

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5296533号  
(P5296533)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日(2013.6.21)

(51) Int.Cl. F I  
**C 3 O B 29/04 (2006.01)** C 3 O B 29/04 E

請求項の数 20 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2008-513590 (P2008-513590)	(73) 特許権者	500026234
(86) (22) 出願日	平成18年5月23日 (2006.5.23)		カーネギー イン스티テューション オブ ワシントン
(65) 公表番号	特表2008-542168 (P2008-542168A)		アメリカ合衆国20005, ワシントン, ディ. シー. エヌ. ダブリュ., ピー ス トリート 1530
(43) 公表日	平成20年11月27日 (2008.11.27)	(74) 代理人	100092783
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/019752		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開番号	W02006/127611	(74) 代理人	100095360
(87) 国際公開日	平成18年11月30日 (2006.11.30)		弁理士 片山 英二
審査請求日	平成21年4月1日 (2009.4.1)	(74) 代理人	100120134
(31) 優先権主張番号	60/684, 168		弁理士 大森 規雄
(32) 優先日	平成17年5月25日 (2005.5.25)	(74) 代理人	100104282
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高成長速度での無色単結晶CVDダイヤモンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダイヤモンドの製造方法であって、

i) ダイヤモンドの成長表面の温度を前記ダイヤモンドの成長表面を横断する全ての温度勾配が20 未満となるように制御すること、および

ii) 単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、成長温度で、H<sub>2</sub>の単位あたり8%~20%のCH<sub>4</sub>およびCH<sub>4</sub>の単位あたり5~25%のO<sub>2</sub>を含む雰囲気を含む被着チャンバ内で成長させることを含み、

前記成長した単結晶ダイヤモンドが立方体のダイヤモンドであって、

N<sub>2</sub>が前記被着チャンバ内に添加されなく、且つ、

前記ダイヤモンドの成長速度が50 μm/時を上回るものである、

前記方法。

【請求項2】

前記雰囲気が100~300トールの圧力を有する、請求項1の方法。

【請求項3】

前記圧力が160~220トールである、請求項2の方法。

【請求項4】

前記成長温度が700~1100 である、請求項1の方法。

【請求項5】

前記ダイヤモンドが1.2cm厚を上回るまで成長する、請求項1の方法。

## 【請求項 6】

前記ダイヤモンドが5カラットを上回るまで成長する、請求項1の方法。

## 【請求項 7】

前記ダイヤモンドが10カラットを上回るまで成長する、請求項1の方法。

## 【請求項 8】

ダイヤモンド成長速度が100  $\mu\text{m}/\text{時}$ を上回る、請求項1の方法。

## 【請求項 9】

ダイヤモンド種をホルダ内に配置する工程をさらに含む、請求項1の方法。

## 【請求項 10】

単結晶ダイヤモンドの成長工程の後にダイヤモンドを前記ホルダ内で再配置する工程をさらに含む、請求項9の方法。 10

## 【請求項 11】

単結晶ダイヤモンドを成長させながらダイヤモンドを前記ホルダ内で再配置する工程をさらに含む、請求項9の方法。

## 【請求項 12】

前記ダイヤモンド種が、天然無色Iaダイヤモンド；天然無色IIaダイヤモンド；HPHT合成黄色Ibダイヤモンド；およびSC-CVDダイヤモンドからなる群の一種である、請求項9の方法。

## 【請求項 13】

前記ダイヤモンド種がSC-CVDダイヤモンドである、請求項12の方法。 20

## 【請求項 14】

前記SC-CVDダイヤモンド種が{100}面を有する、請求項13の方法。

## 【請求項 15】

前記ダイヤモンドの成長が3つの次元に沿う、請求項1の方法。

## 【請求項 16】

前記ダイヤモンド種が6つの{100}面を有する、請求項14の方法。

## 【請求項 17】

前記ダイヤモンドが300カラットを上回るまで成長する、請求項16の方法。

## 【請求項 18】

前記ダイヤモンドが立方体となるように成長する、請求項1の方法。 30

## 【請求項 19】

前記立方体のダイヤモンドの各寸法が少なくとも1インチである、請求項1の方法。

## 【請求項 20】

製造されるダイヤモンドが人造HPHT IIa型ダイヤモンドに対応するUV-VISスペクトルを有する、請求項1の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

