플과, SIMS에 의하여 샘플을 비교함으로써 측정된다. 질소함량은, 첨가된 Ti 또는 Al 제거제 양과 결정중의 질소함량 관계를 나타내는 제2도의 그라프로부터 계산된다. 제2도에서, 횡좌표는 첨가된 제거제의 양(원자 백분율)을 나타내며, 종좌표는 결정중의 질소함량(ppm)을 나타낸다. $\circ = \text{Ti}$, $\triangle = \text{Al}$.

섹터(111) 및 섹터(100)의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼은 제4도에 도시한 바와 같은 결과를 얻기 위하여 측정된다. 섹터(111)에 있어서, 봉소 및 질소는 실질적으로 동등한 양을 함유하는데, Ib형의 질소의 흡수(4.6eV에서)가 현저하게 작아서 IIa형의 흡수를 나타내었다. 섹터(100)에 있어서는, 봉소가 거의 함유되지 않아서, Ib형의 질소의 흡수가 나타난다. 양방은 적외선 영역에서 IIa형 흡수를 나타낸다.

③ 고려할 사항

봉소 및 질소가 실질적으로 동등한 양이 함유된 섹터에 있어서는, 상술한 바와 같이, 유리된 분산형에 용해된 Ib형의 질소의 흡수가 감소되기 때문에 AD쌍이 형성되는 것으로 추정된다.

본 발명에 있어서, 다이아몬드 결정중에 함유된 질소 및 봉소의 원자수가 실질적으로 동일한 것이 요망된다. 양 원자수의 차이가 1×10^{17} 원자/ cm^3 ¹⁷ 이하이면, 천연 다이아몬드 및 종래의 Ib형 합성 다이아몬드와 비교하여 훨씬 스트레인이 감소된 다이아몬드 결정이 얻어지게 된다. 즉, 종래 기술의 다이아몬드 보다도 결정성이 훨씬 우수한 다이아몬드 결정이 얻어질 수 있는데, 이 다이아몬드에서는, 다이아몬드의 (004)면에 평행하게 제1결정을 배치함으로써 측정한 X선 회절 롤링 커브의 FWHM이 10 아크세컨드 이하이거나, 라만 스펙트럼의 1332~1333 cm^{-1} 의 피크의 FWHM이 2.3 cm^{-1} 이하이다. 예를들면, IIa형 천연 다이아몬드, Ia형 천연 다이아몬드 및 종래 기술의 Ib형 합성 다이아몬드에 대하여 각각 7~10개의 결정이 제조되어, 상술한 측정방법에 의하여 각각 롤링 커브 FWHM 300~3,000 아크세컨드, 200~600 아크세컨드 및 15~30 아크세컨드 및 라만 스펙트럼의 1332~1333 cm^{-1} 의 피크의 FWHM 2.15~3.5 cm^{-1} , 2.8~3.3 cm^{-1} 및 2.4~2.6 cm^{-1} 을 얻었다.

또한, 결정성이 향상되도록, 질소 및 봉소 원자수의 차이가 10¹⁶ 원자/ cm^3 이하인 다이아몬드 결정을 사용하는 것이 좀더 바람직하다. 이 경우에 다이아몬드는, 다이아몬드의 (004)면에 평행하게 제1결정을 배치하여 측정한 x선 회절 롤링 커브의 FWHM이 7아크세컨드 이하이거나, 라만 스펙트럼의 1332~1333 cm^{-1} 의 피크의 FWHM이 2 cm^{-1} 이하일 정도로 결정성이 양호하여, 단색광기나 반도체 기판과 같은 고도의 결정성이 요구되는 용도에 적용될 수 있다. 이 경우 다이아몬드는 또한, 근자외선으로부터 원자외선까지의 영역에서의 다이아몬드 자체에 의한 흡수가 없기 때문에, 다양한 광학부품 또는 청재에도 적용될 수 있으며, 무색이며 고도로 투명한 다이아몬드 결정의 색도(color grade)는 GIA 스케일로 G 칼라 이상인데, 이는 보석용 다이아몬드의 평가로서 최고 수준에 해당하는 것이다. 동일한 평가기준에서, 잘 알려진 IIa형 합성 다이아몬드가 H~J로 표시되는 중간급이라는 사실로부터 본 발명의 다이아몬드가 얼마나 우수한지 명백하게 이해될 것이다(일본 특허공개공보 제88289/1977호).

상술한 다이아몬드의 합성은, 결정내의 질소 및 봉소의 양이 원자수로 동일하게 되도록 용매에 첨가되는 질소 제거제의 양을 조절하거나, 탄소원 또는 용매에 첨가되는 봉소의 양을 조절함으로써 수행된다. 구체적으로는 다음과 같은 방법이 채용된다:

(1) 질소가, 탄소원 및 원료중에 불순물로 함유되어 결정중에 훈입되는 봉소의 양과 실질적으로 동일한 양으로 결정중에 유지되도록, 첨가되는 질소 제거제의 양이 조절된다.

(2) 다이아몬드의 결정성장이 저해되지 않을 정도로 질소 제거제가 첨가되고, 봉소가 동일한 기간 중에 유지되는 질소의 양과 실질적으로 동일한 양으로 다이아몬드 결정중에 훈입되도록, 봉소 또는 봉소화합물이 탄소원 또는 용매에 미리 첨가된다.

탄소원 또는 용매의 다양성(봉소 함량), 질소 제거제의 질소 제거 효율, 질소 제거제의 결정성장 저해정도 등을 고려하여, 이들 방법으로부터 적절한 방법이 선택된다.

