



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 565**

51 Int. Cl.:
C30B 25/02 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01)
C30B 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03797475 .5**
86 Fecha de presentación : **19.09.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1543181**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

54 Título: **Diamante monocristalino.**

30 Prioridad: **20.09.2002 GB 0221949**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **Element Six Limited**
Isle of Man Freeport, Ballasalla
Isle of Man IM99 6AQ, GB

72 Inventor/es: **Scarsbrook, Geoffrey Alan;**
Martineau, Philip Maurice y
Twitchen, Daniel James

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 287 565 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Diamante monocristalino.

5 **Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere a un diamante monocristalino.

10 Los diamantes ofrecen una gama de propiedades únicas, que incluyen la transmisión óptica, la conductividad térmica, rigidez, resistencia al uso y sus propiedades electrónicas. Mientras que muchas de las propiedades mecánicas del diamante se pueden apreciar en más de un tipo de diamante, otras propiedades son muy sensibles al tipo de diamante utilizado. Por ejemplo, el diamante monocristalino CVD es importante para obtener las mejores propiedades electrónicas, superando a menudo al diamante policristalino CVD, al diamante HPHT y al diamante natural.

15 En muchas aplicaciones del diamante, una limitación sustancial son las dimensiones laterales limitadas de los diamantes disponibles. Las capas del diamante CVD policristalino han eliminado este problema sustancialmente para aplicaciones en las que la estructura policristalina es adecuada para la aplicación, pero en muchas aplicaciones el diamante policristalino es inadecuado.

20 Mientras que el diamante natural y el HPHT pueden no ser adecuados para algunas aplicaciones, ellos se usan como sustratos sobre los que se crece el diamante CVD. Aunque los sustratos pueden tener diversas orientaciones cristalográficas, la orientación del sustrato más importante y más adecuada que se puede producir para el crecimiento de un diamante CVD de alta calidad es generalmente (001). En esta descripción, los índices de Miller {hkl}, que definen un plano basado en los ejes x, y, z, se escribirán asumiendo que la dirección z es aquella normal a la superficie del sustrato y paralela a la dirección de crecimiento. Los ejes x e y están entonces en el plano del sustrato, y son generalmente equivalentes por simetría, pero distintos de z debido a la dirección de crecimiento.

25 El diamante monocristalino natural de tamaño grande es extremadamente raro y caro, y no se han descrito placas de sustrato de diamante natural grandes adecuadas para el crecimiento del diamante CVD, debido a que el riesgo económico asociado con su fabricación y su uso es muy elevado. El diamante natural a menudo está deformado y defectuoso, particularmente cuando está en placas de sustrato grandes, y esto provoca maclas y otros problemas en el crecimiento CVD o fracturas durante la síntesis. Además, las dislocaciones que son predominantes en el diamante natural, se replican en la capa CVD, degradando también las propiedades electrónicas.

30 El diamante sintético HPHT es también limitado en tamaño, y generalmente es de peor calidad en piedras de mayor tamaño, siendo las inclusiones un gran problema. Las placas mayores fabricadas a partir de diamantes sintéticos, presentan generalmente pérdida de esquinas de forma que las facetas de los extremos distintas de {100} (tales como {110}) están presentes o están incluidas o deformadas. Durante la síntesis se forman facetas adicionales, tales como las descritas en {111} que yacen entre la cara superior (001) y las facetas laterales {110} (ver Figura 1 de las figuras acompañantes). En los últimos años se ha realizado un esfuerzo significativo dirigido a la síntesis de diamante HPHT de alta calidad para aplicaciones tales como monocromadores, y se han descrito algunos progresos, pero el tamaño de las placas HPHT adecuado para sustratos permanece limitado.

35 En particular, se sabe que las caras {111} forman generalmente maclas durante la síntesis CVD de capas gruesas, limitando el área de crecimiento monocristalino perfecto y a menudo conduciendo a la degradación o incluso a la fractura durante la síntesis, exacerbada adicionalmente por tensiones térmicas que resultan de la temperatura de crecimiento. La formación de maclas sobre {111} interfiere particularmente con el incremento de tamaño de una placa mayor que se puede fabricar con un cara principal (001) y delimitada por caras laterales {100}.

40 Los sustratos disponibles rutinariamente (001) están en el intervalo de hasta aproximadamente 7 mm cuadrados, cuando están delimitados por extremos {100}, y de hasta aproximadamente 8,5 mm a través de la cara principal, cuando están delimitados por los extremos {100} y {110}.

45 La síntesis homoepitaxial CVD de diamante requiere que CVD crezca epitaxialmente sobre una placa de diamante existente y está bien descrita en la literatura. Esta síntesis está, por supuesto, limitada todavía por la disponibilidad de placas de diamante existentes. Con el fin de alcanzar áreas mayores, el enfoque ha sido crecer también lateralmente, incrementando el área global de placa sobrecrecida. Este método se describe en el documento EP 0 879 904.

50 Un crecimiento alternativo al homoepitaxial es el crecimiento heteroepitaxial, en el que un sustrato, que es no diamante, se crece con una relación epitaxial. En todos los casos descritos, sin embargo, el producto de este proceso es bastante diferente del crecimiento homoepitaxial, con límites de ángulo bajo entre los dominios altamente orientados pero no exactamente orientados. Estos límites degradan severamente las propiedades del diamante.

55 El crecimiento de diamante homoepitaxial para aumentar el área de la placa CVD presenta muchas dificultades.

60 Si fuera posible alcanzar un crecimiento homoepitaxial ideal sobre una placa de diamante, el crecimiento que se alcanzaría sería, sustancialmente, el que se ilustra en las Figuras 1 y 2 de las figuras acompañantes. La morfología del crecimiento ilustrada asume que no hay crecimiento policristalino del diamante que compita. Sin embargo, en la

ES 2 287 565 T3

realidad, existe generalmente competición del crecimiento policristalino, que crece desde la superficie en la que está montada la placa sustrato del diamante. Esto se ilustra en la Figura 3 de las figuras acompañantes.