(政府関与の記載)

本発明は、米国科学財団によって授与された認可EAR-0421020の下、政府の支援をもってなされた。政府は本発明において特定の権利を有する。 40

## 【0002】

(コンパクトディスクに関して提出された資料の参照による組み込み)

該当なし。

## 【0003】

(配列表)

該当なし。

## 【0004】

本発明はダイヤモンドの製造方法に関する。特に、本発明は、マイクロ波プラズマ化学蒸着(MPCVD)を用い、被着チャンバ内で、無色単結晶ダイヤモンドを高成長速度 50

で製造する方法に関する。

【背景技術】

【0005】

合成ダイヤモンドの大規模製造は研究および産業の両者の長年の目的である。ダイヤモンドは、その宝石特性に加えて、最も硬い公知の物質であり、最も高い公知の熱伝導率を有し、かつ多種多様な電磁気放射線に対して透明である。したがって、宝石としてのその価値に加えて、多くの産業におけるその広範囲の用途のために貴重である。

【0006】

少なくとも最近20年間で、少量のダイヤモンドを化学蒸着(CVD)によって製造する方法が利用可能となっている。B. V. Spitsynらによって"Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces," Journal of Crystal Growth, vol. 52, pp. 219-226に報告されるように、それらの方法は、メタンもしくは他の単純な炭化水素ガスと水素ガスとの組み合わせを減圧および800~1200の温度で用いることによる基体上でのダイヤモンドのCVDを含む。水素ガスを含めることでダイヤモンドの核形成および成長に伴うグラファイトの形成が防止される。この技術で1 $\mu$ m/時までの成長速度が報告されている。

10

【0007】

これに引き続く、例えば、"Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma," Journal of Crystal Growth, vol. 62, pp. 642-644において報告されるKamoらの研究は、マイクロ波プラズマ化学蒸着(MPCVD)を用いて1~8kPaの圧力、800~1000の温度、300~700Wのマイクロ波出力、2.45GHzの周波数でダイヤモンドを製造することを示す。Kamoらの方法においては1~3%の濃度のメタンガスが用いられた。3 $\mu$ m/時の最大成長速度がこのMPCVD法を用いて報告されている。上記方法および幾つかの他の報告された方法においては、成長速度は僅か毎時数マイクロメートルに制限される。

20

【0008】

現在に至るまで、公知の高成長速度法は多結晶形態のダイヤモンドのみを生成している。しかしながら、単結晶化学蒸着(SC-CVD)ダイヤモンドの成長速度を改善する新規方法が近年報告されており、これらの方法が宝石、光学および電子工学にダイヤモンドを適用する新たな機会を拓いている[1、2]。幾つかの他のグループがSC-CVDダイヤモンドの成長を開始している[3、4、5]。しかしながら、これまでに報告されたSC-CVDダイヤモンドは比較的小さく、変色し、および/もしくは傷が入っている。大きく(例えば、商業的に入手可能な高圧高温(HPH T)合成Ib黄色ダイヤモンドのように、3カラット超)、無色で、無傷の合成ダイヤモンドは、低成長および他の技術的困難性のため、難題のままである[7、8、9]。HPHTアニリングのない状態でのSC-CVDダイヤモンドの色は明褐色から暗褐色までの範囲をとり得、したがって、宝石としての、並びに光学、化学的研究およびダイヤモンド・ベースの電子工学における適用性が制限される[6、7、8]。SC-CVDダイヤモンドはIIa型、すなわち、10ppm未満の窒素を有するものと特徴付けられており、かつ様々な欠陥および/もしくは不純物から生じる色合いおよび他の光学特性を有する。

30

40

【0009】

窒素を添加し、天然もしくはHPHT合成基体の代わりに切断SC-CVDシード上に被着させることで、厚みが4.5mmの単結晶褐色SC-CVDダイヤモンドを約100マイクロメートル/時の高成長速度で製造することができる[1、2]。10カラットのダイヤモンド結晶は、商業的に入手可能なHPHTダイヤモンドおよび参考文献[7、8、9、10]に報告されるSC-CVDダイヤモンドの約5倍である。より大きな質量(100カラット超)を有する単結晶ダイヤモンドが高圧研究用のアンビルとして必要であり、より大きな側面寸法(2.5cm超)を有する結晶がレーザーウィンドウおよびダイヤモンド・ベースの電子装置の基体などの用途に必要である。高い光学的品質(UV-可視-IR透過)および化学的純度が上記用途の全てに必要である。これまでに製造された