본 발명에서 용매에 첨가되는 질소 제거제로서, Al 또는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 등과 같은 IVa 또는 Va족 원소가 사용될 수 있다. 질소 제거제로서 IVa 또는 Va족 원소가 사용되는 경우에는, 이들 원소의 탄화물의 생성을 억제할 수 있는 금속을 첨가하는 것이 바람직하다. 예를들면, 이와 같은 물질로서는, Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Au, Ti 및 Pb로부터 선택된 하나 이상의 원소가, 용매금속에 대하여 0.1~20 중량%의 비율로 첨가된다. 하기 실험은 이와 같은 지식을 근거로 하여 수행된다.

(a) 실험

Ti 및 Cu가 금속 용매에 첨가되고, 5.5GPa의 압력 및 1,300~1,400°C에서 수십시간동안 온도차법으로 유지

되어, 다이아몬드 결정이 1~2 캐럿트로 성장하게 된다. 용매의 금속 내포물 및 생성된 결정에 함유된 기타 내포물을 현미경으로 관찰하였다. 이 결정이 1mm의 두께로 연마되어 자외선 흡수 스펙트럼이 측정될 때, 질소의 양은 4.6eV에서의 흡수에 의하여 계산되었다.

(b) 결과 및 고려사항

금속용매에 Ti만이 첨가될 때, 다량의 내포물이 결정에 함유되는데, 즉 금속용매의 내포물 이외에 십수 μm 의 다량의 불순물이 함유되어 양질의 다이아몬드 결정은 거의 얻어지지 않았다. 합성 후 금속용매의 단면을 관찰한 결과, 수 μm 내지 십수 μm 의 외래물질이 발견되었는데, 이는 EPMA에 의한 분석결과, TiC로 판명되었다. 다이아몬드 결정중의 미세한 불순물이 주로 다이아몬드 결정에 흔입된 TiC를 구성하는 것으로 추정된다. 다량의 금속용매의 내포물은, 금속 용매중에 다량으로 형성되는 TiC 때문일 것이며, 이로 인하여 탄소의 공급이 방해된다.

Ti 및 다시 Cu가 첨가될 경우에는, 용매중에 관찰되는 TiC는 크기가 1 μm 미만으로 축소되고 그 양이 매우 감소되어, 다이아몬드 결정내의 내포물이 감소하게 된다. 이것은 Cu를 첨가함으로써 TiC가 분해되거나 TiC의 생성이 억제되는 것으로 추정된다.

표 1은 통상의 합성 실험의 결과를 나타낸다. Ti가 1.5% 이상 첨가될 경우, 질소는 실질적으로 완전히 제거되며, Cu가 1~3% 첨가될 경우라도 이 상태는 변하지 않는다. 제5도는 첨가된 Ti 및 Cu의 양을 변화시키면서 합성된 다이아몬드 결정의 자외선 흡수 스펙트럼을 나타내는데, Ti를 1.5% 첨가할 경우, 질소에 의한 흡수현상은 거의 발견되지 않는다. Ti양과 실질적으로 동일한 양의 Cu를 첨가하면 용매의 내포물 및 미세한 불순물의 첨합을 크게 감소시킴으로써, 양질의 다이아몬드 결정을 안정한 방법으로 얻을 수 있다. 표 1의 금속 내포물의 평가기준(++, +, -)이 제6도에 도시된다.

[표 1]

첨가량 (중량 %)		다이아몬드 결정 중		
		내포물		
Ti	Cu	N 함량 (ppm)	금속	미세 불순물
0.5	0.5	2.8	-	-
1.0	-	0.3	++	++
1.0	1.0	0.3	-	-
1.5	-	0.1 미만	++	+
1.5	1.5	0.1 미만	-	-
2.0	-	0.1 미만	+++	++
2.0	3.0	0.1 미만	+	-

본 발명에 의한 제조방법에 있어서, 예를 들면 Fe, Co, Ni, Mn, Cr 등 또는 이들 금속의 합금이 용매금속으로서 일반적으로 사용된다. 본 발명의 탄소원으로서는, 합성 또는 천연 다이아몬드 분말 및 흙연분말 또는 이들의 성형품이 사용될 수 있다. 씨결정으로서는, 합성 또는 천연 다이아몬드의 작은 결정이 이용된다.

본 발명에 있어서, 결정의 초기 성장상태를 안정화 시키기 위하여, Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Au, Ti 및 Pb로부터 선택된 하나 이상의 원소로 구성되어 있는 완충재, 예를들면, Al판이나 Cu판을 다이아몬드 합성중에 씨의 면과 용매 사이에 배치하는 것이 효율적이다. 완충재의 판두께는 일반적으로 약 0.01~0.5mm이다. 이로서, 결정 성장의 초기 단계에서의 불안정한 성장으로 인한 결정 결함이나 결정중의 스트레인이 감소될 수 있다.

이들 방법을 채용함으로써, 내포물의 흔입에 의한 스트레인이거나 결정성장의 초기단계의 불안정한 성장으로 인한 결정결함이나 결정중의 스트레인이 감소될 수 있다.

본 발명에 있어서, 다이아몬드가 온도차법에 의하여 다이아몬드 합성 기술분야에서 일반적으로 사용되는 조고압 및 조고온에서 합성된 후, 샘플부의 온도 및 압력이 상온 및 상압으로 저하될 때, 내부 온도가 300~1,000°C, 바람직하게는 400~800°C, 좀더 바람직하게는 500~600°C에서 압력의 저하가 완료되므로써, 결정중의 응력으로 인한 잔류 스트레인을 감소시키게 된다.

