I355371

公 告 本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 92125957

※ 申請日期： 92.9.19 ※IPC 分類： C01B31/06
C30B16/56

壹、發明名稱：（中文/英文）

有色鑽石/COLOURED DIAMOND

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

六元件有限公司/ELEMENT SIX LIMITED

代表人：（中文/英文）

賈格森 彼特 D./ JAGER, PIETER DE

住居所或營業所地址：（中文/英文）

曼島巴拉薩拉曼島自由港

Isle of Man Freeport, Ballasalla, IM99 6QA, Isle of Man

國 籍：（中文/英文）曼島/Isle of Man

參、發明人：（共 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 特衛程 丹尼爾 J./TWITCHEN, DANIEL JAMES
2. 馬汀奈 菲利普 M./MARTINEAU, PHILIP MAURICE
3. 史卡斯布魯克 傑佛瑞 A./SCARSBROOK, GEOFFREY ALAN

住居所地址：（中文/英文）

1. 英國柏克郡・陽光谷・公園道 10 號

   10 Park Drive, Sunningdale, SL5 0BD, Berkshire, United Kingdom

2. 英國柏克郡・小青燈芯・可洛奈遜路・小燈芯末端

   Littlewick End, Coronation Road, Littlewick Green, SL6 3RA, Berkshire, United Kingdom

3. 英國柏克郡・艾斯考特・陽光丘・凱文迪許牧場 40 號

   40 Cavendish Mead, Sunninghill, Ascot, SL5 9TD, Berkshire, United Kingdom

國　籍：(中文/英文)

英國/United Kingdom

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：　年　月　日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1. 英國; 2002/09/06; 0220772.8

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數　順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

國　籍：(中文/英文)

英國/United Kingdom

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：　年　月　日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1. 英國; 2002/09/06; 0220772.8

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數　順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關一種製造有色鑽石之方法，特別係有關例如適合用於裝飾目的之有色單晶化學氣相沉積(後文稱作CVD)鑽石。

【先前技術】

發明背景

真正鑽石具有間接帶隙5.5 eV，且於光譜之可見光部分為透明。導入具有該帶隙範圍內相關能階的缺陷或色彩中心(後文將稱作為色彩中心)，造成鑽石具有獨特顏色，該顏色係依據色彩中心之類型及濃度決定。此種色彩係來自於吸光或發光或二者的組合。存在於合成鑽石之常見色彩中心範例為氮，氮以中性電荷態位於可取代晶格位置時，氮具有比傳導頻帶低約1.7 eV之相關能階，結果導致吸光，讓鑽石獲得特徵黃褐色。

眾所周知鑽石之生長後處理例如以充分激發之粒子或輻射(電子、中子、珈瑪射線)照射，可產生晶格缺陷(裂縫及空白)，隨後進行適當退火，導致形成色彩中心(例如氮-空白[N-V]色彩中心)讓鑽石具有所需色彩(例如參考EP 0 615 954 A1、EP 0 326 856 A1及其中引用之參考文獻)。色彩中心之其它特性以及人工製造細節由John Walker討論於物理進展報告第42期1979年。此等報告中摘述形成色彩中心之人工製造方法包含下列步驟，藉電子束照射於晶體形

成晶格缺陷，以及若有所需進行退火來讓該晶格缺陷組合晶體所夾帶的氮原子。但由於競爭性缺陷的形成以及由於其生長扇區域與鑽石中之缺陷(例如氮)濃度有強力相依性，因此製造的色彩及均勻度有限。

利用生長後色彩中心形成方法著色的鑽石顏色為生長後處理前粗鑽之色彩，組合於生長後處理期間修改或產生的一或多個色彩中心對色彩的影響。為了獲得預定裝飾值，如此達成高透明度與預定色彩的組合，尋常實務係使用最初為無色或淺黃的鑽石。因此此種方法不易應用於褐色單晶CVD鑽石。

EP 671482、US 5,672,395及US 5,451,430說明使用HPHT處理來密化鑽石而讓多晶CVD鑽石更為透明之方法。

也已知褐色天然鑽之色彩可經由於高壓及高溫退火改變。例如天然IIa型鑽經由於穩定壓力下於極高溫退火可變成無色；或天然IIa型鑽經由於穩定壓力下於相對低溫退火可轉成桃色。天然鑽之褐色相信係與塑性變形有關，但褐色的真正起因以及褐色如何藉退火修改仍然未明。

色彩有三種視覺屬性:色調、明亮度及飽和度。色調係讓色彩可被歸類為紅、綠、藍、黃、黑或白或介於毗鄰成對基本色調或三連色調中間之色調的色彩屬性。

白、灰及黑物件由淺至深之明亮度標度有差異。明亮度為以與中性無色標度類似程度定義的色彩屬性，明亮度係始於白，進行通過灰之較深色色階，而終於黑。

飽和度為由相等明亮度之無色色彩之差異度所定義的

色彩屬性。飽和度也係對應色彩強度之描述術語。鑽石業使用形容詞極強、強烈及鮮明來表示視覺評估的不同飽和度。於CIE L*a*b色彩系統，飽和度為悖離中性色軸的程度(定義為飽和度=$[(a^*)^2+(b^*)^2]$，參見後文)。明亮度為與飽和度分開覺察之視覺品質。

藉CVD沉積材料例如鑽石於基材上之方法今日已經明確確立，於專利案以及其它參考文獻中已經有詳細說明。當鑽石沉積於基材時，該方法通常涉及提供氣體混合物，該氣體混合物解離時可提供原子形式之氫或鹵素(例如F、Cl)，以及C或含碳基團及其它反應性物種如CH_x、CF_x其中x為1至4。此外，可存在有含氧來源，也可存在有氮來源及硼來源。氮可以多種形式被導入合成電漿；典型地由N_2、NH_3、空氣及N_2H_4。多種方法也存在有惰性氣體如氦、氖或氬。典型來源氣體混合物含有烴類C_xH_y(其中x及y各自為1至10)或鹵化碳類$C_xH_yHal_z$(其中x及z各自為1至10，以及y為0至10)，以及選擇性為以下一或多者：CO_x(其中x為0.5至2)、O_2、H_2、N_2、NH_3、B_2H_6及惰性氣體。各氣體可以其天然同位素比例存在，或相對同位素比可經人工控制；例如氫可呈氘或氚存在，碳可呈^{12}C或^{13}C存在。來源氣體混合物之解離可因能源而造成解離，該等能源例如為微波、RF(射頻)能、焰、基於熱長絲或基於噴射之技術；如此製造之反應性氣體物種允許沉積於基材上而形成鑽石。

CVD鑽石可於多種基材上生產。依據基材性質以及處理化學之細節而定，可製造多晶CVD鑽石或單晶CVD鑽石。

【發明內容】

發明概要

根據本發明，一種製造具有所需色彩之單晶CVD鑽石之方法包括下列步驟，提供有色(偶爾該色彩之本身即為所需色彩)之單晶CVD鑽石，以及於適合產生所需色彩之條件下加熱處理該鑽石。

用作為起始物料之單晶CVD鑽石為有色，加熱處理係於適合於鑽石中產生另一種所需色彩之經過控制的條件下進行。

經常可於一顆鑽石看到多種色彩。主色為於標準照明及觀視條件下，若觀察者被迫只最精確描述一種色彩，則觀察者將會挑選出該主色。具有指定主色之鑽石可具有下述色彩，該色彩係經由主色於三維色彩空間例如CIE L*a*b*色彩空間(容後詳述)邊界的其它色彩範圍所修改。例如於三維色彩空間，桃色區係與白、灰、褐、橙、紫及紅色區邊界交界。因此桃色鑽石原則上可顯示任一種色彩作為修飾色彩至不等程度，且適合描述為例如灰桃色、褐桃色或橙桃色。本發明及申請專利範圍，若述及個別色彩(例如褐色鑽、綠鑽)時，表示此個別色彩表示主色，且可存在有二次修改色彩。

通常鑽石被拋光，因此當以期望方式觀視時(面向上)之色彩係與由側面觀視時所見鑽石的特有色彩相當不同。部分原因在於鑽石小面被拋光因而當以期望方式觀視鑽石時光線進入觀察者眼球，鑽石內部之光徑長度因一次或多

次內部反射而大增。光徑長度增加對色標的影響可以後述方式被模式化。

用作為起始物料之單晶CVD鑽石之色彩典型為褐色。於適當加熱處理條件下，褐色可被轉成多種預定色彩之任一種，包括無色及接近無色，特別為特級色彩。「特級」一詞表示鑽石較為飽和色彩及較為滿意色彩之寶石交易分類。特別加熱處理可用來於鑽石產生特級綠色及特級桃色範圍。

單晶CVD鑽石可呈一層或呈一層中的一片形式，例如被切割成為寶石。本發明特別可應用於厚鑽石層，厚鑽石層之厚度大於1毫米，以及可應用於由此鑽石層製造的小片。此外CVD鑽石層較佳於其厚度方向具有均勻晶體品質，因此任何所需色彩不會於該層任何區域被低結晶品質相關缺陷所淬熄或隱藏。使用此種鑽石層或鑽石層小片來產生桃色及綠色範圍特別特級桃色及特級綠色範圍，該色彩範圍之性質無法由已知天然鑽石藉已知方法加熱處理、或已知HPHT合成材料藉已知方法處理預期色彩本質。特別厚度超過1毫米之單晶CVD鑽石層可用於製造產品例如寶石，其中三個正交維度皆超過1毫米。

發現於本發明條件下加熱處理或退火之單晶CVD鑽石，產生所需色彩範圍，該色彩範圍可以CIE L*a*b*色彩空間界定。特別發現單晶CVD鑽石於加熱處理後，對於由該鑽石製造的厚1毫米平行邊層而言，具有CIE Lab b*座標，該座標係位於下述範圍之一：

$0 \leq b^* \leq 8$

$0 \leq b^* \leq 4$

$0 \leq b^* \leq 2$

$0 \leq b^* \leq 1$

如前文說明，單晶CVD鑽石之加熱處理結果導致無色或接近無色鑽石。接近無色鑽石可以CIE L*a*b*色彩空間定義。特別此種經加熱處理之鑽石，對於由該鑽石製造之厚1毫米平行邊層，具有飽和度(C*)小於10或小於5或小於2。