En referencia a la Figura 3, se proporciona una placa de sustrato de diamante 10 montada sobre una superficie 12. Los materiales ejemplares para la superficie 12 incluyen molibdeno, tungsteno, silicón y carburo de silicio. Durante el crecimiento del diamante CVD, el crecimiento del diamante monocristalino ocurrirá sobre la (001) cara 14 y sobre las superficies laterales, dos de las cuales 16 se muestran. Las superficies de las caras 16 son superficies {010}. También, ocurrirá crecimiento sobre, y se extenderá hacia afuera, de las esquinas y de los vértices 18 de la placa. Todo este crecimiento será crecimiento monocristalino homoepitaxial. El crecimiento sobre cada una de las caras presentes en el sustrato, y sobre cualquier otra nueva superficie generada durante el crecimiento, constituye un sector de crecimiento. Por ejemplo, en la Figura 3 el diamante en crecimiento 24 surge desde el plano {101} y así es el sector de crecimiento {101}.

Competiendo con el crecimiento monocristalino homoepitaxial, tendrá lugar el crecimiento policristalino del diamante 20 sobre la superficie 12. Dependiendo del grosor de la capa de diamante monocristalino producida sobre la superficie 14, el crecimiento policristalino del diamante 20 puede encontrarse con el crecimiento monocristalino homoepitaxial del diamante a lo largo de la línea 22, como se ilustra en la Figura 3.

Basándose en la Figura 2, se esperaría que el crecimiento puramente lateral sobre las caras laterales de sustrato, se pudiera utilizar para fabricar un sustrato mayor, que incluya al material del sustrato original. Sin embargo, como está claro en la Figura 3, esa placa contendría realmente crecimiento policristalino competidor. Una placa fabricada paralela al sustrato original, pero en posición más alta en la capa de crecimiento, contendría probablemente formación de maclas, especialmente a partir del material en el sector de crecimiento {111}.

Bajo condiciones de crecimiento en las que el diamante policristalino no compite con el diamante monocristalino, todavía queda el problema de que la calidad del crecimiento del monocristalino lateral es generalmente pobre, como resultado de la geometría diferente y de las condiciones del proceso presentes en los extremos del sustrato del diamante, exacerbadas por el procedimiento utilizado para suprimir el crecimiento policristalino.

Los defectos en el sustrato utilizado para el crecimiento del diamante CVD se replican en la capa de crecimiento sobre él. Claramente, ya que el proceso es homoepitaxial, las regiones tales como maclas se continúan en el nuevo crecimiento. Además, las estructuras tales como dislocaciones se continúan, debido a que por su naturaleza una línea de dislocación no se puede terminar por sí misma simplemente, y la probabilidad de que dos dislocaciones opuestas se contrarresten es muy pequeña. Cada vez que se inicia un proceso de crecimiento, se forman dislocaciones adicionales, principalmente en heterogeneidades sobre la superficie, que pueden ser puntos de ataque, partículas de polvo, límites del sector de crecimiento y similares. Las dislocaciones son así un problema particularmente importante en los sustratos de diamante monocristalinos CVD, y en series de crecimiento, en las que el crecimiento de un proceso se utiliza como sustrato para el próximo, la densidad de las dislocaciones tiende a incrementar sustancialmente.

40 **Resumen de la invención**

Según la presente invención, un procedimiento de producción de una placa de diamante monocristalino, como se establece en la reivindicación 1, incluye las etapas de proporcionar un sustrato de diamante que tiene una superficie, crecer el diamante homoepitaxialmente sobre una superficie del sustrato mediante deposición química de vapor (CVD) y separar el diamante crecido por CVD homoepitaxial y el sustrato transversal, típicamente normal (esto es, a o cerca de 90°), a la superficie de sustrato sobre la que ha tenido lugar el crecimiento del diamante para producir una placa de diamante CVD monocristalino, que tiene caras principales que son transversas a la superficie del sustrato.

El diamante CVD homoepitaxial crecido sobre la superficie del sustrato tiene lugar preferentemente por el procedimiento descrito en el documento WO 01/96634. Utilizando este procedimiento, en particular, es posible crecer diamantes monocristalinos gruesos, de alta pureza, sobre un sustrato. Se puede alcanzar un grosor de crecimiento del diamante CVD homoepitaxial mayor de 10 mm, preferentemente mayor de 12 mm, y más preferentemente mayor de 15 mm. Así, es posible, mediante el procedimiento de la invención, producir placas de diamante CVD monocristalino que tienen al menos una dimensión lineal que excede 10 mm, preferentemente que excede 12 mm y más preferentemente que excede 15 mm. Por "dimensión lineal" se entiende cualquier medida lineal tomada entre dos puntos sobre o adyacentes a las superficies principales. Por ejemplo, tal dimensión lineal puede ser la longitud de un extremo del sustrato, una medida de un extremo, o un punto sobre el extremo, hasta otro extremo, u otro punto sobre el extremo, un eje u otra medida similar.

En particular, es posible por el procedimiento de la invención producir placas de diamante monocristalino rectangular (001) que están limitadas por superficies o caras laterales {100} que tienen al menos una dimensión lineal, tal como una dimensión lineal del extremo $\langle 100 \rangle$, que excede 10 mm, preferentemente que excede 12 mm y más preferentemente que excede 15 mm.

La placa de diamante monocristalino CVD producida por el procedimiento puede usarse posteriormente como sustrato en el procedimiento de la invención. Se puede crecer homoepitaxialmente un diamante monocristalino CVD grueso sobre una superficie principal de la placa.