50

大型SC-CVDダイヤモンドは、その褐色がかった色のため、問題を提示する。

【0010】

多結晶CVDダイヤモンドの成長において酸素を添加する試みがなされている。これらの効果には、ダイヤモンド形成の領域の拡大[12]、ケイ素および水素不純物濃度の減少[13]、非ダイヤモンド炭素の優先的なエッチング[11、14]並びに不純物が存在しないことによるダイヤモンドクラックの防止の試み[13]が含まれる。これらの試みは多結晶ダイヤモンドのエッチングおよび合成に向けられていたが、SC-CVDダイヤモンドの製造に向けられてはいなかった。

【0011】

Hemleyらの米国特許第6,858,078号はダイヤモンドを製造するための装置および方法に向けられる。開示される装置および方法は、単結晶CVDダイヤモンドを急速に生成する手段としては先駆けではあるが、明褐色のダイヤモンドの生成につながり得る。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

このため、大きく、高品質の単結晶ダイヤモンドを高成長速度で生成し、かつそれらを無色(すなわち、高UV-可視-IR透過)で生成する必要性が残っている。

【0013】

したがって、本発明は、関連技術の制限および不利益による問題の1つ以上を実質的に取り除くダイヤモンドの製造方法に向けられる。

20

【0014】

本発明の目的は、ダイヤモンドをマイクロ波プラズマ化学蒸着システムにおいて高成長速度で製造するための方法に関する。

【0015】

本発明のさらなる特徴および利点は以下の説明において記載され、かつ、部分的には、その説明から明らかであり、もしくは本発明の実施によって理解され得る。本発明の目的および他の利点は、本明細書および請求の範囲に加えて、添付の図面において特に指示される構造によって実現し、かつ得ることができるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0016】

これらの、および他の利点を達成するため、具体化され、かつ広範に記載される本発明の目的によると、本発明の一実施形態は、ダイヤモンドの成長表面の温度をそのダイヤモンドの成長表面を横断する全ての温度勾配が約20未満となるように制御すること、および単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、成長温度で、 $H_2$ の単位あたり約8%~約20%の $CH_4$ および $CH_4$ の単位あたり約5%~約25%の $O_2$ を含む雰囲気を含む被着チャンバ内で成長させることを含む。

30

【0017】

別の実施形態において、ダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドの成長表面の温度を制御すること、および単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、成長温度で、約100~約300トールの圧力を伴い、 $H_2$ の単位あたり約8%~約20%の $CH_4$ および $CH_4$ の単位あたり約5%~約25%の $O_2$ を含む雰囲気を含む被着チャンバ内で成長させることを含む。

40

【0018】

本発明の別の実施形態において、ダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドの成長表面の温度を制御すること、および単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、約700~約1100の成長温度で、被着チャンバ内で成長させることを含む、ここで、チャンバ内の雰囲気は $H_2$ の単位あたり約8%~約20%の $CH_4$ および $CH_4$ の単位あたり約5%~約25%の $O_2$ を含む。

【0019】

本発明の別の実施形態において、ダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドの成長表面

50

の温度を制御すること、および単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、成長温度で、被着チャンバ内で成長させることを含み、ここで、チャンバ内の雰囲気は $H_2$ の単位あたり約8%～約20%の $CH_4$ および $C_2H_4$ の単位あたり約5%～約25%の $O_2$ を含み、並びに成長速度は約 $50\ \mu m/時$ を上回る。

【0020】

本発明の別の実施形態において、ダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドの成長表面の温度を制御すること、および単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、成長温度で、被着チャンバ内で成長させることを含み、ここで、チャンバ内の雰囲気は $H_2$ の単位あたり約8%～約20%の $CH_4$ および $C_2H_4$ の単位あたり約5%～約25%の $O_2$ を含み、並びにダイヤモンドは10カラットを上回るまで成長する。