본 발명의 바람직한 구체에는 다음과 같이 요약된다:

- (1) 질소 제거제가 용매에 대하여 0.1~5중량% 첨가되는, 특허청구의 범위 제23~28항중의 임의의 한 항의, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.
- (2) 용매 금속이 Fe, Co, Ni, Mn 및 Cr 및 이들의 합금으로 구성되어 있는 군으로부터 선택되는, 특허청구의 범위 제23~28항 중의 임의의 한 항의, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.
- (3) 상기 구체예 (1) 및 (2)가 결합된, 특허청구의 범위 제23~28항 중의 임의의 한 항의, 스트레인이 적

은 합성 다이아몬드의 제조방법.

(4) 주기율표의 IVa 및 Va족 원소로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 원소의 탄화물의 생성을 억제하는 원소가 용매 금속에 대하여 0.1~20중량% 첨가되는, 특허청구의 범위 제26항의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

(5) 주기율표의 IVa 및 Va족 원소로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 원소의 탄화물의 생성을 억제하는 원소가 Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd로부터 선택되는 구체예 (4)의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

(6) 원총재가 Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Au, Ti 및 Pb로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 원소로 구성되어 있는 박판인, 특허청구의 범위 제27항의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

(7) 박판의 두께가 0.01~0.5mm인, 구체예(6)의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

(8) 특허청구의 범위 제23~28항 중의 임의의 한항 및 상기 구체예 (4)~(7)이 결합된, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

(9) 500~600°C에서 강압이 완료되는, 특허청구의 범위 제23~27항중의 임의의 한항의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

[본 발명의 장점]

위에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 다이아몬드는 불순물, 스트레인 및 결정결함이 적으며, 압축시의 균열 또는 파열과 같이 단점이 감소되어, 수명과 안정성이 대폭 향상된, 초고압 생성을 다이아몬드 안빌 또는 FT-IR용 다이아몬드 안빌로 사용될 수 있다. 본 발명의 합성 다이아몬드는 또한, 단색광기, 방사선용 창재, 반도체 기판 등과 같이, 고도의 결정성이 요구되는 용도에 응용될 수 있다.

본 발명의 합성 다이아몬드는 불순물로서 질소 및 봉소를 함유하나, 양쪽의 양의 실질적으로 동일하고 상호 보강작용을 하여, 본 발명의 합성 다이아몬드는 질소 및 봉소로 인한 광의 흡수현상이 없으며, 거의 불순물을 함유하고 있지 않는 고순도의 IIa형 다이아몬드와 유사하게 결정중의 스트레인이 적게 된다. 따라서, 압축시의 균열 또는 파열과 같은 단점이 감소된 본 발명의 합성 다이아몬드는, 수명과 안정성이 대폭 향상된, 초고압 생성용 다이아몬드 안빌 또는 FT-IR용 다이아몬드 안빌로 사용될 수 있다. 본 발명에 의하여, 고도의 결정성 및 광투과성이 높은 다이아몬드가 합성되어, 단색광기, 반도체 기판, 보석 등과 같은 용도에 적용될 수 있다.

상술한 고품질의 합성 다이아몬드는 본 발명의 제조방법으로 실현될 수 있다. 또한, 본 발명의 합성 다이아몬드의 스트레인 측정방법에 따라서, 종래 기술보다 정밀하며 정량적인 측정이 가능하게 된다. 이것은 매우 편리한 방법이다.

한편, 종래기술로는 질소 및 봉소를 완전히 제거한다는 것이 매우 어려운 것으로 생각되어 왔으나, 본 발명의 방법에 의하여, 결정중에 질소 및 봉소가 어느 정도 잔류하고 있는 상태하에서도, 첨가되는 질소 제거제 및 봉소의 양을 조절하는 것을 포함하는 간단한 방법에 의하여, 고순도의 IIa형 천연 다이아몬드와 실질적으로 동일한 정도의 광투과성 및 결정성을 지니는 다이아몬드 결정이 용이하게 합성될 수 있다. 따라서, 본 발명은 산업 발전에 매우 유익한 것이다.

[실시예]

하기 실시예는 본 발명의 제한함이 없이, 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 것이다.

[실시예 1]

제1도에 도시된 다이아몬드 합성용 샘플 챔버의 구조가 실시예 1 및 비교 실시예에서 사용된다. 탄소원(1)으로서, 봉소 함량이 3ppm인 합성 다이아몬드 분말이 사용되고, 용매금속(2)으로서는 봉소함량이 1ppm이하인 Fe 및 Co가 사용되는데, 용매금속의 조성은 $Fe/Co = 60/40$ (중량비)이다. 이 용매금속에 질소 제거제로서 1.5중량%의 Ti(용매금속 중량기준) 및 1중량%의 Cu(용매금속 중량기준)를 첨가하였다. 씨결정(3)으로서는, 크기가 500 μ m인 다이아몬드 결정을 사용하였다. 탄소원(1) 및 씨결정(3)을 흑연 히터(5) 내에 장치하여 약 30°C의 온도차가 생기도록 하고, 초고압 발생장치중에서 압력 5.5GPa 및 1,300°C의 온도에서 70시간 유지하여 씨결정상에 다이아몬드를 육성하였다.