ES 2 287 565 T3

La invención proporciona, según otro aspecto, como se establece en la reivindicación 11, una placa de diamante monocristalino CVD que tiene superficies principales en lados opuestos de la misma, limitados por superficies laterales {100}, esto es, una placa en la que las superficies principales son caras {001}, teniendo cada superficie principal al menos una dimensión lineal que excede 10 mm. En una forma de la invención, la placa tiene forma rectangular, cuadrada, de paralelogramo o similar, teniendo al menos una de las superficies laterales de la misma, y preferentemente ambas superficies laterales, una dimensión que excede 10mm, preferentemente que excede 12 mm y más preferentemente que excede 15 mm. Es más preferible que estas superficies laterales sean superficies o caras {100}, de forma que la dimensión (o dimensiones) del extremo de la placa que excede de 10 mm esté en la dirección $\langle 100 \rangle$. Además, el procedimiento de la invención proporciona una placa o pieza de diamante de tamaño mayor a partir de la que se puede fabricar esta placa limitada por las superficies laterales {100} y por las superficies principales {001}.

En el crecimiento homoepitaxial del diamante que ocurre sobre la superficie del sustrato de diamante, cualquier dislocación o defecto en esa superficie, o que surja en la interfase con el sustrato, o de los extremos del sustrato, generalmente se propaga verticalmente en el diamante crecido. Así, si la separación tiene lugar sustancialmente normal a la superficie sobre la que ha tenido lugar el crecimiento del diamante, entonces la superficie separada no tendrá sustancialmente dislocaciones en el material que corta a la superficie, pues ellas correrán generalmente paralelas a la superficie. Así, se puede alcanzar una reducción en la densidad de dislocación en el volumen del material por repetición del procedimiento utilizando esta nueva placa como sustrato, y que resulta en una reducción adicional en la densidad de las dislocaciones que cortan a la superficie principal de cualquier placa cortada normal a este sustrato. Además, existen aplicaciones que se benefician de placas, como aquellas establecidas en la reivindicación 27, en las que las dislocaciones que están presentes corren generalmente paralelas a las caras principales más que, generalmente normales a ellas.

Generalmente, el crecimiento CVD de calidad más alta es el que está contenido en el sector de crecimiento vertical (001). Además, debido a que los extremos del sustrato pueden formar dislocaciones y éstas surgen generalmente verticalmente hacia arriba, entonces el volumen de calidad más alta del crecimiento CVD es el que está limitado por los planos verticales que se elevan desde los extremos del sustrato. El procedimiento de esta invención capacita la fabricación de una o más nuevas placas de área grande enteramente en este volumen, minimizando así los defectos en la placa, y maximizando la calidad del cristal.

Combinando las distintas características de esta invención, es posible producir diamantes con una densidad de dislocación más baja que el material sustrato de partida, con el límite más bajo de densidad de dislocación determinado únicamente por el número de veces que se repite el procedimiento. En particular, la placa de área grande de la invención, como se establece en la reivindicación 21, y de cualquier capa sintetizada posteriormente sobre ella, puede tener una densidad de dislocación, cortando típicamente una superficie normal a la dirección de crecimiento (esta superficie muestra generalmente la densidad de dislocación más alta en el diamante CVD), que es menor de $50/\text{mm}^2$, y preferentemente menor de $20/\text{mm}^2$, y más preferentemente menor de $10/\text{mm}^2$ e incluso más preferentemente menor de $5/\text{mm}^2$. La densidad de defectos se evalúa más fácilmente mediante evaluación óptica tras utilizar un ataque por plasma o químico optimizado para revelar los defectos (referido como un revelado por ataque por plasma) utilizando por ejemplo un ataque por plasma breve del tipo descrito en el documento WO 01/96634. Además, para las aplicaciones en las que la densidad de dislocación que corta la cara principal de la placa es la preocupación principal, entonces una placa fabricada mediante el procedimiento de esta invención puede presentar una densidad de dislocación sobre su cara principal que es menor de $50/\text{mm}^2$, y preferentemente menor de $20/\text{mm}^2$, y más preferentemente menor de $10/\text{mm}^2$ e incluso más preferentemente menor de $5/\text{mm}^2$.

Cuando el sustrato es un sustrato natural o sintético HPHT, no es generalmente ventajoso, para la placa que corta en la normal, incluir el material de sustrato original, aunque esto se puede realizar. Puede ser ventajoso incluir el material del sustrato en esta placa cuando el sustrato es, el mismo, una placa de diamante CVD, que puede a su vez haber sido preparada por este procedimiento.

Breve descripción de las figuras

Figura 1 es una vista esquemática en perspectiva de una placa de diamante en la que ha tenido lugar un crecimiento de diamante homoepitaxial ideal;

Figura 2 es una sección a lo largo de la línea 2-2 de la Figura 1;

Figura 3 es una sección a través de una placa de diamante que ilustra el crecimiento de un diamante monocristalino y el crecimiento de un diamante policristalino;

Figura 4 es una sección a través de una placa de diamante en la que ha tenido lugar crecimiento homoepitaxial de diamante según una forma de realización de la invención;

Figura 5 es un esquema de una placa de diamante que muestra el ángulo α de la dirección de la dislocación respecto a las superficies principales de la placa de diamante; y

Figura 6 es un esquema de una placa de diamante que muestra el ángulo β de la dirección de la dislocación respecto a la normal de las superficies principales de la placa.

Descripción de una forma de realización

Se describirá ahora una forma de realización de la invención con referencia a las figuras acompañantes. Respecto a la Figura 4, se proporciona una placa de diamante 30. La placa de diamante 30 es una placa de diamante monocristalino. La cara superior 32 es la cara (001) y las caras laterales 34 son las caras {010}. La superficie 32 está sustancialmente libre de defectos en la superficie, más particularmente libre de defectos en el cristal, como se describe en el documento WO 01/96634.

Siguiendo el procedimiento descrito en el documento WO 01/96634, el crecimiento del diamante 36 tiene lugar sobre el sustrato de diamante 30. Este crecimiento del diamante ocurre verticalmente a la superficie superior 32, hacia afuera de las esquinas 38 del sustrato 30 y hacia afuera de las superficies laterales 34. Este crecimiento del diamante será generalmente homoepitaxial, monocristalino y de alta calidad, aunque pueden haber dislocaciones y formación de maclas sobre {111} como se describió anteriormente.