10

【0021】

本発明の別の実施形態において、ダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドの成長表面の温度を制御すること、および単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、成長温度で、被着チャンバ内で成長させることを含み、ここで、チャンバ内の雰囲気は $H_2$ の単位あたり約8%～約20%の $CH_4$ および $C_2H_4$ の単位あたり約5%～約25%の $O_2$ を含み、並びに製造されるダイヤモンドは実質的に無色であり、および人造HPHT I Ia型ダイヤモンドに実質的に類似するUV-VIS吸収スペクトルを有する。

20

【0022】

本発明の別の実施形態において、ダイヤモンドの製造方法はダイヤモンドの成長表面の温度を、成長するダイヤモンド結晶の温度が $900\sim 1400$ の範囲内となるように、並びにダイヤモンドを高融点および高熱伝導率を有する物質で製造されるヒートシンクホルダに搭載してダイヤモンドの成長表面を横断する温度勾配が最小になるように制御すること；並びに単結晶ダイヤモンドを、ダイヤモンドの成長表面上でのマイクロ波プラズマ化学蒸着により、 $H_2$ の単位あたり約8%～約20%の $CH_4$ および $C_2H_4$ の単位あたり約5%～約25%の $O_2$ を含む雰囲気を含む被着チャンバ内で成長させることを含む。

【0023】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明の両者が例示的および説明的なものであり、特許請求される本発明のさらなる説明を提供しようとするものであることは理解されるべきである。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

ここで、本発明の好ましい実施形態を詳細に参照し、その例を添付の図面に図示する。図1は本発明の一実施形態によるダイヤモンド製造システム100の図であり、被着装置102の断面が示される。このダイヤモンド製造システム100はマイクロ波プラズマ化学蒸着(MPCVD)システム104を含み、このシステムは被着装置102に加えて反応体およびプラズマ制御106を含む。例えば、MPCVDシステム104はセキテクノロン株式会社(東京、日本)によって製造されるSEKI AX6550であり得る。このシステムは $2.45\ GHz$ の周波数で6キロワットの出力を生成することができる。別の例として、MPCVDシステム104はセキテクノロン株式会社によって製造されるSEKI AX5250であり得る。このシステムは $2.45\ GHz$ の周波数で5キロワットの出力を生成することができる。別の例として、MPCVDシステム104はWave mat, Inc.によって製造されるWAVEMAT MPDR 330 313 EHPであり得る。そのようなMPCVDシステムは $2.45\ GHz$ で6キロワットの出力を生成することができ、かつ約 $5,000$ 立方センチメートルのチャンバ容積を有する。しかしながら、MPCVDシステムの仕様は、被着プロセスの規模に従い、被着面積のサイズおよび/もしくは被着速度の点で変化し得る。

40

【0025】

50

MPCVDシステム104は1つのチャンバを被着装置102内に含み、この装置はそのチャンバの封着に用いられるベルジャー108によって、少なくとも部分的に、規定される。MPCVDの稼働に先立ち、チャンバ内の空気を抜く。例えば、第1の機械式真空ポンプを用いてチャンバから空気を抜いた後、第2の高真空型の真空ポンプ、例えば、ターボポンプもしくはクライオポンプでチャンバ内の空気をさらに引き出す。チャンバ内に間隔を空けて配置される一組のプラズマ電極により、チャンバ内にプラズマを発生させる。これらのポンプもプラズマ電極も図1には図示されない。

【0026】

被着装置102は、MPCVDシステム104のチャンバ内に設置された検体ホルダ組立体120をも含む。典型的には、検体ホルダ組立体は、図1に示されるように、被着装置102の被着チャンバ床122の中央に位置する。図1に示される検体ホルダ組立体120は断面が示される。検体ホルダ組立体120は被着装置102の底に設置されたステージ124を含む。

10

【0027】

図1に示されるように、ステージ120は被着チャンバ床122にボルト126aおよび126cを用いて取り付けることができる。ステージ124はモリブデンもしくは高い熱伝導率を有するあらゆる他のタイプの物質であり得る。加えて、ステージ124は、冷却剤パイプ128を介してステージ124内を通過する冷却剤により、ダイヤモンドの成長プロセスの最中に冷却することができる。この冷却剤は水、冷媒もしくはステージを冷却するのに十分な熱保持能力を有する他のタイプの流体であり得る。図1においては、冷却剤パイプはステージ124を通過するU字型通路を有するものとして示されるが、冷却剤パイプ128は、ステージ124をより効率的に冷却するため、らせん形状通路もしくは他のタイプの通路をステージ124内に有することができる。