다음에 온도를 실온으로 강하시키고, 감압시켜서 합성된 다이아몬드를 꺼냈다. 결과적으로, 실질적으로 불순물이 없는 0.7~0.9 캐럿트의 무색 투명한 양질의 IIa형 다이아몬드 결정을 얻었는데, ESR로 결정중의 질소 함량을 측정한 결과 0.1ppm 이하였다. 자외선, 가시광선 및 적외선의 스펙트럼을 측정한 결과, 다이아몬드 자체의 흡수 이외의 질소 및 봉소에 의한 흡수현상은 발견되지 않았다. 얻어진 다이아몬드를 편향 광투과 현미경으로 편향광투과상을 관찰하여 스트레인을 평가한 결과, 스트레인이 거의 없는 것으로 판명되었다. 제1결정으로서 합성 다이아몬드 결정의 (004)면을 이용하여 평행 배치한 2결정법에 의한 CuK α 선을 이용하여 X선 회절 롤링 커브의 FWHM을 측정한 결과 5.8 아크세컨드였다. 또한 분해능이 0.5cm $^{-1}$ 인 2중 단색광기 라만 분광 분석장치로 측정한, 라만 스펙트럼의 1332cm $^{-1}$ ~1333cm $^{-1}$ 의 피크의 FWHM은 1.8cm $^{-1}$ 이었다.

[실시예 2~4 및 비교실시예 1]

탄소원(1)으로서 봉소 함량이 23ppm인 합성 다이아몬드를 사용하고, 용매금속에 첨가된 Ti 및 Cu양(용매금속 중량기준)을 다음과 같이 변화시켰다:

실시예 2: Ti 1.5 중량 %, Cu 2 중량 %

실시예 3: Ti 1.0 중량 %, Cu 1 중량 %

실시예 4: Ti 0.5 중량 %, Cu 1 중량 %

비교실시예 1: Ti 및 Cu 첨가하지 않음.

상술한 바와 같이 Ti 및 Cu의 양을 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 다이아몬드 결정이 합성되었다. 이와 같이 얻어진 4종의 결정과 6종의 IIa형 천연 다이아몬드 및 6종의 Ia형 천연 다이아몬드 각각의 질소 불순물, 봉소 불순물, 록킹 커브의 FWHM, 라만 피크의 FWHM 및 편향광투과상 관찰에 의한 스트레이인 평가를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정, 평가하였다. 그 결과를, 실시예 1의 결과와 함께 표 2에 나타낸다.

[표 2]

샘플 번호	X선 회절 의 FWHM (arcsec)	라만스펙트럼 의 FWHM (cm ⁻¹)	편향상 의 한 스트레이인 양	N 및 B 불순물 량	
				N	B
실시예 1	5.8	1.8	없음	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm
실시예 2	6.1	2.1	적음	< 0.1 ppm	약 1 ppm
실시예 3	7.2	2.3	적음	약 1 ppm	약 1 ppm
실시예 4	8.3	2.3	적음	약 10 ppm	약 1 ppm
비교					
실시예 1	20	2.5	약간 많음	약 80 ppm	약 1 ppm
천연 Ia	200~600	2.8~8.3	많음	약 1000 ppm	
천연 IIa	300~3000	2.2~3.5	많음	< 1 ppm	< 1 ppm

[실시예 5]

초기 결정성장을 안정화시키기 위한 완충재로서 두께가 0.05mm인 Al판을 용매금속 및 씨결정 사이에 배치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 IIa형 다이아몬드를 합성하였다. 결과적으로, 록킹 커브의 FWHM이 5.6 아크세컨드 및 라만 스펙트럼 피크의 FWHM이 1.6cm⁻¹이라는 사실로 나타나는 바와 같이, 얻어진 다이아몬드의 결정성은 더욱 향상되었다.

[실시예 6]

다이아몬드가 합성된 후, 온도저하 및 압력 감소가 동시에 수행되고, 내부 온도가 500°C일 때 감압이 완료된 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 IIa형 다이아몬드를 합성하였다. 결과적으로, 록킹 커브의 FWHM이 5.7 아크세컨드 및 라만 스펙트럼 피크의 FWHM이 1.6cm⁻¹이라는 사실로 나타나는 바와 같이, 얻어진 다이아몬드의 결정성은 더욱 향상되었다.

상술한 실시예 및 비교 실시예에 있어서, 다이아몬드의 (004)면이 X선 회절의 제1결정으로서 사용되어 평행하게 배치되었으나, X선 회절에 의한 스트레이인의 측정에 있어서는, 다이아몬드의 (111)면과 같은 다른 면이 이용될 수 있으며, 비대칭적인 방법 등, 달리 배열하는 것도 효과적이다.

[실시예 7]

제1도에 도시된 다이아몬드 합성용 샘플 챔버의 구조가 실시예에서 사용되었다. 탄소원(1)으로서 B(봉소)의 함량이 11ppm인 합성 다이아몬드 분말이 사용되고, 용매금속(2)으로서는, B함량이 2ppm인 Fe 및 Co 사용되는데, 용매금속의 조성은 Fe/Co = 60/40(중량비)이다. 이 용매금속에 질소 제거제로서 0.8중량%의 Ti 및 동시에 1중량%의 Cu가 첨가되었다. 씨결정(3)으로서는, 크기가 500μm인 다이아몬드 결정이 사용되었다. 탄소원(1) 및 씨결정(3)이 흑연히터(5)에 장치하여 그들 사이에 약 30°C의 온도차가 생기도록 하고, 초고압 발생 장치로 5.5GPa의 압력 및 1,300°C에서 70시간 유지시켜서 씨결정상에 다이아몬드를 육성하였다.

다음에 온도를 실온으로 강하시키고, 감압시켜서 합성된 다이아몬드를 꺼냈다. 결과적으로, 0.7~0.9 캐럿 트의 다이아몬드 결정을 얻었다. SIMS로 결정중의 질소 및 봉소 함량을 측정한 결과, 1.5×10^{17} 원자/cm² 및 1.5×10^{17} 원자/cm² 이었다.