加熱處理將依據所生長之CVD鑽石之本質以及欲於該CVD鑽石產生之所需色彩而改變。舉例言之，發現褐色單晶CVD鑽石厚層或由此鑽石層切下的小塊可於鑽石穩定壓力下，於1600℃至1700℃範圍之溫度經歷一段時間，典型為4小時時間，退火至所需桃色至綠色範圍。出乎意外地，此種鑽石厚層以及由此鑽石層切割之小塊之色彩也可於石墨穩定區之壓力，於惰性氣氛或穩定氣氛下，於1400℃至1600℃範圍之溫度藉加熱處理經歷一段時間，典型為4小時而改成桃色至綠色範圍之色彩。惰性氣氛之一實施例為氬氣(Ar)。

於本發明之一種形式，單晶CVD鑽石係使用一種方法製造，該方法係攙混氮氣於固體鑽石至0.05-50 ppm濃度。此範圍之下限較佳為0.1 ppm，更佳為0.2 ppm及又更佳為0.3 ppm。此範圍之上限較佳為30 ppm，更佳為20 ppm及又更佳為10 ppm。例如可使用電漿方法達成，電漿方法中氮

氣存在於氣相(最初係呈N_2、NH_3或若干其它含氮分子形式)。為了達成可再現性結果以及調整終產物，製成中之N須加以控制。於氣相之典型濃度(本說明書中全部氮氣相濃度係以N_2之當量表示，例如一個N_2分子相當於兩個NH_3分子)為0.5 ppm-500 ppm，更佳為1 ppm-100 ppm及又更佳為2 ppm-30 ppm，但熟諳技藝人士了解氮氣之攝取對製程條件如溫度、壓力及氣相組成等極為敏感，故本發明非僅囿限於此等極限。

可使用氮之不同同位素，例如^{14}N或^{15}N。不同同位素對生長化學以及最終結果之影響通常不顯著，但部分由N所形成之缺陷其相關光學頻帶可能因原子量之差異而遷移。除了於實施例8，^{14}N用來導出本說明書提供的資料，但本發明之範圍涵蓋全部N同位素。

雜質(例如氮)之攝取也對生長扇區敏感，較佳最終層主要為或大致全部為一個生長扇區或具有對稱關係之生長扇區類型。可使用例如{100}、{111}、{110}、{111}之生長扇區，更佳為生長扇區{100}及{113}及最佳為生長扇區{100}。鑽石可額外含有低濃度其它攙雜劑例如P、S及B，但較佳方法排除包含其它攙雜劑。

加熱處理(退火)通常係於1200℃-2500℃範圍之溫度進行。此種溫度範圍之下限通常係經由於退火處理所需處理過程達成可接受的動力學速率設定，此外係經由選擇動力學前進之平衡缺陷濃度設定。此種溫度範圍之上限係由實際考量設定，原因在於難以於高於2500℃操作HPHT方法，

但經由於高於此溫度適當退火可促進退火而形成特別為近無色鑽石。此範圍之下限較佳為1250℃，更佳為1300℃及又更佳為1400℃。此範圍之上限較佳為2000℃，更佳為1900℃及又更佳為1800℃。此種退火進行一段3-3 x 10^6秒之時間。此範圍之下限較佳為30秒，更佳為100秒及又更佳為300秒。此範圍之上限較佳為3 x 10^5秒，更佳為1 x 10^5秒，又更佳為2 x 10^4秒及又更佳為7 x 10^3秒。

退火可於鑽石穩定壓力下進行，或例如可於惰性氣氛或穩定氣氛於接近或低於大氣壓下進行。熟諳技藝人士了解此等變數間有交互相依性，較低溫需要的退火時間較長；或於同溫施用穩定壓力時之退火時間較長。如此特定溫度範圍較為適合特定時間範圍，根據是否使用穩定壓力而定，二者可有不同。不含鑽石穩定壓力之退火處理之溫度上限通常為1600℃，特別於退火時間長或處理未經小心控制時造成石墨化問題。但於未使用鑽石穩定壓力時可達成高達1800℃之退火，於極端案例中可達到1900℃之退火。

用於本說明書之目的，壓力領域可分成二領域，亦即鑽石穩定區，俗稱作鑽石穩定壓力，以及石墨穩定區。石墨穩定區中最易得的區域為大氣壓附近區域(1.01 x 10^5帕)，但於經過控制之氣體環境下，通常相當容易達成較低壓，例如1 x 10^2帕-1 x 10^5帕，以及達成較高壓例如1.02 x 10^5帕-5 x 10^5帕。低於5 x 10^5帕之壓力範圍通常對鑽石容積內部之缺陷退火並無可分辨的影響。進一步一般了解於5 x 10^5帕至鑽石穩定壓力之壓力並未導致任何個別缺陷，該種

表現之基本性質與於鑽石穩定區退火或接近大氣壓退火所得的基本性質並無差異，但例如反應速率可能呈某種平滑之壓力之函數介於兩個極端間改變，因此缺陷間的平衡以及缺陷間的交互作用可能改變至某種程度。本發明方法於石墨穩定區之退火通常係於大氣壓完成以求簡單，但如此並未限制本發明方法涵蓋於石墨穩定區之其它壓力進行退火。

習知用於高壓壓機的壓力係以千巴表示。為求一致，本說明書的全部壓力皆以帕表示，選用之高壓使用轉換因數1巴=1.0×10^5帕而被轉成巴或千巴。

本發明之有色CVD鑽石晶體較佳具有所需色調。特定之色調之色調角可將a*b*色圖上該色調表示之點之直線向後延伸而找出，容後詳述，且顯示於第4圖。於加熱處理後CVD鑽石之色調角典型為小於65度或小於60度，或小於55度或小於50度。眾所周知桃色鑽石由於公認為最美且稀罕，因此為珠寶商、收集家及消費者所最喜好且價格高(桃色鑽石，John M. King等人，寶石及珠寶學，2002年夏季)。於鑽石業，綠鑽石的價值也高，且獲得眾人的鑑賞(彩色鑽石之收集與分類，Stephen C. Hofer, 1998,艾許蘭(Ashland)出版公司，紐約)。通常桃色鑽石及綠色鑽石比純色鑽石之價位更高，二次修飾色彩的影響較弱。本發明之加熱處理條件或退火條件可經由增加、去除、減少或修改促成色彩修飾之吸收，俾提升色彩純度。同時退火或加熱處理經由降低缺陷濃度，減少於光譜寬廣範圍之吸收，而增加明亮

度。

若干促成褐色CVD鑽石之色彩之色彩中心為單晶CVD鑽石、或對由單晶CVD鑽石切割或製造的小塊而言為獨特色彩中心，特別影響厚層被覺察的色彩。其與促成天然鑽石色彩之色彩中心不同極為清晰，原因在於前者造成之吸收帶未出現於天然鑽石之吸收帶。相信部分色彩中心係與單晶CVD鑽石內部鑽石鍵結的極為局部化摧毀有關。其證據係來自於使用紅外光激光源(例如785奈米或1064奈米)由非鑽石碳觀察得之雷蒙(Raman)散射。對褐色天然鑽未見此種雷蒙散射。褐色單晶CVD鑽石於光譜可見光區之吸收帶之相對吸收強度可藉退火而改變，且同時改變雷蒙光譜。吸收光譜之變化溫度遠比改變褐色天然鑽色彩需要的改變溫度更低。即使於無氧氣存在下，於遠低於鑽石石墨化之溫度，例如1600℃或以下，經由於大氣壓於惰性氣氛退火，仍然可達成顯著色彩改變。由於非鑽石碳轉成鑽石通常需要於鑽石穩定區，於高壓及高溫條件下處理，因此此項發現乃出人意表。

CVD鑽石生長機轉之相關特性可能導致吸收帶，該吸收帶取中於約350奈米及約510奈米，以及一吸收帶，其取中於近紅外光且延伸入可見光譜的紅區。負責此等吸收帶之色彩中心對所生長之CVD鑽石之色彩有重大影響。該色彩中心不存在於天然鑽或其它合成鑽。由如所生長之CVD鑽石拋光所得寶石可具有期望色彩，包括橙褐色及桃褐色。當此鑽石於本發明條件下加熱處理或退火時，吸收帶

的相對強度可以可加強色彩之方式變更，例如去除或減少或增加。對色彩改變的貢獻也係來自於透過存在於如所生長鑽石之缺陷的崩潰而形成色彩中心，或色彩變化係來自於電荷移轉過程的變化，改變了缺陷的主電荷態所致。因此退火步驟或加熱處理步驟可變更色彩中心的組合成為於如所生長之CVD鑽石所無法產生的組合，獲得具有來自於新穎色彩中心組合之滿意色彩之單晶CVD鑽石。如熟諳技藝人士已知，如350奈米至510奈米之寬廣吸收帶於最大強度位置可有小量變化，但並不改變其身分。

圖式簡單說明

第1圖於2400℃，於約8.0 x 10^9帕(80千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-4之紫外光-可見光吸收光譜。

第2圖於1900℃，於約7.0 x 10^9帕(70千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-5之紫外光-可見光吸收光譜。

第3圖於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-6之紫外光-可見光吸收光譜。

第4圖於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-6之紫外光-可見光吸收光譜導出之CIELAB a*值及b*值之作圖。

第5圖於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-6之紫

外光-可見光吸收光譜導出之CIELAB L*值及C*值之作圖。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明於適當且經過控制之加熱處理條件下可達成有色單晶CVD鑽石以經過控制之方式轉成另一種顏色。單晶CVD鑽石較佳係呈厚層形式、或由此種厚層切割或製造的小塊形式。厚層單晶CVD鑽石係具有高品質，較佳其製法係經由提供一鑽石基材，該基材具有實質不含晶體缺陷之表面；提供一種來源氣體；解離該來源氣體；以及允許於該實質不含晶體缺陷之表面上進行同質磊晶鑽石生長。藉此方式之CVD鑽石生長不含包涵體，此乃HPHT鑽石之典型，特別為色彩非由單一取代氮所優勢的HPHT鑽石。

通常該方法係於氮氣存在下進行，氮氣被添加至合成電漿。氮氣的存在可於鑽石產生褐色彩中心。當氮氣係以控制方式添加時，氮氣充分摧毀鑽石的生長，造成結合色彩中心，該色彩中心涉及以非鑽石方式鍵結之碳，同時獲得具有良好單晶品質之鑽石，該鑽石使用X光技術如X光拓樸學判定具有良好單晶品質。