20

【0028】

検体ホルダ組立体120のステージ124上には、図1に示されるように、ダイヤモンド136を保持するシース134の周りでコレット132aおよび132bを締めるための、位置決めネジ、例えば、ネジ131aおよび131cを有するセットリング130が位置する。シース134はホルダであり、これはダイヤモンド136の最上面の端部に隣接するダイヤモンド136の側面と熱的に接触する。コレット132aおよび132bがネジ131によってシース134上で締められているため、シース134はダイヤモンド136を静止位置で保持し、かつヒートシンクとして作用してダイヤモンド136の成長表面の端部に沿う双晶もしくは多結晶ダイヤモンドの形成を防止する。

30

【0029】

ダイヤモンド136はダイヤモンド種部分138および成長ダイヤモンド部分140を含むことができる。ダイヤモンド種部分138は製造ダイヤモンドであっても天然ダイヤモンドであってもよい。一実施形態において、種は、天然の無色Iaダイヤモンド；無色IIaダイヤモンド；HPHT合成黄色Ibダイヤモンド；およびSC-CVDダイヤモンドからなる群の一種である。別の実施形態において、種はSC-CVDダイヤモンドである。別の実施形態において、種は{100}面を有するSC-CVDダイヤモンドである。別の実施形態において、種は6つの{100}面を有するSC-CVDダイヤモンドである。別の実施形態において、種の全ての最上{100}面は約1~約100mm<sup>2</sup>の面積を有する。

40

【0030】

図1に示されるように、ダイヤモンド136の最上面もしくは成長表面は、共振出力を有するプラズマ141の領域内、被着チャンバ床122の上方の高さHに位置する。共振出力はプラズマ141内での最大共振出力もしくはそれらのある程度のものであり得る。ダイヤモンド136の最上面もしくは成長表面は最初はダイヤモンド種部分138、次いで、ダイヤモンドが成長するに従い、成長ダイヤモンド部分140である。

【0031】

図1に示されるように、シース134の最上端はダイヤモンド136の最上面もしくは

50

最上端の直下の距離Dにある。この距離Dはダイヤモンド136の成長表面の端部をプラズマ141に露出するのに十分な大きさでなければならない。しかしながら、距離Dは、ダイヤモンド136の成長表面の端部に沿った双晶もしくは多結晶ダイヤモンドの形成を防止するシース134のヒートシンク効果を妨げるほど大きくすることはできない。したがって、Dは指定された距離範囲、例えば、0～1.5mm内になければならない。距離Dおよび高さHは、図1に示されるように、セットリング130のネジ131を用い、ダイヤモンド136をシース内に配置し、シースをコレット132aおよび132b内に配置し、次いでネジ131を締めることによって手で固定する。

#### 【0032】

図2は図1に示される被着装置の斜視図である。図2の被着チャンバ床122の中央には中心窪み125を有する円形ステージ124が存在する。図2に示されるように、ステージ124はボルト126a～126dによって所定位置に保持される。ステージ124はモリブデンもしくは高い熱伝導率を有する他の物質で形成することができる。4つのネジ131a～131bを有するセットリング130がステージ124の窪み125内にコレット132a～132bと共に位置する。代替物においては、セットリング130をステージ124にボルト留めしてステージとセットリングとの熱伝導を高めることができる。

10

#### 【0033】

図2aに示されるように、矩形シース134（これは、長さの短い矩形管構造もしくは矩形に折り畳まれたシートのいずれであってもよい）は、その内部にダイヤモンド136を伴って、コレット132aおよび132b内に位置する。シース124はモリブデンもしくは高い熱伝導率を有する他のあらゆるタイプの物質であり得る。シース134がダイヤモンド136の4側面でヒートシンクとして作用するようシース134がダイヤモンド136に締め付けられるように、ネジ131a～131dはコレット132a～132b上で締める。図1に示されるように、シース134はステージ124とも熱的に接触する。コレット132a～132bはステージ124と熱的に接触し、熱をシース134からステージ124に移すためのサーマルマスとしての役割を果たす。ダイヤモンド136へのシース134の締め付けはダイヤモンドとシースとの熱的接触の質を高める。図1に示されるように、シース134はステージ124とも熱的に接触することができる。シースおよびダイヤモンドの両者について矩形形状が図2aに示されるが、シースおよびダイヤモンドはあらゆる幾何形状、例えば、楕円形、円形もしくは多角形を有することができる。シースもしくはホルダの形状はダイヤモンドと実質的に同じでなければならない。