Inevitablemente, ocurrirá algo de crecimiento policristalino del diamante sobre la superficie en la que se coloca el sustrato. Este crecimiento policristalino del diamante puede, dependiendo del grosor de la región de crecimiento del diamante 36, encontrar la superficie inferior 40 de esta región.

Una vez que ha tenido lugar el crecimiento del diamante 36 del grosor deseado, la región de crecimiento del diamante 36 y el sustrato 30 se separan, de forma normal (a aproximadamente 90°) a la superficie 32, como se ilustra en las líneas discontinuas 44. Esto produce una placa 46 de diamante monocristalino de alta calidad. La interfase entre el sustrato original y el diamante crecido será, para propósitos prácticos, indistinguible del resto de la muestra. El material sustrato original puede formar parte de la placa 46 o se puede eliminar de ella. Se puede producir más de una placa, siendo cada placa paralela a la siguiente y normal al sustrato.

Utilizando el procedimiento del documento WO 01/96634, es posible producir una región de crecimiento de diamante 36 que excede 10 mm en profundidad. Así, la placa de diamante 46 que se produce tendrá superficies laterales 48 que exceden 10 mm en longitud.

La placa 46 se puede utilizar como sustrato para el procedimiento de la invención. Así, si la placa 46 tiene superficies laterales 48 mayores de 10 mm de longitud y se produce un crecimiento del diamante que excede de 10 mm de grosor sobre la superficie principal 50 de la placa, es posible producir una placa de forma cuadrada, rectangular o similar, que tiene sus cuatro superficies laterales que exceden de 10 mm de longitud.

En la Figura 4 se muestra que la separación tiene lugar de forma perpendicular a la superficie 32. La separación puede tener lugar a ángulos distintos de perpendicular a la superficie 32, que excluye las placas que son paralelas al sustrato. Las placas producidas a ángulos distintos de normal al sustrato, en el que el sustrato tiene una cara principal (001), tendrán caras principales distintas de {100}, tal como la {110}, {113}, {111} o planos de orden más alto.

Además, es posible separar a lo largo de los planos que están formando ángulos rectos respecto de los planos de separación 44 de la Figura 4, que formarán también una placa con una cara principal {100}, o a cualquier otro ángulo respecto de los planos de separación 44, que formarán placas con caras principales del tipo {hk0}. Para conseguir placas de diamante monocristalino, puede ser necesario algún corte de crecimiento policristalino o defectivo en los extremos.

Los expertos en la técnica reconocerán que el procedimiento general no necesita restringirse a sustratos con una cara principal (001), sino que podría aplicarse igualmente a otros sustratos con, por ejemplo caras principales {110}, {113}, o incluso {111}, pero que en general el procedimiento preferido es utilizar un sustrato con una cara principal (001), debido a que se pueden crecer más fácilmente diamantes de crecimiento CVD de calidad más alta sobre esta cara y a que la disposición de las facetas formadas sobre el crecimiento CVD sobre esta cara es generalmente más apropiada para la producción de placas grandes cortadas a partir del material en crecimiento.

Por esta razón, la dimensión clave en una placa de sustrato con una cara principal (001) es la placa rectangular más larga que se puede fabricar limitada únicamente por las caras laterales {100}. El crecimiento sobre esta placa puede producir con relativa facilidad la placa limitada por superficies laterales {110} o por caras que están rotadas 45°, como se muestra en la Figura 1, ya que esto hace limitado o sin uso el material del sector de crecimiento {111}. Esta nueva placa, limitada por las caras laterales {110} tiene un área que es, al menos, el doble de la de la placa limitada {100}, pero la placa original limitada {100} continua siendo generalmente la placa limitada mayor {100} inscrita {100} que se puede fabricar a partir de ella. Por esta razón, la referencia al tamaño de la placa de diamante monocristalino con una cara principal (001) en esta descripción, a menudo se refiere explícitamente al tamaño de la placa rectangular inscrita de mayor área limitada por extremos {100}, si la placa no tiene ya extremos {100}.

La aplicación del procedimiento de esta invención permite la fabricación de productos que no eran posibles previamente. Por ejemplo, ventanas de área grande, en las que por razones de apertura neta, soporte, integridad mecánica, integridad a vacío, etc., no era suficiente con un ensamblaje de ventanas de menor tamaño, y ahora es posible. Son también posibles dispositivos de alto voltaje, en los que un área grande impide la formación de un arco alrededor del

ES 2 287 565 T3

área activa del dispositivo. La baja densidad de dislocación del material de la invención permite además aplicaciones tales como dispositivos electrónicos en los que las dislocaciones actúan como trampas de portadores de carga o corto circuitos eléctricos.

5 La dirección de crecimiento de la capa de diamante CVD se puede determinar generalmente a partir de las estructuras de dislocación en ellas. Existe una gama de configuraciones que pueden estar presentes.

- 1) El caso más simple es cuando todas las dislocaciones crecen en su mayoría paralelas y en la dirección del crecimiento, haciendo la dirección del crecimiento claramente evidente.
- 10 2) Otro caso común es cuando las dislocaciones se abren lentamente cerca de la dirección de crecimiento, mostrando usualmente alguna forma de simetría cerca de la dirección de crecimiento y a un ángulo típicamente menor de 20°, y más típicamente menor de 15°, e incluso más típicamente menos de 10°, y el más típico menos de 5° respecto a este eje. De nuevo a partir de una pequeña área de la capa de diamante CVD, se puede determinar fácilmente la dirección del crecimiento a partir de las dislocaciones.
- 15 3) En ocasiones, la cara de crecimiento no está en ángulos rectos respecto de la dirección de crecimiento local, sino formando un pequeño ángulo lejos de ésta. Bajo estas circunstancias, las dislocaciones pueden estar sesgadas hacia la dirección normal a la superficie del sustrato de la zona de crecimiento en la que ellas se encuentran. Particularmente cerca de los extremos, la dirección de crecimiento puede variar sustancialmente de resto de la capa, por ejemplo en los biseles del extremo {101} sobre un sustrato con una cara principal de crecimiento {001}. En estos dos casos, tomando el sustrato total, la dirección general de crecimiento es claramente evidente a partir de las estructuras de dislocación, pero igualmente evidente es que el material se forma a partir de más de un sector de crecimiento. En aplicaciones en las que las direcciones de las dislocaciones son importantes, es generalmente deseable utilizar material de un único sector de crecimiento.
- 20
- 25