要緊地為了製造具有高結晶品質，厚單晶CVD鑽係於實質不含晶體缺陷之鑽石表面上進行生長。於本上下文中，缺陷主要表示差排(dislocations)及微裂紋，但缺陷也包括孿晶邊界、本質上非關聯攙雜劑N原子之點缺陷、低角度邊界以及任何其它對晶格的延伸破壞。較佳基材為低雙折射型Ia天然鑽、Ib或IIa高壓/高溫合成鑽、或CVD合成單晶

鑽石。

於並非充分不含缺陷之基材上的生長品質，隨著層厚度生長增厚，品質快速劣化，以及隨著缺陷結構的倍增，造成全面晶體劣化、孿晶以及再孕核。

缺陷密度最易藉光學評比來特徵化，使用例如後述類型之簡短電漿蝕刻，於使用最佳化電漿或化學蝕刻來揭露缺陷(後文稱作為揭露性電漿蝕刻)後最容易藉光學評比而決定缺陷密度。可揭露兩型缺陷:

1)基材材料品質特有缺陷。於選用之天然鑽石，此種缺陷密度低抵50/平方毫米，更為典型數值為10^2/平方毫米，而其它鑽石則為10^6/平方毫米或以上。

2)由拋光導致的缺陷，包括差排結構以及微裂縫形成沿拋光線的顫動軌跡。缺陷密度於樣本可有相當大變化，典型值由約10^2/平方毫米，至不良拋光區或不良拋光樣本之大於10^4/平方毫米。

缺陷之較佳低密度為(如前述)缺陷相關之表面蝕刻結構密度係低於5×10^3/平方毫米及更佳低於10^2/平方毫米。

如此經由小心準備基材，可將欲進行CVD生長之基材表面以及表面下方之缺陷含量最小化。此處含括於準備一詞，包括任一種應用至得自採礦(天然鑽石的情況)或合成(合成材料的情況)之材料之處理，原因在於各個階段皆可能影響當準備作為基材完成時將形成為基材表面之該平面之材料內部的缺陷密度。特殊處理步驟包括習知鑽石處理例如機械鋸開、輕拍及拋光(本用途特別對低含量缺陷為最佳

化)；以及較非習知技術例如雷射處理或離子植入及剝離技術、化學/機械拋光以及液相及電漿化學加工技術。此外，表面R_Q(藉標線片側繪計測量，表面側繪之均方根與平面的偏差，較佳測量0.08毫米長度)須最小化，任何電漿蝕刻前之典型值不大於數奈米，亦即小於10奈米。

最小化基材之表面毀損之特定方法係包括原位電漿蝕刻於欲進行同質磊晶鑽石生長表面。原則上此種蝕刻無須原位進行，也無須恰於生長之前即刻進行，但若此種蝕刻為原位進行則可獲得最大效果，原因在於如此可避免進一步物理傷害或化學污染的風險。當生長過程也以電漿為主時，通常以原位蝕刻為最方便。電漿蝕刻可使用類似沉積過程或鑽石生長過程的條件，但不存在有任何含碳來源氣體，且通常於略低溫度，俾對蝕刻速率獲得較佳控制。例如電漿蝕刻條件係由下列一或多項條件組成:

(i)氧蝕刻主要使用氫，選擇性含有小量氬以及要求小量氧。典型氧蝕刻條件為50-450 x 10^2帕壓力，蝕刻氣體含有1至4%氧含量，0至30%氬含量以及差額為氫，全部百分比皆為以容積表示，基材溫度為600-1100℃(更典型為800℃)，以及典型時間為3-60分鐘。

(ii)氫蝕刻係類似(i)，但不存在有氧。

(iii)另一種蝕刻方法不單純基於氫，也可使用氫及氧，例如利用鹵素、其它惰性氣體或氮氣之蝕刻方法。

典型蝕刻為氧蝕刻，接著為氫蝕刻，然後經由導入碳源氣體而直接進入合成。蝕刻時間/溫度經選擇讓處理造成

的其它表面毀損可被去除，為了去除任何表面污染物，但未形成高度粗化表面，且未順著延伸之缺陷(例如差排)全面蝕刻，該缺陷係與表面交叉，因而造成深的小坑穴。由於蝕刻相當激烈，故特別重要地，於此階段，反應室的設計以及成分材料之選擇須為無任何材料由電漿移轉至氣相、或移轉至基材表面。氧蝕刻後之氫蝕刻對晶體缺陷較無特異性，圓化經由積極攻擊缺陷之氧蝕刻造成的稜角，以及提供較為平滑且較佳之隨後生長用的表面。

進行CVD鑽石生長之鑽石基材表面較佳為{100}、{110}、{113}或{111}表面。由於處理限制，實際樣本表面方向性與其理想方向性可差異達5度，某些情況下可高達10度，但較不佳，差異高達10度可能對再現性造成不良影響。

重要地，於本發明方法，進行CVD生長之條件雜質含量須經過適當控制。特別鑽石生長須於一種氣氛下進行，該氣氛除了蓄意添加之氮或其它攙雜劑之外實質上不含任何污染物。氮濃度須控制為大於500 ppm(以總氣體容積之分子分量表示)或氣相目標濃度之5%(視何者較大決定)；或較佳大於300 ppm(以總氣體容積之分子分量表示)或氣相目標濃度之3%(視何者較大決定)；以及更佳大於100 ppm(以總氣體容積之分子分量表示)或氣相目標濃度之1%(視何者較大決定)。於低抵100 ppb濃度，測量於氣相之絕對氮濃度及相對氮濃度需要複雜的監視設備，例如可藉氣相層析術達成。現在說明此種方法範例。

標準氣相層析術(GC)包含:使用窄鏜孔樣本管線，由感

興趣點提取氣體樣本流，最佳化獲得最大流速以及最小無效容積，通過GC樣本盤管，隨後送至廢棄。GC樣本盤管為一段盤曲之管，具有固定且已知之容積(典型供標準大氣壓注入為1立方厘米)，該GC樣本盤管可由其於樣本管線之位置切換至載氣(高純度氦氣)管線，饋進氣相層析術管柱。如此將具有已知容積之氣體樣本置於進入管柱之氣流；業界將此種程序稱作為樣本注入。

被注入的樣本藉載氣攜帶通過第一GC管柱(填裝用於分離單純無機氣體為最佳化的分子篩)，經過部分分離，但高濃度一次氣體(例如氫氣、氬氣)造成管柱飽和，管柱飽和造成例如氮氣的分離困難。然後來自第一管柱之流出流之相關區段切換入第二管柱之進料，如此可避免大部分其它氣體進入第二管柱，防止管柱的飽和，因而可完全分離目標氣體(氮氣)。此種程序稱作為「心餾」。

第二管柱之輸出流通過放電游離偵測器(DID)，DID偵測由於存在有樣本造成通過載氣之漏電流增高。化學結構式係以氣體停駐時間識別，氣體停駐時間係由標準氣體混合物校準。DID之反應於大於5次冪幅度為線性，且使用含有欲偵測之物種之經過特殊校準的氣體混合物校準，典型藉重量分析係於10-100 ppm之範圍，然後由供應商證實。DID之線性度可經由小心稀釋實驗加以證實。目標含氮物種包括用作為蓄意攙雜劑之氣體類別(例如N_2、NH_3)；以及來自於大氣污染的N_2，任何其它含氮物種皆可能與測量條件有關。

此種已知氣相層析術進一步經修改及發展供本應用使用，如後：此處分析之方法典型係於50-500 x 10^2帕操作。正常氣相層析操作使用大於大氣壓之來源氣體壓力來推進氣體通過樣本管線。此處樣本之推進方式係於管線之廢料端接上真空幫浦，樣本於低於大氣壓被抽取通過管線。當氣體流動時，管線阻抗可能造成管線的顯著壓降，影響校準及靈敏度。因此於樣本盤管與真空幫浦間設置一閥，該閥於樣本注入前關閉一段短時間，來確保樣本盤管的壓力穩定，藉壓力錶測量壓力。為了確保注入足夠量的樣本氣體，樣本盤管容積放大至約5立方厘米。依據樣本管線之設計決定，此項技術於低抵約70 x 10^2帕之壓力時仍然可有效操作。氣相層析儀之校準係依據注入之樣本質量決定，經由使用與接受分析來源之相等樣本壓力來校準氣相層析儀，可獲得最大準確度。必須遵守高標準真空及氣體處理規範，俾確保測量正確。

抽樣點可位在合成室上游來決定輸入氣體的特徵；於合成室內來決定室內環境特徵；或位於合成室下游。

來源氣體可為業界已知之任一種來源氣體，將含有含碳材料，含碳材料解離而產生自由基或其它反應性物種。氣體混合物通常也含有適合提供原子形式之氫或鹵素之氣體。

來源氣體的解離較佳於業界已知之反應器範例，係使用微波能進行。但來自反應器的任何雜質的移轉須最小化。微波系統用來確保電漿遠離全部表面，但欲作鑽石生

長之基材表面以及其安裝表面除外。較佳安裝材料例如為:鉬、鎢、矽及碳化矽。較佳反應室材料例如為不銹鋼、鋁、銅、金及鉑。

須使用高電漿功率密度，該高電漿功率密度係來自於高微波功率(典型用於25-300毫米基材直徑為3-60千瓦)、及高氣體壓力(50-500 x 10^2帕以及較佳100 x 450^2帕)。

使用前述條件，可使用添加0.1至500 ppm範圍之氮至氣體流，製造褐色高品質單晶CVD鑽石厚層。

該高品質單晶CVD鑽石厚層或其小塊隨後接受加熱處理。小塊例如可呈寶石形式。

現在說明本發明之具體實施例。下表1列舉於如所生長之褐色單晶CVD鑽石所見吸收頻帶之七種不同組合(標示為案例1-7)。褐CVD鑽石光譜分解成為此等吸收帶之細節討論於WO 03/052177A1。

於各案例皆存在有於270奈米的特徵，該特徵係與鑽石晶格內部取代位置之氮雜質有關。眾所周知相關吸收擴展於吸收光譜之可見光區，獲得Ib型鑽石之獨特黃色調。

案例1：斜坡特徵表示由紅至紫外光之概略吸收增加。此項特徵可見於多種單晶CVD鑽石層光譜，其本身為不合所需，或組合個別取代氮，產生無光澤褐色調。

案例2：於約350奈米及510奈米之寬頻帶相信關聯CVD鑽石結構之局部破壞，而產生頻帶間隙狀態。於單晶CVD鑽石之生長樣本，此等特徵共同出現。結合個別取代氮，可獲得由橙褐色至桃褐色範圍之色調，該色調係依據三種