20

30

#### 【0034】

図1および2aに示される本発明の例示的实施形態において、ステージ124は約10.1cmの直径を有することができ、シース134は約2.5cmの幅であり得る。このステージおよびシース134に対して選択される寸法に関わりなく、ステージ122、モリブデンシース124およびコレット132のサーマルマスはダイヤモンド136に最適なヒートシンクを提供するように調節することができる。加えて、冷却剤パイプ128の経路および広がり、特にとりわけ大きなダイヤモンドを製造しようとする場合、より高い冷却効果のために修正することができる。さらに、冷媒もしくは他の低温流体を冷却剤として用いることができる。

40

#### 【0035】

モリブデンはステージ124、セットリング130、コレット132、シース134および他の構成要素に用いられる唯一の潜在的物質である。モリブデンは、2617という高い融点および高い熱伝導率を有するため、これらの構成要素に適切である。加えて、大きなグラファイトの構築はモリブデン上では形成される傾向にはない。処理温度を上回る高い融点およびモリブデンに匹敵する熱伝導率を有する他の物質、例えば、モリブデン-タングステン合金もしくは加工セラミクスをモリブデンの代わりに用いることができる。

#### 【0036】

50

図1に戻って、ダイヤモンド製造システム100の別の構成要素は非接触測定装置、例えば、赤外パイロメータ142であり、これはダイヤモンド種138および、後には、成長したダイヤモンド140の温度を成長プロセスの最中にダイヤモンド136と接触することなしに監視するのに用いられる。赤外パイロメータ142は、例えば、Oakland, N. J. の Mikron Instruments, Inc. 製の MMRON M77/78 二色赤外パイロメータであり得る。赤外パイロメータ142はダイヤモンド種138もしくは、後には、成長したダイヤモンド140に2mmの目標領域寸法で合焦する。赤外パイロメータ142を用いることにより、ダイヤモンド136の成長表面の温度が1以内まで測定される。

#### 【0037】

図1のダイヤモンド製造システム100はMPCVDプロセスコントローラ144をも含む。MPCVDプロセスコントローラ144は、典型的には、MPCVDシステム104の一構成要素として提供される。当分野において周知のように、MPCVDプロセスコントローラ144は、プロセス温度、ガス流量、プラズマパラメータおよび反応体流量を含むがこれらに限定されるものではない幾つかのMPCVDパラメータに、反応体およびプラズマ制御106を用いることによってフィードバック制御を施す。MPCVDプロセスコントローラ144はメインプロセスコントローラ146と協働して稼働する。メインプロセスコントローラ146は、MPCVDコントローラ144、赤外パイロメータ142およびダイヤモンド製造システム100における他の構成要素の他の測定装置からの入力を受け、プロセス全体にわたる実行レベルの制御を実施する。例えば、メインプロセス

#### 【0038】

メインプロセスコントローラ146は、汎用コンピュータ、特殊目的演算システム、例えば、ASIC、もしくはMPCVDプロセスを制御するための他のあらゆるタイプの演算システムであり得る。メインプロセスコントローラ146のタイプに依存して、2つの構成要素の機能を統合するため、MPCVDプロセスコントローラ144をメインプロセスコントローラに組み込むことができる。例えば、メインプロセスコントローラ146は、プロセスパラメータの全てを制御、記録および報告する機能が装備されるように、Austin, Tex. の National Instruments, Inc. 製の LabVIEW プログラム言語および LabVIEW プログラムを備える汎用コンピュータであり得る。