Para los propósitos de esta descripción, la dirección de las dislocaciones es la dirección que un análisis de la distribución de dislocaciones sugeriría como la dirección de crecimiento de la capa en base a los modelos anteriores. Típica y preferiblemente, la dirección de las dislocaciones en un sector de crecimiento particular será entonces la dirección media de las dislocaciones utilizando un vector promedio, y con al menos el 70%, más típicamente el 80%, e incluso más típicamente el 90% de las dislocaciones situadas en una dirección que está en un ángulo de 20°, más preferentemente en 15°, incluso más preferentemente en 10° y todavía más preferentemente en 5° de la dirección media.

35 La dirección de las dislocaciones se puede determinar, por ejemplo, por topografía de rayos-X. Tales procedimientos no resuelven, necesariamente, las dislocaciones individuales, pero pueden resolver haces de dislocaciones, generalmente con una intensidad proporcional en parte al número de dislocaciones en el haz. Es posible entonces, promediar en un vector de forma simple o preferiblemente ponderando la intensidad a partir de las imágenes topográficas a través de secciones en el plano de la dirección de dislocación, con una imagen topográfica tomada normal a la dirección, que es distinta por que tiene un patrón de puntos en vez de líneas. Cuando se conoce la dirección de crecimiento original de una placa, entonces este es un punto de partida adecuado a partir del que se puede determinar la dirección de la dislocación.

45 Una vez que se ha determinado la dirección de la dislocación según el procedimiento anterior, su orientación se puede clasificar respecto a las caras principales de una placa de diamante CVD monocristalino. Respecto a la Figura 5, una placa de diamante 60 tiene superficies principales opuestas 62 y 64. La dirección de las dislocaciones indicada generalmente por líneas 66, se considera que está orientada generalmente paralela a las caras principales 62, 64 de la placa de diamante 60 si la dirección de las dislocaciones 66 hace un ángulo α de menos de 30°, preferentemente menos de 20°, más preferentemente menos de 15°, incluso más preferentemente menos de 10°, y lo más preferente es que sea menor de 5° desde el plano 68,70 de al menos una de las caras principales 62, 64 de la placa 60. Esta orientación de dislocaciones se alcanza típicamente cuando la placa de diamante CVD monocristalino se separa de forma sustancialmente perpendicular al sustrato sobre el que tiene lugar el crecimiento, en particular cuando se separa del crecimiento CVD de calidad más alta contenido en el sector de crecimiento vertical (001).

55 Las aplicaciones que se benefician de que la dirección de la dislocación esté generalmente paralela a las caras principales, incluyen las aplicaciones ópticas en las que el efecto, sobre la variación del índice de refracción observado a través de un haz de luz que pasa a través de la placa, es reducir sustancialmente la expansión, comparado con cuando la misma distribución de dislocación es sustancialmente normal a las superficies principales. Tales aplicaciones se benefician de ser capaces de producir placas cuyas dimensiones laterales exceden los 2 mm, más preferentemente 3 mm, incluso más preferentemente 4 mm, incluso más preferible 5 mm e incluso más preferible 7 mm, como es ahora posible mediante el procedimiento de esta invención.

65 Aplicaciones adicionales que se benefician por seleccionar que la dirección de las dislocaciones sea paralela a las caras principales de la placa, son las aplicaciones que usan alto voltaje, en las que las dislocaciones pueden proporcionar un corto circuito en la dirección del voltaje aplicado.

ES 2 287 565 T3

Otra aplicación es la de ventanas de láser, en las que el efecto del haz de luz que viaja paralelo a las dislocaciones puede aumentar los campos eléctricos locales y resultar en fallo. Esto se puede controlar desviando la dirección de la dislocación de la dirección del haz de luz, o preferentemente estableciendo la dirección de la dislocación paralela a las caras principales de la ventana láser y así a ángulos rectos respecto del haz de luz láser que incide. Así el umbral máximo de daño por láser se puede alcanzar mediante la práctica del procedimiento de la invención.

Otra forma de clasificar la dirección de la dislocación es su orientación relativa a la normal a una cara principal de la placa. Respecto a la Figura 6, una placa de diamante 80 tiene superficies principales opuestas 82 y 84. Se considera que la dirección de la dislocación 86 está desviada de la normal 88 hacia, al menos, una de las caras principales 82, 84 de la placa, si el ángulo β entre la dirección de la dislocación 86, determinado mediante el procedimiento mencionado anteriormente, y la normal 88 excede un ángulo de 20° , más preferentemente excede 30° , incluso más preferentemente excede 40° y más preferentemente todavía excede 50° . Esta orientación de las dislocaciones se alcanza típicamente cuando una placa de diamante CVD monocristalino se separa a un ángulo respecto de la superficie del sustrato sobre el que tiene lugar el crecimiento. Alternativamente, puede ocurrir cuando la placa se separa de forma sustancialmente perpendicular al sustrato sobre el que el crecimiento ha tenido lugar, pero en una región en la que la cara misma del crecimiento no es paralela a la superficie de sustrato original, por ejemplo en un sector de crecimiento $\{101\}$ de una capa de crecimiento sobre un sustrato (001).

Se puede obtener un beneficio sustancial en ciertas aplicaciones asegurando que la dirección de la dislocación está meramente desviada de la normal hacia, al menos, una de las caras principales de la placa. Tales requerimientos se encuentran en la aplicación de diamantes a etalones.