顏色貢獻之相對強度決定。

案例3：褐色單晶CVD鑽石也顯示寬廣頻帶，取中於光譜之NIR區，當該頻帶夠強時，頻帶之短波長端將於可見光譜之紅端產生顯著吸收。其本身將產生藍色調。當連同個別取代氮一起觀視時，於光譜兩端形成的吸收讓鑽石具有綠色調。

案例4：多層褐色單晶CVD鑽石層之光譜可重新組構為個別取代氮、斜坡式及350/510奈米頻帶貢獻之總和。此種組合可獲得橙褐色色調。

案例5、6及7涵蓋前文討論之吸收特徵之其它組合。依據各種組成吸收特徵之相對強度決定，此等組合可獲得某個範圍之不同褐色調。

表1

	270奈米	斜坡	350奈米	510奈米	NIR頻帶	所得色彩
案例1	是	是	否	否	否	無光澤褐
案例2	是	否	是	是	否	桃褐
案例3	是	否	否	否	是	綠
案例4	是	是	是	是	否	橙褐
案例5	是	是	否	否	是	褐
案例6	是	否	是	是	是	褐
案例7	是	是	是	是	是	褐

褐色單晶CVD鑽石於多種不同條件下退火，觀察其效果。

發現斜坡及350奈米頻帶可藉下述處理實質去除，該項處理係於1400-1600℃於周圍壓力之惰性氣氛下處理4小時。經由於鑽石穩定壓力下，於1600-1700℃退火4小時，

可達成類似效果。此等處理之本身於例如表2所示案例1、2、4、5、6及7對鑽石色彩有顯著影響。

表2

	初色彩	終色彩
案例1	無光澤褐	淺褐/接近無色
案例2	桃褐	桃褐至褐桃
案例4	橙褐	桃褐至褐桃
案例5	褐	綠
案例6	褐	淺褐
案例7	褐	淺褐

於此溫度範圍相關於帶負電荷之氮-空白中心(具有零聲子線於637奈米)之吸收顯著增高。吸收的增高(尖峰於約550奈米)傾向於讓樣本看來較為桃色。此種吸收的增加可由電荷移轉變化所造成，該電荷移轉變化造成較多氮-空白中心呈負電荷態。吸收增加可由於捕捉於個別氮釋放的空白或較為複雜的缺陷解離，結果形成額外氮-空白中心所引起。也可為負電荷氮-空白中心激發之發光增加，於極端案例，如此影響鑽石的外觀色彩。

如此經由選擇適當加熱處理條件，可製造具有桃色至綠色之特級色彩的有色單晶CVD鑽石。

發現於鑽石穩定壓力條件下，於1800℃退火4小時，造成510奈米頻帶以及NIR頻帶的略降，於考慮之案例產生表3所示色彩變化。

表3

	初色彩	終色彩
案例1	無光澤褐	接近無色
案例2	桃褐	桃褐至褐桃
案例3	綠	較淡綠色
案例4	橙褐	桃色
案例5	褐	綠色
案例6	褐	淺褐
案例7	褐	淺褐

發現於鑽石穩定壓力下，於1900℃或更高溫度退火4小時，可去除510奈米頻帶及NIR頻帶，於所考慮之案例獲得表4所示色彩變化。

表4

	初色彩	終色彩
案例1	無光澤褐	接近無色
案例2	桃褐	接近無色
案例3	綠	接近無色
案例4	橙褐	接近無色
案例5	褐	接近無色
案例6	褐	接近無色
案例7	褐	接近無色

於此等退火條件下，氮-空白中心可解離成為個別取代氮以及一個空白，該空白遷移離開氮。因此於此種或較高溫度進行退火處理後，氮-空白中心較不可能影響(先前為褐色)鑽石色彩。此項處理後，此種鑽石確實顯示強烈綠光，因此於某種觀視條件與照明條件下確實讓鑽石具有綠色調。

當以325奈米HeCd雷射光激發時，已經於夠高溫退

火，因而實質解離於生長過程中形成的氮-空白缺陷，該種褐色CVD鑽石之發光光譜傾向於由光譜區域450奈米至550奈米之頻帶所優勢。可觀察得H3發光(零-光子線於503奈米)；於最高溫退火後，也偵測得N3發光(零-光子線於415奈米)。使用前述帶隙紫外光或電子束激發，隨著最高溫退火之退火時間的增加，優勢可見光具有由綠轉藍的傾向。

於已經退火之(先前為褐色之)單晶CVD鑽石光譜有其它發光線。例如於約851奈米之發光線已經以785奈米雷射激發。雖然由如生長之褐色CVD鑽石未顯示，但對於於低抵1200℃溫度退火之褐CVD鑽石觀察得此發光線。此發光線未見於其它鑽石種類，因此顯然為於可改變色彩之條件下退火之褐色CVD鑽石所特有。

使用Nd:YAG雷射激發(1064奈米)，可於1263奈米、1274奈米及1281奈米觀察得其它發光線。也只對已經於可改變其色彩條件下退火之單晶褐色CVD鑽石觀察得該發光線。

其色彩可藉退火處理而顯著改善之如所生長之褐單晶CVD鑽石，顯示於光譜2800-3000厘米$^{-1}$區之與碳-氫鍵之伸展模相關的紅外光吸收帶。此等帶通常可改變，但不會完全被高溫退火處理所去除，通常未見於天然或HPHT合成鑽石之吸收光譜。

某些天然鑽石顯示氫相關吸收線於3107厘米$^{-1}$，該吸收線未見於未經處理的CVD鑽石光譜。褐單晶CVD鑽石於高於約1800℃溫度退火，造成於3107厘米$^{-1}$之吸收線之H相關缺陷形成。此種缺陷極端穩定，可見於極高溫退火之樣本

光譜。如此於已知為CVD材料觀察得3107厘米$^{-1}$，指示該材料根據本發明方法已經退火。此外觀察得3107厘米$^{-1}$吸收線組合CH伸展特徵，特別指示鑽石為CVD鑽石，該CVD鑽石已經以此處所述方式接受生長後高溫退火處理而改變色彩。

除了可產生色彩之任何修改之外，前述光學特徵對於提供鑽石樣本先前史證據有用。熟諳技藝人士了解可決定是否存在有本說明書呈現的光學特徵。

用於多晶CVD鑽石，空隙可能造成對較短波長之光透射減少。本發明之單晶CVD鑽石於退火前或退火後不含空隙。此種鑽石樣本經過密切研究，包括於剖面圖及平面圖使用高倍放大(1000倍)光學顯微鏡研究。並未顯示觀察得空隙。因此光學顯微鏡將空隙尺寸上限限於約200奈米。

透射電子顯微鏡(TEM)允許鑽石的薄切片以次奈米尺寸之解析度觀視。若干未經退火之褐CVD鑽石之TEM切片使用TEM成像，俾研究因存在有延伸缺陷造成的色彩。

為了產生均勻色彩，此種缺陷需要徹底分散於鑽石且有顯著密度，因而可使用TEM測量。此種分布與藉X光拓樸繪圖術等技術觀察得的差排或差排束之分布明顯有別，差排線係於生長方向，差排線係來自於基材缺陷，或來自於用於CVD生長之粒子或其它表面缺陷。數百平方微米未經退火之褐CVD鑽石成像並未顯示任何對應於空隙之影像。唯有於極深褐色鑽石試樣才能發現有差排形式以及疊差缺陷形式的延伸缺陷。於微弱褐色或中等褐色鑽石樣本，藉

TEM於研究區絲毫也未觀察得此種延伸缺陷。

色標可用作為說明藉本發明方法製造之單晶CVD鑽石特級色彩比較其它類型或其它形式鑽石之色彩間之差異的測量值或手段。

觀察得之色彩對本發明之經過退火或加熱處理之單晶鑽石極為重要、且因色標與觀察得之色彩比起與透射光譜有更直接關係，因此使用色標來輔助顯示鑽石的新穎特徵。本發明CVD鑽石之吸收光譜差異可獲得觀察得之色彩，該色彩係與先前對其它CVD鑽石或HPHT合成鑽石驗證的色彩不同。

確實美感係因人而異，色調可能只是個人偏好問題。另一方面，鑽石產業認可桃色及綠色鑽石比褐鑽價格更高且隨著修飾色彩的影響減少，價位更增高。於經過熟練技巧拋光的寶石若具有指定飽和度之高亮度，則桃鑽或綠鑽更可產生滿意的色彩。有相同色調及飽和度之拋光鑽石若有低亮度，則較不可能產生滿意的色彩。

此外於光學裝置及電磁傳輸應用需要窗具有某種吸光特性。該吸光特性可能單純為低總吸光，或某個頻帶的低吸光，或用於測量熱量計輻射應用時需要有特定吸收尖峰。如此本發明鑽石特別可用於光學用途。光學用途非僅限於可見光，也可應用於紫外光以及紅外光及紅外光以外之頻譜。特別預期此種材料可應用於微波區。

CIE L*a*b色標導出

物件之觀察得之色彩係依據物件之透光/吸光光譜決

定、以及依據照明來源之頻譜功率分布以及觀察得眼睛的反應曲線決定。本專利案引述之CIE L*a*b色標係以此處所述方式導出。使用標準D65發光頻譜以及眼睛標準(紅、綠及藍)反應曲線(G. Wyszecki及W.S. Stiles，約翰威力，紐約-倫敦-雪梨，1967年)，鑽石平行邊板之CIE L*a*b色標係使用下述關係式由其透射頻譜導出，介於350奈米至800奈米，資料間隔1奈米：

S_λ=於波長λ之透射比

L_λ=發光之光譜功率分布

x_λ=眼睛之紅反應函數

y_λ=眼睛之綠反應函數

z_λ=眼睛之藍反應函數

$X=\Sigma_\lambda[S_\lambda x_\lambda L_\lambda]/Y_0$

$Y=\Sigma_\lambda[S_\lambda y_\lambda L_\lambda]/Y_0$

$Z=\Sigma_\lambda[S_\lambda z_\lambda L_\lambda]/Y_0$

此處$Y_0=\Sigma_\lambda y_\lambda \cdot L_\lambda$

$L^*=116(Y/Y_0)^{1/3}-16$=明亮度　(用於$Y/Y_0>0.008856$)

$a^*=500[(X/X_0)^{1/3}-(Y/Y_0)^{1/3}]$　(用於$X/X_0>0.008856$，$Y/Y_0>0.008856$)