얻어진 다이아몬드를 편향광투과 현미경으로 편향광투과상을 관찰하여 스트레이인을 평가한 결과, 스트레이인이 매우 소량인 것으로 판명되었다. 제1결정으로서 합성 다이아몬드 결정의 (004)면을 이용하여 평행배치한 2결정법에 의하여 X선 회절 록킹 커브의 FWHM을 측정한 결과 7.0 아크세컨드였다. 또한 2중 단색광기 라만 분광 분석장치로 측정한, 라만 스펙트럼의 1332cm⁻¹~1333cm⁻¹에 있어서의 피크의 FWHM은 2.2cm⁻¹이었다.

[실시예 8]

첨가된 Ti 및 Cu의 양을 각각 1.5중량% 및 1.5중량%로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 7과 마찬가지로

다이아몬드를 합성하였다. 얻어진 다이아몬드는 SIMS 분석결과, 질소 및 봉소의 양이 각각 1.0×10^{16} 원자/ cm^3 및 1.2×10^{17} 원자/ cm^3 인 청색을 띠는 결정이었다. 적외선 흡수 스펙트럼의 측정결과, 봉소에 의한 흡수는 약 $2,800\text{cm}^{-1}$ 인 것으로 판명되었다. 얻어진 다이아몬드를 편향광투과 현미경으로 편향광투과상을 관찰하여 스트레인을 평가한 결과, 소량의 스트레인이 발견되었다. 제1결정으로서 합성 다이아몬드 결정의 (004)면을 이용하여 평행 배치한 2결정법에 의하여 X선 회절 톤킹 커브의 FWHM을 측정한 결과 8.3 아크제이드였다. 또한 2중 단색광기 라만 분광 분석장치로 측정한, 라만 스펙트럼의 $1332\text{cm}^{-1} \sim 1333\text{cm}^{-1}$ 에 있는 피크의 FWHM은 2.5cm^{-1} 이었다.

[실시예 9]

탄소원에 0.04 중량%(탄소원 기준)의 봉소, 질소 제거제로서 1.5중량%의 AI을 첨가하고 Cu는 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 7과 마찬가지로 다이아몬드를 합성하였다. 결과적으로 0.7~0.9 캐럿트의 IIa형 다이아몬드 결정이 얻어졌다. 결정내의 질소 및 봉소를 SIMS에 의한 정량분석 결과, 1.8×10^{17} 원자/ cm^3 및 1.5×10^{17} 원자/ cm^3 를 얻었다.

얻어진 다이아몬드를 편향광투과 현미경으로 편향광투과상을 관찰하여 스트레인을 평가한 결과, 스트레인이 매우 소량인 것으로 판명되었다. 제1결정으로서 합성 다이아몬드 결정의 (004)면을 이용하여 평행 배치한 2결정법에 의하여 X선 회절 톤킹 커브의 FWHM을 측정한 결과 7.2 아크제이드였다. 또한 2중 단색광기 라만 분광 분석장치로 측정한, 라만 스펙트럼의 $1332\text{cm}^{-1} \sim 1333\text{cm}^{-1}$ 에 있는 피크의 FWHM은 2.2cm^{-1} 이었다.

[실시예 10]

AI의 양을 0.5 중량%로 변경시킨 것을 제외하고는 실시예 9와 마찬가지로 다이아몬드를 합성하였다. 얻어진 다이아몬드는 SIMS로 분석결과, 질소 및 봉소의 양이 각각 1.6×10^{16} 원자/ cm^3 및 1.5×10^{17} 원자/ cm^3 인 약간 황색을 띠는 결정이었다. 얻어진 다이아몬드에 대한 적외선 흡수 스펙트럼 및 자외선-가시광선 스펙트럼의 측정결과, 어떤 경우에도 질소에 의한 흡수현상은 발견되지 않았다.

얻어진 다이아몬드를 편향광투과 현미경으로 편향광투과상을 관찰하여 스트레인을 평가한 결과, 스트레인이 매우 소량인 것으로 판명되었다. 제1결정으로서 합성 다이아몬드 결정의 (004)면을 이용하여 평행 배치한 2결정법에 의하여 X선 회절 톤킹 커브의 FWHM을 측정한 결과 8.5 아크제이드였다. 또한 2중 단색광기 라만 분광 분석장치로 측정한, 라만 스펙트럼의 $1332\text{cm}^{-1} \sim 1333\text{cm}^{-1}$ 에 있는 피크의 FWHM은 2.5cm^{-1} 이었다.

[실시예 11]

탄소원(1)으로서, B(봉소) 함량이 7ppm인 합성 다이아몬드 분말을 사용하고, 용매금속(2)으로서 B함량이 약 1ppm인 Fe 및 Co를 사용하는데, 용매금속의 조성은 Fe/Co = 60/40(중량비)이다. 이 용매금속에 질소 제거제로서 1.5중량%의 Ti와, 동시에 1.5중량%의 Cu를 첨가하였다. 씨결정(3)으로서는, 크기가 $500\mu\text{m}$ 인 다이아몬드 결정이 사용되었다. 기타 방법은 실시예 7과 마찬가지로 하여 IIa형 다이아몬드를 합성하였다. 결과적으로 0.7~0.9 캐럿트의 무색 투명한 양질의 IIa형 다이아몬드 결정을 얻었다. 결정내의 질소 및 봉소를 SIMS에 의한 정량분석결과, 각각 1.1×10^{16} 원자/ cm^3 및 1.8×10^{16} 원자/ cm^3 를 얻었다.