Esta invención se entenderá adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Dos sustratos de diamante sintético $\{001\}$ se prepararon para crecimiento de diamante CVD según el procedimiento descrito en el documento WO 01/96633. Posteriormente, se creció una capa sobre estos sustratos de diamante hasta un grosor de 6,7 mm. Se caracterizó la dirección de dislocación de las capas, y se encontró que $>90\%$ de las dislocaciones visibles por topografía de rayos X estaba en un ángulo de 20° respecto de la dirección de crecimiento, y $>80\%$ de las dislocaciones estaban en un ángulo de 10° respecto de la dirección de crecimiento.

Se cortó una placa de cada una de estas capas de forma que las caras principales de cada placa tenían dimensiones $>6 \times 5$ mm y la dirección de crecimiento estaba en el plano de las caras principales.

Posteriormente se utilizó una placa para una segunda etapa de crecimiento CVD de diamante, que se preparó según el procedimiento descrito en el documento WO 01/96633, produciéndose así una segunda capa que excedía en 4 mm el grosor y era adecuada para la preparación de una placa de 4×4 mm cortada para incluir la dirección de crecimiento en una cara principal. Posteriormente se caracterizó la densidad de dislocación de esta capa en la dirección de crecimiento, mediante la producción de una pequeña faceta y utilizando el procedimiento de revelado por ataque por plasma, que detectó que la densidad de dislocación era muy baja y en la región de $10/\text{mm}^2$. Esto hizo el material particularmente adecuado para su aplicación como etalones.

Ejemplo 2

Un parámetro clave en aplicaciones ópticas es la uniformidad y la dispersión en los valores de propiedades tales como la birrefringencia y el índice de refracción. Estas propiedades se afectan por los campos de tensión que rodean los haces de dislocación.

Dos sustratos de diamante sintético $\{001\}$ se prepararon para crecimiento de diamante CVD según el procedimiento descrito en el documento WO 01/96633. Se creció una capa sobre este diamante hasta un grosor de 4 mm. Se caracterizó la dirección de dislocación en las capas y se encontró que la media de la dirección de dislocación se situaba en un ángulo de 15° respecto a la dirección de crecimiento. Se cortaron dos placas de estas capas de forma que las caras principales de las placas tenían dimensiones $> 4 \times 4$ mm y la dirección de crecimiento estaba en el plano de las caras principales.

Estas capas se utilizaron posteriormente como sustratos en un segundo proceso de crecimiento. La topografía por rayos X mostró que el crecimiento resultante (hasta un grosor de 3,5 mm) tenía un contenido de dislocación muy bajo, y que las dislocaciones en este nuevo crecimiento eran perpendiculares a las de la capa CVD original, utilizada como sustrato. Después de este segundo crecimiento, las muestras se utilizaron en una aplicación óptica que requería una dispersión y birrefringencia muy bajas.

Ejemplo 3

Un sustrato de diamante sintético se preparó para crecimiento de diamante CVD según el procedimiento descrito en el documento WO 01/96633. Posteriormente, se creció una capa de este diamante hasta un grosor de 7,4 mm. Las condiciones de síntesis fueron tales que esta capa se dopó con boro hasta una concentración, medida en el sólido, de 7×10^{16} [B] átomos/cm³. Se caracterizó la dirección de la dislocación de la capa, encontrándose que la media de la

ES 2 287 565 T3

dirección de dislocación estaba en un ángulo de 25° respecto de la dirección de crecimiento. Se cortaron dos placas de esta capa de forma que las caras principales de las placas tenían dimensiones > 4 x 4 mm y la dirección del crecimiento estaba en el plano de las caras principales.

- 5 Estas placas, debido a la baja densidad de las dislocaciones que cortaban a las superficies principales, en combinación con el dopaje con boro, tenían un uso particular como sustratos para dispositivos electrónicos tales como un transistor diamante metal semiconductor con efecto de campo (MESFET).

Ejemplo 4

- 10 Un sustrato sintético de 6 x 6 mm lb se preparó utilizando el procedimiento descrito en el documento WO 01/96633. Posteriormente, se creció este sustrato en etapas, añadiendo típicamente aproximadamente 3 mm de crecimiento en cada etapa. Al final de cada etapa, se retuvo la capa en la capa de diamante policristalino que había crecido alrededor de ella, recortándose esta capa policristalina hasta un disco de aproximadamente 25 mm de diámetro mediante un
15 recorte por láser y posteriormente este disco se montó en un disco encajado de tungsteno o de otro metal de forma que el punto en el que el monocristal se exponía por encima de la capa de diamante policristalino fue aproximadamente al nivel (hasta en 0,3 mm) de la superficie superior del disco tungsteno.

- 20 Utilizando la técnica anterior fue posible crecer capas con un grosor final en el intervalo de 10-18 mm, a partir de los cuales las placas con extremos {100} podían cortarse verticalmente. Las placas se produjeron con una primera dimensión <100> en el plano de la placa de 10-16 mm, y una segunda dimensión ortogonal de 3-8 mm.