$b^*=200[(Y/Y_0)^{1/3}-(Z/Z_0)^{1/3}]$　(用於$Z/Z_0>0.008856$)

$C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$=飽和度

$h_{ab}=\arctan(b^*/a^*)$=色調角

此等方程式之修改版本可用於Y/Y_0、X/X_0及Z/Z_0之限度以外。修改版本示於Commission Internationale de

L'Eclairage委員會之技術報告(比色法(1986年))。

通常係將a*及b*座標繪圖於線圖上，a*係對應於x軸，以及b*係對應於y軸。正a*及b*值分別係對應於色調之紅及黃成分。負a*及b*值分別係對應於色調之綠及藍成分。線圖之正象限涵蓋由黃經橙至紅的色調，飽和度(C*)係以距離原點的距離表示。

可預測具有指定吸收係數光譜之鑽石之a*b*座標如何隨著光徑長度的變更而改變。為了達成此項目的，反射損失首先係由測量得之吸收光譜扣除。然後定比縮放吸收用於不同的光徑長度，隨後將反應損失加回。吸收光譜隨後被轉成透射光譜，透射光譜用來導出新厚度的CIELAB座標。藉此方式，可模式化色調、飽和度以及明亮度對光徑長度之相依性，了解每單位厚度具有指定吸收性質之鑽石色彩如何係依據光徑長度而決定。

L*為明亮度，L*形成CIELAB色彩空間之第三度空間。重要地須了解對於有特定光學吸收性質之鑽石而言，明亮度及飽和度係隨著光徑長度的改變而變更。可舉例說明於色調圖，其中L*係沿y軸作圖，C*係沿x軸作圖(例如第4圖)。前段所述方法也可用來預測具有指定吸收係數光譜之鑽石之L*C*座標如何依據光徑長度決定。

明亮度之標度可以下述方式定義：亮：95>L*>65、中等：65>L*>35、暗:35>L*>05。

C*(飽和度)可被平分為10C*單位之飽和度範圍分別具有說明性術語如後。

0-10	弱
10-20	中弱
20-30	中等
30-40	中強
40-50	強
50-60	強-極強
60-70	極強
70-80+	極極強

實施例1

厚3.2毫米之CVD層生長於HPHT合成鑽石基材。欲生長之基材表面係根據WO 01/96634所述方法製備。

此種基材係使用適合用於鑽石之高溫銅焊而安裝於鎢基材上。引進微波反應器內，使用蝕刻及生長週期來準備基材表面，然後開始生長。更特別：

1)反應器預先嵌合使用點純化器，如前述經修改之GC方法測定，將輸入氣流(氮氣攙雜劑管線除外)之氮氣濃度降至80 ppb以下。

2)於235 x 10^2帕以及基材溫度840℃，使用30/150/1200 sccm(標準立方厘米/秒)O_2/Ar/H_2進行原位氧電漿蝕刻。

3)此步驟未經岔斷而被導入於850℃之氫蝕刻，伴以由氣流去除氧氣。

4)此步驟移動至生長階段，添加碳源而生長，本例之碳源為32 sccm之CH_4。本階段之生長溫度為980℃。

5)氮氣(N_2)係於10 ppm濃度被導入生長過程。

6)生長期完成時，基材由反應器內去除，CVD層由基材離型。

由吸收光譜之270奈米吸收特徵，估計此層之單一取代氮濃度約為0.40 ppm。吸收光譜也含有寬頻帶，取中於約360奈米及520奈米，吸收係數概略升高(斜坡式升高)由紅光至紫外光。

該層被拋光為0.55克拉之圓多面形切割鑽石，被評級為特級淺褐色VS1。然後於約6.5 x 10^9帕(65千巴)之鑽石穩定壓力下，於1700℃退火4小時。未經任何進一步處理，隨後被評級為特級淺粉紅褐色VS1。

圓多面形切割鑽石底面經放大來記錄定量吸收光譜。指示單一取代氮濃度並無顯著變化，於360奈米頻帶之強度以及吸收光譜之斜坡式升高實質上降低，但於約520奈米的頻帶大致維持不變。

於77 K記錄之吸收光譜顯示來自負氮-空白中心的弱吸收線於637奈米(有關聯的振動頻帶)。發光光譜係以來自氮-空白缺陷之發光為主，零-聲子線位於575奈米及637奈米。於退火前及退火後於77 K且使用514奈米激發記錄所得雷蒙規度化發光光譜，指示退火處理造成來自氮-空白中心之發光增加，如此耦合相關吸收的增高，也促成觀察得之色彩的改變。

實施例2

使用類似實施例1列舉之方法，厚3.1毫米之CVD層生長於HPHT合成鑽石基材上。本樣本之單一取代氮濃度由吸

收光譜之270奈米特徵強度，估計為約0.5 ppm。

該層被拋光為0.49克拉圓多面形切割鑽石，被評級為淺褐色VS1。然後於約7.5 x 10^9帕(65千巴)之鑽石穩定壓力下，於2100℃退火24小時。重新拋光至0.44克拉後，被評級為特級淺灰綠色鑽石VS1。

然後圓多面形切割鑽石的底面被放大，俾記錄吸收光譜。吸收光譜的本身不足以說明鑽石的綠色調。發光光譜(使用HeCd雷射或Xe燈來激發)，顯示由退火過程形成之缺陷(H3以及其它未被識別的缺陷)之強綠光。此種情況下，觀察得的綠色調主要係由於綠發光結果，其於觀視條件之相依性符合此項推論。於退火前及退火後於77 K且使用514奈米激發記錄所得雷蒙規度化發光光譜，指示退火處理造成來自氮-空白中心之發光降低，如此耦合相關吸收的降低，也促成觀察得之色彩的改變。

實施例3

以類似實施例1陳述之方法，於HPHT合成鑽石基材上生長3.10毫米厚度CVD層。本樣本之單一取代氮濃度由吸收光譜之270奈米特徵強度，估計為約0.5 ppm。吸收光譜也含有寬頻帶，取中於約360奈米及515奈米，吸收係數概略升高(斜坡式升高)由紅光至紫外光。

該層被拋光為0.51克拉之圓多面形切割鑽石，被評級為特級淺褐色I3。然後於約6.5 x 10^9帕(65千巴)之鑽石穩定壓力下，於1700℃退火24小時。未經任何進一步處理，鑽石被評級為淺橙桃色I3。

然後放大圓多面形切割鑽石底面，俾記錄吸收光譜。指示單一取代氮濃度並無顯著變化。於360奈米之頻帶強度以及吸收光譜之斜坡式升高(由紅光至紫外光)實質降低，但於約515奈米之頻帶大致維持不變。發光光譜係由來自氮-空白缺陷之發光優勢，具有零-聲子線於575奈米及637奈米。於退火前以及退火後，使用515奈米激發，於77 K記錄之雷蒙隨機發光光譜指示氮-空白發光強度未大為受到退火處理的影響。觀察得之色彩變化主要係由於吸收光譜改變的結果。

實施例4

於類似實施例1敘述之方法，單晶CVD鑽石於{100}鑽石基材上生長至2毫米厚度。氣體混合物包括2.5 ppm氮氣。取出基材，製造4.5毫米x 4.0毫米x 2.0毫米尺寸之經拋光之CVD樣本Ex-4。

此樣本為褐色。其紫外光/可見光吸收光譜於第1圖標示為(a)。除了單一取代氮相關之吸收特徵外，光譜含有於約515奈米及365奈米的寬頻帶。吸收係數通常也朝向較短波長概略升高。

然後CVD鑽石樣本於約8.0 x 10^9帕(80千巴)之鑽石穩定壓力下，於2400℃退火4小時。此項處理後鑽石為淨無色。其紫外光/可見光吸收光譜於第1圖標示為(b)。其餘吸收配合含有約1.1 ppm氮於單一取代位置之1b型光譜形狀。退火處理去除由如所生長樣本顯示的額外吸收。

由退火前及退火後測量得此樣本之吸收光譜，以前文

討論之方式，導出鑽石之CIELAB座標。列表如後。退火處理可大減b*座標及飽和度，而增加明亮度。

	退火前	退火後
a*	2.8	-0.9
b*	12.0	1.9
C*	12.3	2.1
L*	72	86

實施例5

於類似實施例1敘述之方法，單晶CVD鑽石於{100}鑽石基材上生長至3毫米厚度。壓力為250 x 10^2帕，基材溫度為815℃及氣體混合物包括7.5 ppm氮氣。取出基材，製造3毫米x 2毫米x 0.86毫米尺寸之經拋光之CVD樣本Ex-5。

此樣本為褐色。其紫外光/可見光吸收光譜於第2圖標示為(a)。除了單一取代氮相關之吸收特徵外，光譜含有於約515奈米及365奈米的寬頻帶。吸收係數通常也朝向較短波長概略升高。

然後CVD鑽石樣本於約7.0 x 10^9帕(70千巴)之鑽石穩定壓力下，於1900℃退火4小時。此項處理後鑽石為淨無色。其紫外光/可見光吸收光譜於第2圖標示為(b)。其餘吸收合理匹配含有約2.2 ppm氮於單一取代位置之1b型光譜形狀。退火處理去除由如所生長樣本顯示的額外吸收。

由退火前及退火後測量得此樣本之吸收光譜，以前文討論之方式，導出鑽石之CIELAB座標。列表如後。退火處理可大減b*座標及飽和度，而增加明亮度。

	退火前	退火後
a*	4.6	-0.5
b*	16.8	3.0
C*	17.4	3.0
L*	58.9	87

實施例6

單晶CVD鑽石以類似實施例1陳述之方法，於{100}鑽石基材上生長至1.8毫米厚度。壓力為257 x 10^2帕，基材溫度為812℃，氣體混合物含有3.8 ppm氮氣。基材經取出，測定所得褐鑽石板Ex-6之紫外光/可見光吸收光譜(於第3圖標示為(a))。

然後樣本於1600℃於約6.5 x 10^9帕(65千巴)之鑽石穩定壓力下退火4小時時間。此項處理後，色彩的優勢成分為桃色。退火後樣本Ex-6之紫外光/可見光吸收光譜於第3圖標示為(b)。光譜係由單一取代氮之相關吸收組成，氮濃度約1.2 ppm，頻帶取中於約515奈米，以及於紫外光略有殘餘吸收。退火處理去除取中於約365奈米之頻帶，顯著減少概略朝向較短波長的吸收增加。