얻어진 다이아몬드를 편향광투과 현미경으로 편향광투과상을 관찰하여 스트레인을 평가한 결과, 결정중에 스트레인을 거의 발견할 수 없었다. 제1결정으로서 합성 다이아몬드 결정의 (004)면을 이용하여 평행 배치한 2결정법에 의하여 X선 회절 톤킹 커브의 FWHM을 측정한 결과 5.8 아크제이드였다. 또한 2중 단색광기 라만 분광 분석장치로 측정한, 라만 스펙트럼의 $1332\text{cm}^{-1} \sim 1333\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 FWHM은 1.8cm^{-1} 이었다. 따라서 이것은 결정성이 매우 우수한 다이아몬드 결정인 것으로 판명되었다. 얻어진 다이아몬드의 자외선-가시광선 스펙트럼 및 적외선 스펙트럼을 측정한 결과, 질소 및 봉소와 같은 불순물에 기인한 광의 흡수는 없는 것으로 판명되었다. 보석 다이아몬드로서의 색도에 대한 전문가의 평가에 의하면, 이것은 GIA 스케일 기준으로 F칼라인데, 이것은 최고급의 천연 고순도 다이아몬드에 해당하는 급수인 것이다.

[실시예 12]

초기 결정성장을 안정화시키기 위한 완충재로서 두께가 0.05mm인 AI판을 용매금속 및 씨결정 사이에 배치한 것을 제외하고는, 실시예 11과 마찬가지로 IIa형 다이아몬드를 합성하였다. 결과적으로, 톤킹 커브의 FWHM이 5.7 아크제이드 및 라만 스펙트럼 피크의 FWHM이 1.6cm^{-1} 이라는 사실로 나타나는 바와 같이, 얻어진 다이아몬드 결정성을 더욱 향상되었다. 기타 특성은 실시예 11의 것과 동일하였다.

[실시예 13]

다이아몬드가 합성된 후, 온도저하 및 압력 감소가 동시에 수행되고, 내부 온도가 500°C 일 때 감압이 완료된 것을 제외하고는, 실시예 11과 마찬가지로 IIa형 다이아몬드를 합성하였다. 결과적으로, 톤킹 커브의 FWHM이 5.7 아크제이드 및 라만 스펙트럼 피크의 FWHM이 1.6cm^{-1} 이라는 사실로 나타나는 바와 같이, 얻어진 다이아몬드 결정성을 더욱 향상되었다. 기타 특성은 실시예 11의 것과 동일하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

질소 함량이 10ppm 이하이며 봉소 함량이 1ppm 이하이고, 2결정법에 의한 X선 회절에 있어서, 제1결정으로서 다이아몬드 결정을 사용하고, (004)면 평행배치로, CuK α 선에 의하여 측정한 경우의 X선 회절 톤킹

커브의 반지폭(FWHM, full width at half maximum)이 10 아크세컨드(arcsecond) 이하인, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 2

제1항에 있어서, 질소함량이 0.1ppm 이하인, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 3

제1항에 있어서, 분해능이 1cm^{-1} 이하인 라만 분광 분석장치로 측정한 다이아몬드의 라만 스펙트럼의 1332 내지 1333cm^{-1} 에 있어서의 피크의 FWHM이 2.3cm^{-1} 이하인 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 4

제1항에 있어서, 봉소 함량이 0.1ppm 이하인 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 5

제1항에 있어서, 질소 함량이 0.1ppm 이하이고 봉소 함량이 0.1ppm 이하이며, 2결정법에 의한 X선 회절에 있어서, 제1결정으로서 다이아몬드 결정을 사용하고, (004)면 평행배치로, CuK α 선에 의하여 측정한 경우의 X선 회절 록킹 커브의 FWHM 6 아크세컨드 이하이며, 분해능이 1cm^{-1} 이하인 라만 분광 분석장치로 측정한 다이아몬드의 라만 스펙트럼의 1332 내지 1333cm^{-1} 에 있어서의 피크의 FWHM이 2cm^{-1} 이하인 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 6

제5항에 있어서, 분해능이 1cm^{-1} 이하인 라만 분광 분석장치로 측정한 다이아몬드의 라만 스펙트럼의 1332 내지 1333cm^{-1} 에 있어서의 피크의 FWHM이 2cm^{-1} 이하인, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 7

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항 및 제6항 중 임의의 한 항에 있어서, 결정중에 질소원자 및 봉소원자가 함유되어 있으며, 질소 원자수와 봉소 원자수의 차이가 1×10^{17} 원자 cm^{-3} 이하인, 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 8

탄소원이 용매금속에 의하여 씨결정으로부터 분리되고, 초고압 및 고온에서 온도차가 탄소원 및 씨결정사이에 존재하며, 탄소원, 용매금속 및 씨결정을 사용하는 온도차법에 의한 합성 다이아몬드의 제조방법에 있어서, 봉소함량이 10ppm 이하인 탄소원 및 봉소함량이 1ppm 이하인 용매금속을 사용하고, 용매금속에 질소 제거제를 첨가함으로써 다이아몬드를 합성하는 것을 포함하는, 제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드.

청구항 9

제8항에 있어서, 할로겐화 처리에 의하여 봉소를 제거함으로써 봉소함량이 1ppm 이하인 흑연을 탄소원으로 사용하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 질소 제거제가 주기율표의 IVa 및 Va족 원소로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분인 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 용매금속에 질소 제거제의 탄화물 생성을 방지할 수 있는 하나 이상의 물질이 첨가된 것인 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 용매금속과 씨결정면 사이에, 결정의 초기성장을 안정화시키기 위한 완충재가 배치되는 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 다이아몬드가 초고압 및 고온에서 합성되며, 합성 후에 온도 및 압력이 상온 및 상압으로 저하되고, 감압이 온도 300 내지 1,000°C에서 완료되는 방법.