- 25 Posteriormente, estas placas se prepararon como sustratos y se utilizaron para una segunda etapa de crecimiento, de nuevo utilizando la técnica anterior, para producir placas que eran de 10-18 mm de grosor. A partir de estas placas fue posible cortar placas verticales que eran mayores de 10-18 mm en la segunda dimensión <100> en la cara principal y que retenían la primera dimensión <100> en el intervalo de 10-18 mm. Por ejemplo, se produjeron placas que eran mayores de 15 mm x 12 mm, midiéndose las dimensiones en las direcciones ortogonales <100>.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de una placa de diamante monocristalino, que incluye las etapas de proporcionar un sustrato de diamante, crecer el diamante homoepitaxialmente sobre una superficie del sustrato mediante deposición química de vapor (CVD) y separar el diamante crecido por CVD homoepitaxial transverso a la superficie del sustrato sobre la que ha tenido lugar el crecimiento del diamante para producir una placa de diamante CVD monocristalino que tiene caras principales que son transversas a la superficie del sustrato.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diamante crecido por CVD epitaxial se separa normal a la superficie del sustrato.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que en la etapa de separación del diamante crecido por CVD homoepitaxial se separa también el sustrato.
- 15 4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grosor del crecimiento del diamante crecido por CVD homoepitaxial es mayor de aproximadamente 10 mm.
- 20 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el grosor del crecimiento del diamante crecido por CVD homoepitaxial es mayor de aproximadamente 12 mm.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el grosor del crecimiento del diamante crecido por CVD homoepitaxial es mayor de aproximadamente 15 mm.
- 25 7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que la placa de diamante CVD monocristalino tiene, al menos, una dimensión lineal que excede 10 mm.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de diamante es una placa de diamante CVD monocristalino producida mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se elimina cualquier sustrato original que queda en la placa de diamante CVD monocristalino.
- 35 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la placa de diamante CVD monocristalino tiene una forma rectangular, cuadrada, en paralelogramo o similar.
- 40 11. Una placa de diamante CVD monocristalino (001) que tiene superficies principales sobre caras opuestas de la misma, limitadas por superficies laterales {100}, teniendo cada superficie principal, al menos, una dimensión lineal que excede 10 mm.
12. Una placa de diamante según la reivindicación 11, en la que, al menos, una dimensión lineal excede 12 mm.
13. Una placa de diamante según la reivindicación 12, en la que, al menos, una dimensión lineal excede 15 mm.
- 45 14. Una placa de diamante según la reivindicación 11, que tiene una primera y una segunda dimensión lineal que excede 10 mm.
- 50 15. Una placa de diamante según la reivindicación 14, en la que tiene la primera y/o la segunda dimensión lineal excede 12 mm.
16. Una placa de diamante según la reivindicación 15, en la que la primera y/o la segunda dimensión lineal excede 15 mm.
- 55 17. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, que es una placa de diamante monocristalino rectangular (001) limitada por la superficies laterales {100}, en la que, al menos, una dimensión lineal es un eje, una dimensión lateral o dimensión lateral del extremo.
18. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en la que, al menos, una dimensión lineal es un extremo <100> formado por la intersección de una superficie lateral {100} con la superficie principal.
- 60 19. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en la que la primera y la segunda dimensiones lineales son extremos ortogonales <100> formados por la intersección de las superficies laterales respectivas {100} con la superficie principal.
- 65 20. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, que tiene una forma rectangular, cuadrada, en paralelogramo o similar.

ES 2 287 565 T3

21. Una placa de diamante CVD monocristalino, que tiene superficies principales sobre lados opuestos de la misma, y que tiene dislocaciones que cortan a las superficies principales, en las que la densidad de las dislocaciones que cortan a las superficies principales no excede $50/\text{mm}^2$.
- 5 22. Una placa de diamante según la reivindicación 21, en la que la densidad de las dislocaciones que cortan a las superficies principales no excede $20/\text{mm}^2$.
23. Una placa de diamante según la reivindicación 22, en la que la densidad de las dislocaciones que cortan a las superficies principales no excede $10/\text{mm}^2$.
- 10 24. Una placa de diamante según la reivindicación 23, en la que la densidad de las dislocaciones que cortan a las superficies principales no excede $5/\text{mm}^2$.
25. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en las que la densidad de las dislocaciones que cortan cualquier otro plano en la placa de diamante no excede el límite de densidad respectiva de las dislocaciones que cortan a las superficies mayores.
- 15 26. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, en la que, al menos, una dimensión lineal excede 10 mm.
- 20 27. Una placa de diamante CVD monocristalino, que tiene superficies principales sobre lados opuestos de la misma, y que tiene dislocaciones producidas durante el crecimiento, en las que las dislocaciones están orientadas en una dirección generalmente paralela a, al menos, una de las superficies principales.
- 25 28. Una placa de diamante según la reivindicación 27, en la que la dirección de las dislocaciones está en un ángulo menor de 30° respecto de, al menos, una de las superficies principales.
29. Una placa de diamante según la reivindicación 28, en la que la dirección de las dislocaciones está en un ángulo menor de 20° respecto de, al menos, una de las superficies principales.
- 30 30. Una placa de diamante según la reivindicación 29, en la que la dirección de las dislocaciones está en un ángulo menor de 10° respecto de, al menos, una de las superficies principales.
- 35 31. Una placa de diamante según la reivindicación 30, en la que la dirección de las dislocaciones está en un ángulo menor de 5° respecto de, al menos, una de las superficies principales.
32. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31, en la que cada una de las superficies principales tiene una primera dimensión lineal, que corresponde en dirección a la dirección general de las dislocaciones, que excede 2 mm.
- 40 33. Una placa de diamante según la reivindicación 32, en la que la primera dimensión lineal excede 3 mm.
34. Una placa de diamante según la reivindicación 33, en la que la primera dimensión lineal excede 4 mm.
- 45 35. Una placa de diamante según la reivindicación 34, en la que la primera dimensión lineal excede 5 mm.
36. Una placa de diamante según la reivindicación 35, en la que la primera dimensión lineal excede 7 mm.
- 50 37. Una placa de diamante según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 36, en la que la segunda dimensión lineal de cada cara principal ortogonal a la primera dimensión lineal es igual a o mayor que la primera dimensión lineal.
- 55 38. Una placa de diamante CVD monocristalino, que tiene superficies principales sobre lados opuestos de la misma, y que tiene dislocaciones producidas durante el crecimiento, en las que la dirección media de la dislocación está orientada en una dirección que se desvía de la normal hacia, al menos, una de las superficies principales.
39. Una placa de diamante según la reivindicación 38, en la que la dirección media de dislocación se desvía de la normal hacia, al menos, una de las superficies principales mediante un ángulo que excede 20° .
- 60 40. Una placa de diamante según la reivindicación 39, en la que la dirección media de dislocación se desvía de la normal hacia, al menos, una de las superficies principales mediante un ángulo que excede 30° .
41. Una placa de diamante según la reivindicación 40, en la que la dirección media de dislocación se desvía de la normal hacia, al menos, una de las superficies principales mediante un ángulo que excede 40° .
- 65 42. Una placa de diamante según la reivindicación 41, en la que la dirección media de dislocación se desvía de la normal hacia, al menos, una de las superficies principales mediante un ángulo que excede 50° .