使用具有CCD偵測器、且裝配有奧林帕斯(Olympus)BH-2顯微鏡(10倍物鏡)之雷尼蕭(Renishaw)雷蒙顯微鏡，於室溫，於退火處理前及退火處理後，記錄使用785奈米雷射激發的雷蒙/發光光譜。發現退火處理將一系列發光線導入光譜的近紅外光區，如此包括於約851奈米之一吸收線以及於約816奈米及825奈米之二較寬的吸收線。

由退火前及退火後測得此樣本之吸收光譜，以前文討

論方式導出鑽石之CIELAB座標。列表如後。色調、飽和度及明亮度對光徑長度之相依性係以前文討論之方式模式化，俾了解以不同光徑長度對如所生長鑽石以及退火後之鑽石所能達成之色彩。結果顯示於第4圖及第5圖，如所生長鑽石及退火後鑽石分別標示為(a)及(b)。第4圖光譜(a)也顯示對曲線的任意點(a*b*)測量色調角之裝置。

	退火前	退火後
a*	4.0	4.4
b*	14.5	4.8
C*	15.0	6.5
L*	72	81
色調角(度)	75	47

實施例7

厚度2.84毫米CVD鑽石層係以實施例1陳述之方法，生長於1b型HPHT合成鑽石基材上。生長條件包括42/25/600 sccm(標準立方厘米/秒)$CH_4/Ar/H_2$，於330 x 10^2帕以及基材溫度880℃，添加24 ppm N_2。

基材經去除，所得CVD層被拋光至1.04克拉之矩形切割CVD寶石，由鑽石分級專家評級為具有特級深橙褐色，具有品質等級SI1。

寶石於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)之鑽石穩定壓力下退火4小時。此項退火處理後，寶石再度由同一位鑽石分級專家評級，判定該鑽石有特級極強烈之褐桃色，且具有品質等級SI1。

實施例8

具有極深褐色之厚1.3毫米CVD層以類似實施例1陳述

之方法生長於{100}HPHT合成基材上。生長條件包含30/25/300 sccm(標準立方厘米/秒)$CH_4/Ar/H_2$，於330 x 10^2帕以及基材溫度780℃，含添加46 ppm $^{15}N_2$。使用的氮同位素為^{15}N，由於此種質量影響，^{15}N可具有於正常使用^{14}N所得值易位之含氮缺陷相關的吸收線。基材經取出，由CVD層製造退火實驗用之拋光片。

處理條件列舉如後。

切片	溫度(℃)	時間	壓力	終色彩
1	1800	4小時	6.5 x 10^9帕	綠色
2	1700	4小時	6.5 x 10^9帕	橙桃色
3	1500	4小時	大氣壓	橙褐色
4	1400	4小時	大氣壓	褐色
5	1200	4小時	大氣壓	褐色

全部退火後之切片，即使於1200℃、1400℃及1500℃於大氣壓(於氫氣)退火之切片也顯示光譜可見光區之透射增加，對應明亮度增高。樣本之吸收光譜顯示有多條線，詳細列表如後。第一表中敘述(強、中、弱、極弱)對光譜中各個特徵的相對大小有個約略概念。當未說明時，表示未觀察得相關特徵。第二表中，「是」指示觀察得相關特徵。

由此表可知藉本發明方法生長及退火之鑽石顯示如所生長之CVD鑽石未見的吸收線。多種吸收線未出現於先前以任何其它方式製造的鑽石，此等吸收線顯然為藉本發明方法製造之鑽石之獨特吸收線。最顯著範例於表中以星號標示。其中多條線也出現於發光。

波長(奈米)	如所生長	1200℃	1400℃	1500℃	1700℃	1800℃
270奈米頻帶	強	強	強	強	強	強
365奈米頻帶	強	強				
503			弱	弱	弱	弱
510奈米頻帶	中	中	中	中	中	中
512	極弱	中	弱			
553	弱	強	中	極弱		
597	中	中	極弱			
624	中	中				
637	弱	弱	中	弱	中	極弱
667*		極弱	中	弱	弱	極弱
684*			弱	弱	弱	極弱
713	極弱	中	中	中	弱	
781*			中	中	中	弱
851*		極弱	弱	中	強	強
1000頻帶	強	強	強	強	強	中
1263*				中	中	中
1281*				中	中	中
1359	強	強	強	中	弱	弱
1556	中	中	中	弱	弱	極弱

波數(厘米$^{-1}$)	如所生長	1200℃	1400℃	1500℃	1700℃	1800℃
1332	是	是	是	是	是	是
1340*			是	是	是	是
1344	是	是	是	是	是	是
1353	是	是	是	是	是	是
1362	是	是	是	是	是	是
1371	是	是	是	是	是	是
1374*					是	是
1378*					是	是
1384*					是	是
1396*				是	是	是
1405					是	是
1453*					是	是
2695	是	是	是	是	是	是
2727	是	是	是	是	是	是
2807	是	是	是	是	是	是
普通CH模	是	是	是	是	是	是
2949		是	是	是	是	是
3031		是	是	是	是	是
3054	是	是	是	是	是	
3107						是
3124	是	是	是	是	是	是
3310*				是	是	是
3323	是					
4677*				是	是	是

【圖式簡單說明】

第1圖於2400℃，於約8.0 x 10^9帕(80千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-4之紫外光-可見光吸收光譜。

第2圖於1900℃，於約7.0 x 10^9帕(70千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-5之紫外光-可見光吸收光譜。

第3圖於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-6之紫外光-可見光吸收光譜。

第4圖於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-6之紫外光-可見光吸收光譜導出之CIELAB a*值及b*值之作圖。

第5圖於1600℃，於約6.5 x 10^9帕(65千巴)壓力下退火4小時，(a)於退火前以及(b)於退火後記錄得之樣本Ex-6之紫外光-可見光吸收光譜導出之CIELAB L*值及C*值之作圖。

【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

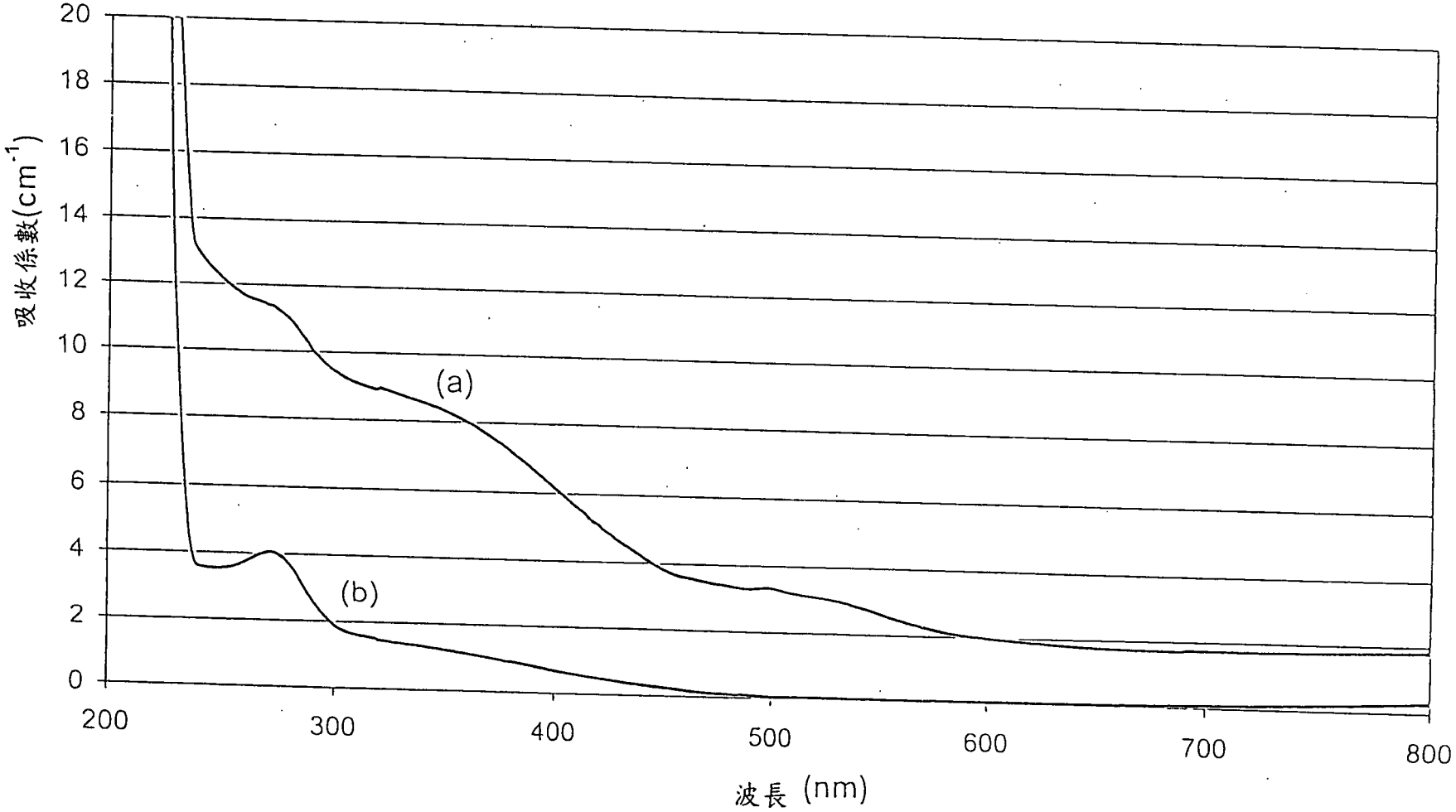
伍、中文發明摘要：

一種製造具有所需色彩之單晶化學氣相沉積(CVD)鑽石之方法，包括下列步驟，提供有色單晶CVD鑽石，以及於適合產生該所需色彩之條件下加熱處理該鑽石。可產生的顏色例如於桃綠範圍。