청구항 14

탄소원, 용매금속 및 씨결정을 사용하는 온도차법에 의한 합성 다이아몬드의 제조방법에 있어서, 탄소원이 용매금속에 의하여 씨결정으로부터 분리되고, 초고압 및 고온에서 온도차가 탄소원 및 씨결정 사이에 존재하며, 다이아몬드 합성중에 결정내에 흔입되는 질소 및 봉소량이 원자수로 실질적으로 동일하게 되도록, 용매에 첨가되는 질소 제거제의 양이나 탄소원 또는 용매에 첨가되는 봉소의 양을 조절하는 것을 포함하는 제7항의 스트레인이 적은 합성 다이아몬드의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 질소 제거제로서 Al이 사용되는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 질소 제거제로서 주기율표의 IVa 및 Va족 원소로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분이 사용되는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 질소 제거제의 탄화물 생성을 방지할 수 있는 하나 이상의 물질이 첨가된 것인 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 용매금속과 씨결정면 사이에, 결정의 초기성장을 안정화시키기 위한 완충제가 배치되는 방법.

청구항 19

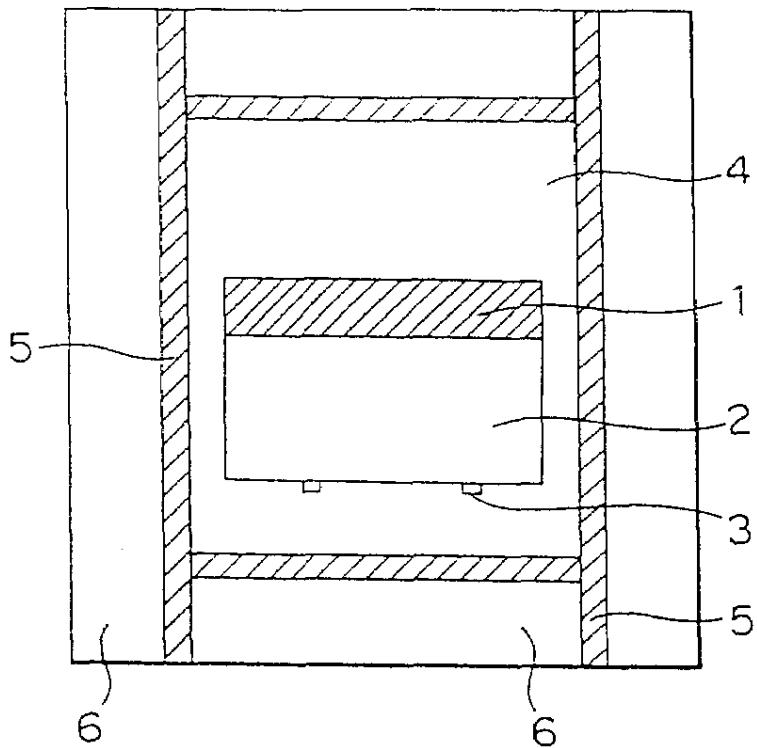
제18항에 있어서, 완충재가 Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Au, Ti 및 Pb로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소인 방법.

청구항 20

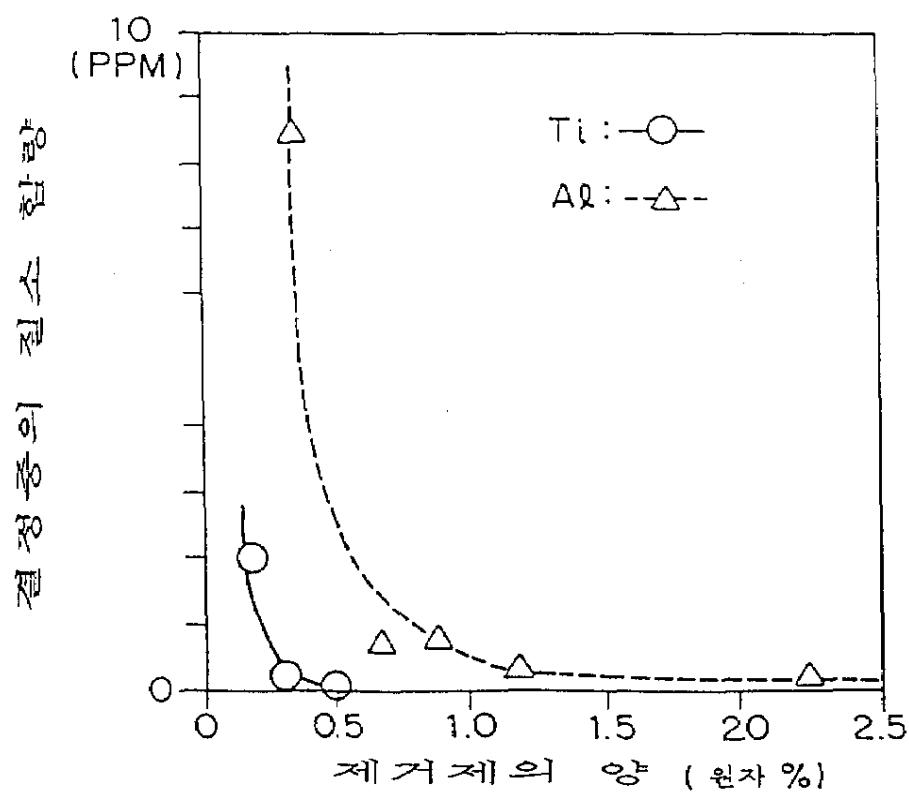
제14항에 있어서, 다이아몬드가 초고압 및 고온에서 합성되며, 합성 후에 온도 및 압력이 상온 및 상압으로 저하되고, 감압이 온도 300 내지 1,000°C에서 완료되는 방법.