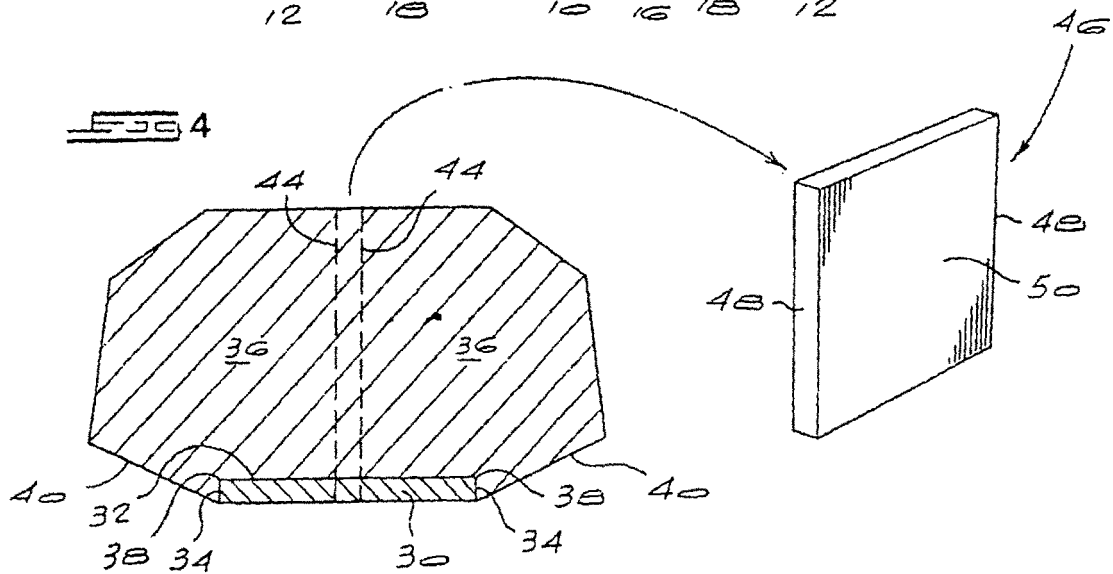
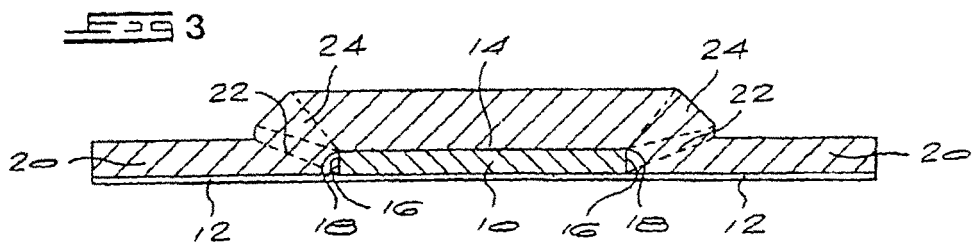
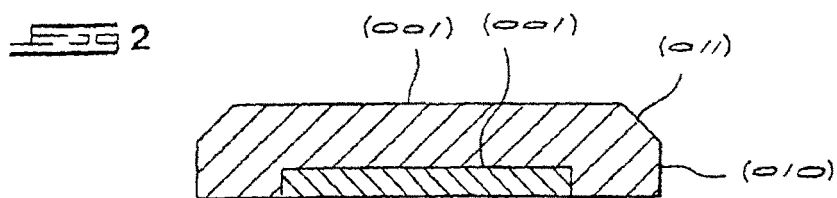
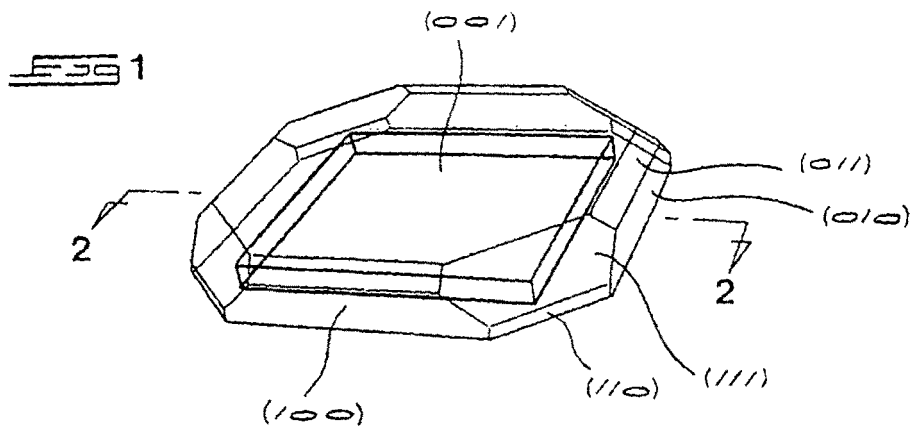


FIG 5

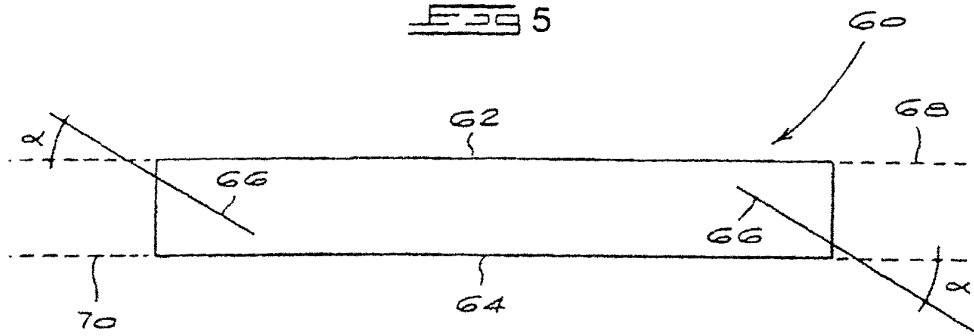


FIG 6