陸、英文發明摘要：

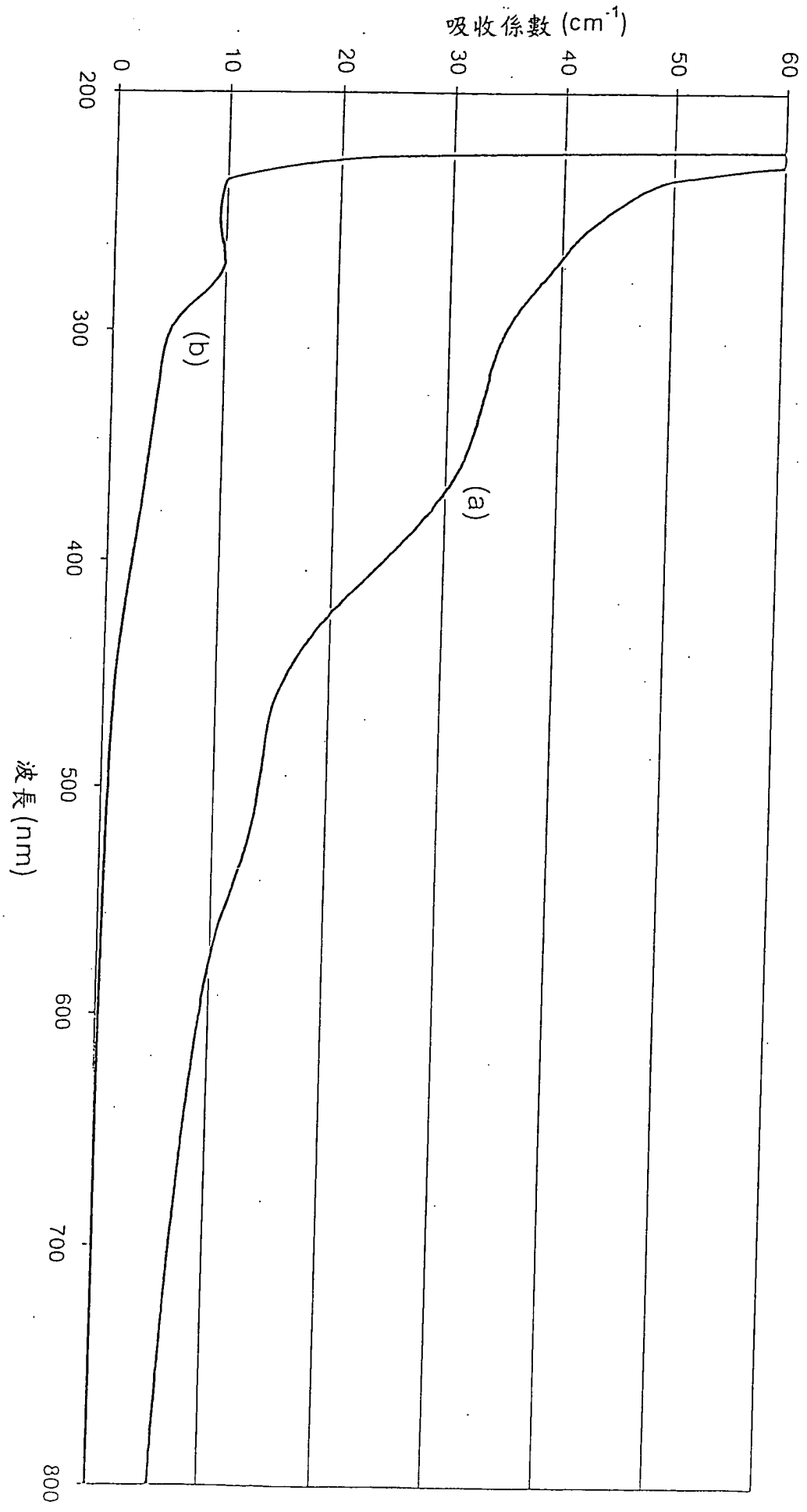
A method of producing a single crystal CVD diamond of a desired colour which includes the steps of providing single crystal CVD diamond which is coloured and heat treating the diamond under conditions suitable to produce the desired colour. Colours which may be produced are, for example, in the pink-green range.

第 1 圖

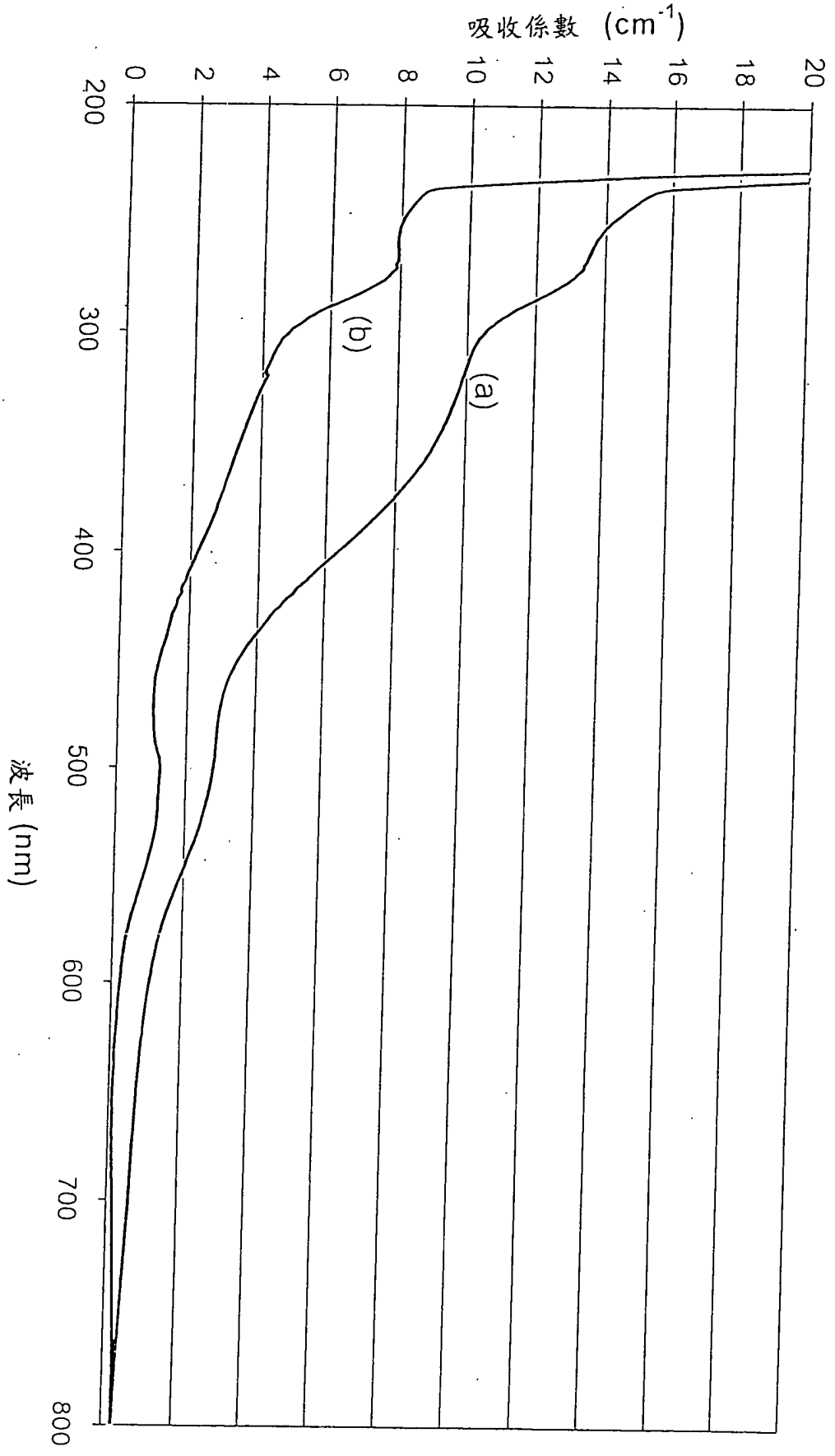


20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
吸收係數(cm-1)
(a)
(b)
200
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)