도면

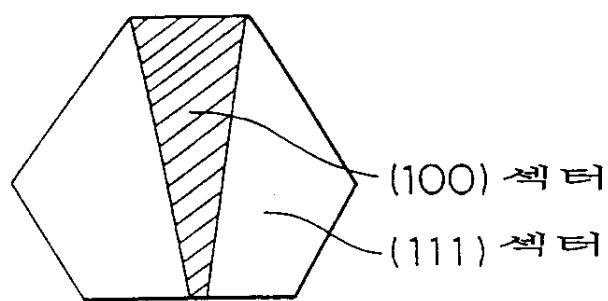
도면1



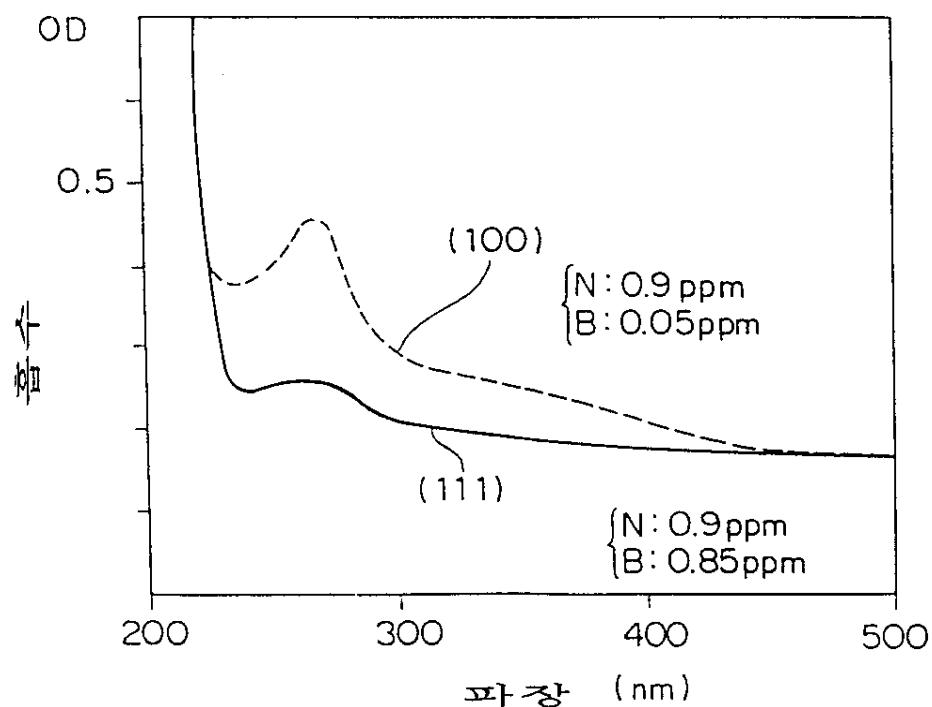
도면2



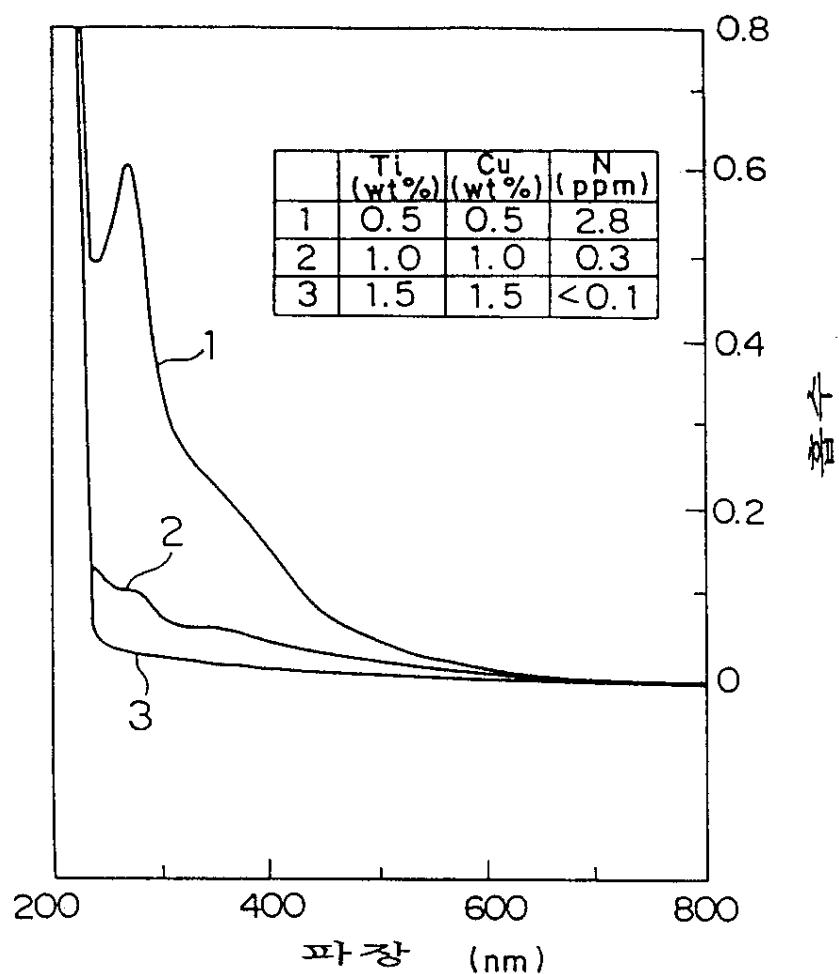
도면3



도면4



도면5



도면6