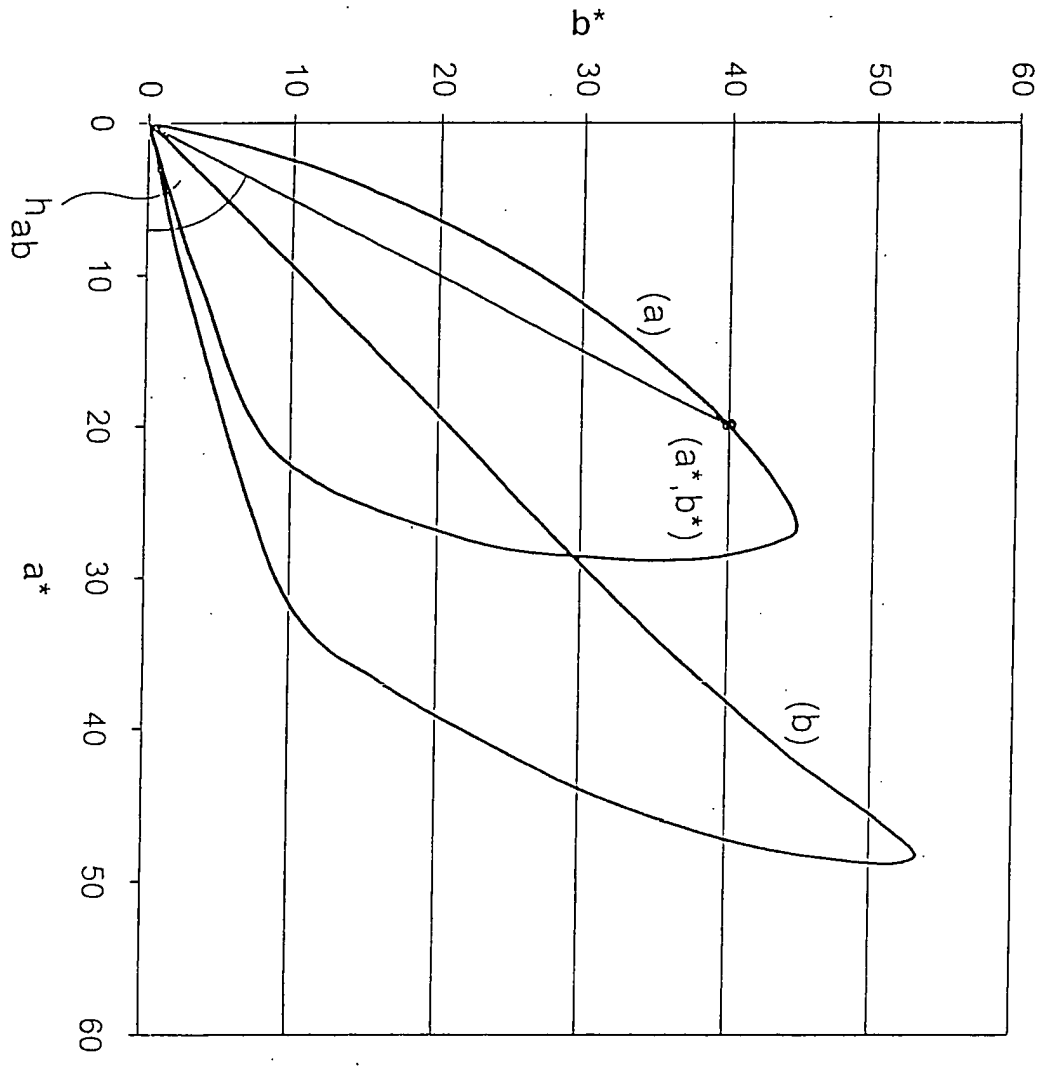
I355371



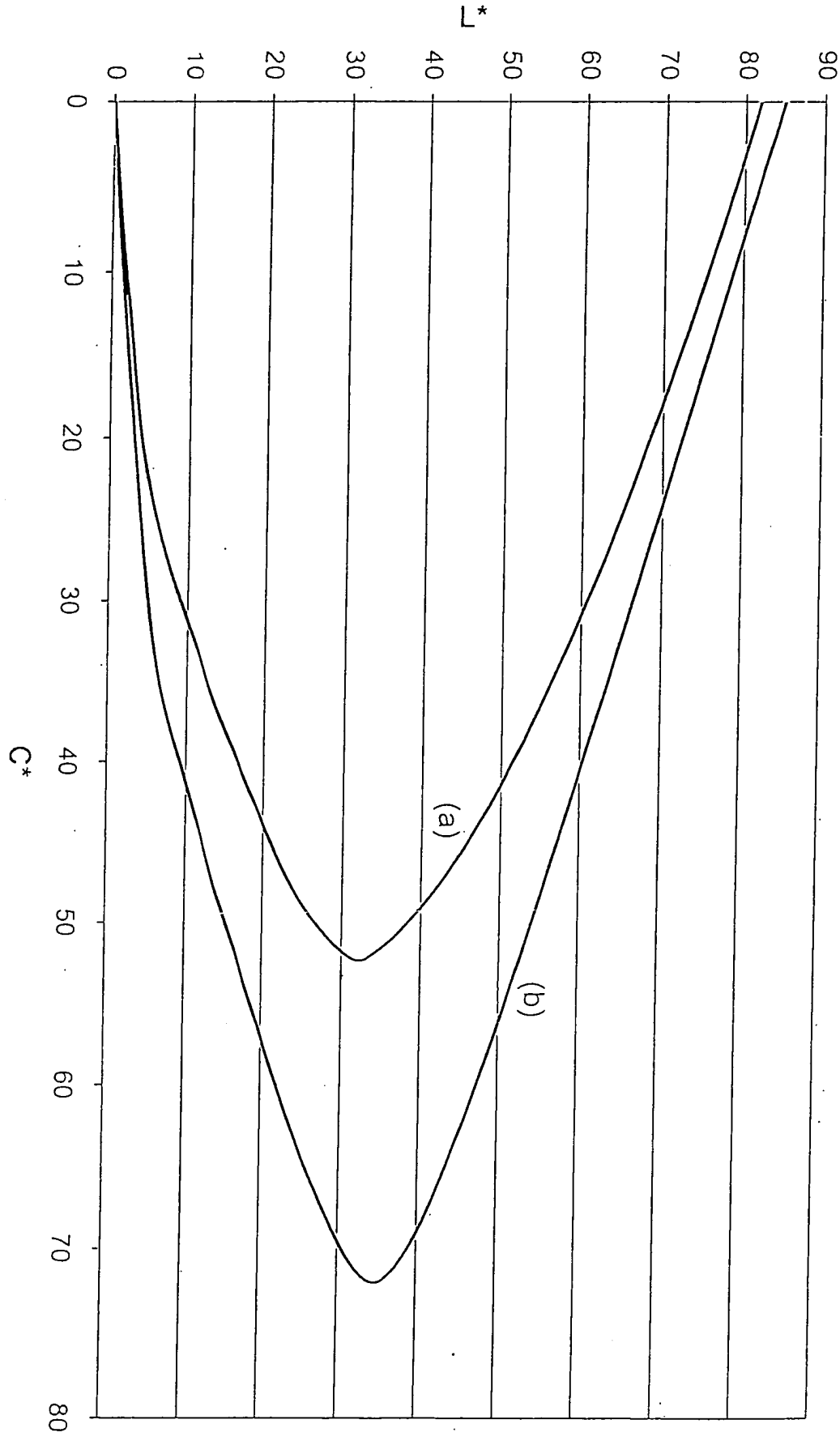
第 2 圖


吸收係數 (cm-1)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
200
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)
(a)
(b)

第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

100. 8.24 修正 補充

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造具有所需色彩之單晶CVD鑽石之方法，包括下列步驟：提供有色單晶CVD鑽石，以及於鑽石穩定壓力下或於惰性氣氛或穩定氣氛下，於1200℃-2500℃範圍之溫度加熱處理該鑽石。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單晶CVD鑽石係呈層狀形式。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該層單晶CVD鑽石具有厚度大於1毫米。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該單晶CVD鑽石層於其厚度具有均勻晶體品質。
5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該單晶CVD鑽石係呈該層之小塊形式。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該單晶CVD鑽石小塊為寶石。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該寶石具有三個正交維度，各個維度皆超過1毫米。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單晶CVD鑽石具有於實心鑽石之氮濃度為0.05-50 ppm。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該範圍之下限為0.1 ppm。
10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該範圍之下限為0.2 ppm。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該範圍之下限為0.3

ppm。

12. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該範圍之上限為30 ppm。

13. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該範圍之上限為20 ppm。

14. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該範圍之上限為10 ppm。

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石係於一種使用氣相的合成方法製造，氣相中之氮濃度係於0.5 ppm-500 ppm之範圍。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該於氣相之氮濃度係於1 ppm-100 ppm之範圍。

17. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該於氣相之氮濃度係於2 ppm-30 ppm之範圍。

18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後CVD鑽石之優勢色彩非為褐色。

19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中加熱處理後，該CVD鑽石色彩係於桃色-綠色之範圍。

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中於加熱處理後之CVD鑽石色彩為桃色。

21. 如申請專利範圍第19項之方法，其中於加熱處理後之CVD鑽石色彩為特級桃色。

22. 如申請專利範圍第19項之方法，其中於加熱處理後之CVD鑽石色彩為綠色。

23. 如申請專利範圍第19項之方法，其中於加熱處理後之CVD鑽石色彩為特級綠色。

24. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石於加熱處理後為近無色。

25. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石於加熱處理後為無色。

26. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石於加熱處理後之色調角係小於65度。

27. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石於加熱處理後之色調角係小於60度。

28. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石於加熱處理後之色調角係小於55度。

29. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該CVD鑽石於加熱處理後之色調角係小於50度。

30. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有CIE Lab b*座標於$0 \le b^* \le 8$之範圍。

31. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有CIE Lab b*座標於$0 \le b^* \le 4$之範圍。

32. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有CIE Lab b*座標於$0 \le b^* \le 2$之範圍。

33. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由

該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有CIE Lab b*座標於0≤b*≤1之範圍。

34. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有飽和度(C*)係小於10。

35. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有飽和度(C*)係小於5。

36. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於加熱處理後，由該鑽石製造的厚度1毫米平行邊層具有飽和度(C*)係小於2。

37. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加熱處理係於適合增加、修改、降低或去除促成色彩的吸收頻帶或其它成分之條件下進行。

38. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加熱處理係於適合減少造成光譜寬廣區吸收之缺陷濃度之條件下進行。

39. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單晶CVD鑽石具有吸收帶取中於約350奈米，以及加熱處理係於適合以加強鑽石色彩之方式變更吸收帶之條件下進行。

40. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單晶CVD鑽石具有吸收帶取中於約510奈米，以及加熱處理係於適合以加強鑽石色彩之方式變更吸收帶之條件下進行。

41. 如申請專利範圍第39項之方法，其中該吸收帶之變更為吸收帶之減少或去除。

42. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單晶CVD鑽石有一頻帶取中於近紅外光，該頻帶係延伸入可見光之紅區；以及加熱處理係於適合加強鑽石色彩之方式變更吸收帶之條件下進行。

43. 如申請專利範圍第42項之方法，其中該吸收帶之變更為降低或提高吸收帶強度。

44. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加熱處理係於鑽石穩定壓力下於至少1600℃之溫度進行。

45. 如申請專利範圍第44項之方法，其中該加熱處理係於鑽石穩定壓力下於至少1600-1700℃間之溫度進行。

46. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加熱處理係於不超過1900℃之溫度，於石墨穩定區之壓力，於惰性氣氛或穩定氣氛下進行。

47. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加熱處理係於不超過1800℃之溫度，於石墨穩定區之壓力，於惰性氣氛或穩定氣氛下進行。

48. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該加熱處理係於不超過1600℃之溫度，於石墨穩定區之壓力，於惰性氣氛或穩定氣氛下進行。

49. 如申請專利範圍第46項之方法，其中該加熱處理係於不超過1400℃之溫度，於石墨穩定區之壓力，於惰性氣氛或穩定氣氛下進行。

50. 如申請專利範圍第46項之方法，其中該惰性氣氛為氬氣。

51. 一種單晶鑽石層，其係經由如申請專利範圍第1項之方法製造，供用於光學應用。

52. 一種單晶鑽石層，其係經由如申請專利範圍第1項之方法製造，供用作為電磁透射窗。

53. 一種單晶CVD鑽石層，其係經由如申請專利範圍第1項之方法製造，其具有色彩於桃色-綠色之範圍。

54. 如申請專利範圍第53項之單晶CVD鑽石層，其中該色彩為特級桃色。

55. 如申請專利範圍第53項之單晶CVD鑽石層，其中該色彩為特級綠色。

56. 如申請專利範圍第53項之單晶CVD鑽石層，其具有厚度至少為1毫米。

57. 如申請專利範圍第53項之單晶CVD鑽石層，其於其厚度具有均勻晶體品質。

58. 一小塊單晶CVD鑽石，該單晶CVD鑽石係由如申請專利範圍第53項之單晶CVD鑽石層製造。

59. 如申請專利範圍第58項之小塊單晶CVD鑽石，其具有寶石形狀。

60. 如申請專利範圍第59項之小塊單晶CVD鑽石，其具有三個正交維度，各個維度各自超過1毫米。