#### 【0039】

図1のメインプロセスコントローラ146は、ダイヤモンドの成長表面を横断する全ての温度勾配が20以下であるように、成長表面の温度を制御する。成長表面温度および成長表面温度勾配全体にわたる正確な制御は、大きな単結晶ダイヤモンドが成長できるように、多結晶ダイヤモンドもしくは双晶の形成を防止する。ダイヤモンド136の成長表面を横断する温度勾配の全てを制御する能力は、ステージ124のヒートシンク能力、プラズマ141内でのダイヤモンドの最上面の配置、ダイヤモンドの成長表面が受けるプラズマ141の均一性、ダイヤモンドの端部からホルダもしくはシース134を介してステージ124への熱移動の品質、マイクロ波出力の制御性、冷却剤流速、冷却剤温度、ガス流速、反応体流速および赤外パイロメータ142の検出能力を含む幾つかの要素の影響を受ける。パイロメータ142からの温度測定に基づき、メインプロセスコントローラ146は成長表面の温度を、成長表面を横断する全ての温度勾配が20未満となるように、プラズマ141に対するマイクロ波出力、冷却剤流速、冷却剤温度、ガス流速および反応体流速のうちの少なくとも1つを調節することによって制御する。

#### 【0040】

図2bは、ダイヤモンド136の成長表面137に沿って例示点P1、P2、P3およびP4を示す、図1に示されるダイヤモンド136の斜視図である。図2bはダイヤモンド136の成長表面137もしくは最上端139とシース134の端部135との距離D

10

20

30

40

50

も示す。典型的には、成長表面を横断する温度差の点で、大きな温度変化がダイヤモンドの成長表面の端部と中央との間に生じる。例えば、点P1とP3との間よりも点P1とP2との間により大きな温度勾配が生じる。別の例においては、点P4とP3との間よりも点P4とP2との間により大きな温度勾配が生じる。したがって、ダイヤモンドの成長表面の温度を成長表面を横断する全ての温度勾配が20 未満となるように制御するには、少なくとも、成長表面137の中央と端部139との間の温度測定を考慮しなければならない。例えば、メインコントローラ146は、点P1とP2との間の温度勾配が20 未満となるように成長表面の温度を制御することができる。

#### 【0041】

赤外パイロメータのスポットサイズは、ダイヤモンドの最上面を横断する温度勾配、したがって、ダイヤモンドの成長速度の監視能力に影響を及ぼし得る。例えば、ダイヤモンドのサイズが赤外パイロメータのスポットサイズと比較して大きい場合、ダイヤモンドの成長表面の各端部の温度は赤外パイロメータの視野外となり得る。したがって、大きい成長面積を有するダイヤモンドには複数の赤外パイロメータを用いるべきである。複数のパイロメータの各々はダイヤモンドの表面の異なる端部、好ましくは、存在するのであれば、角の近くに焦点を合わせるべきである。したがって、図1に示されるメインプロセスコントローラ146は、複数のパイロメータからの重複する視野を統合してダイヤモンドの表面を横断する温度の連続「マップ」を生成するか、もしくは重複しない視野の間を内挿してダイヤモンドの成長表面を横断する温度の解釈「マップ」を生成するようにプログラムされるべきである。代替物においては、成長表面の中央に対する1つの端部もしくは角点との温度勾配をダイヤモンドの成長表面を横断して存在する最大温度勾配を示すものとして監視することができる。

#### 【0042】

温度制御のための赤外パイロメータ142に加えて、他のプロセス制御機器をダイヤモンド製造システム100に含めることができる。さらなるプロセス制御機器は、成長プロセスが進行している間にダイヤモンド136のタイプおよび品質を決定するための装備を含むことができる。そのような装備の例には、本質的に光学的であり、かつ成長が進行している間に赤外パイロメータ142と同じ点に焦点を合わせてダイヤモンドの構造および品質に関するデータを得ることができる、可視、赤外およびラマン分光計が含まれる。さらなる機器が提供される場合、それは、メインプロセスコントローラ146がその機器を制御し、かつそれらの分析方法の結果を他の状態情報と共に提示するように、メインプロセスコントローラ146に接続することができる。さらなるプロセス制御機器は、実験の設定の上で、プロセスを「スケールアップ」してより大きなダイヤモンドを製造する上で、および既存のダイヤモンド製造システム100および対応するプロセスに対する品質制御努力の上で特に有用であり得る。

#### 【0043】

ダイヤモンド136が成長するに従い、距離Dおよび高さHの両者が増加する。距離Dが増加するに従い、ダイヤモンド136の成長表面の最上端139に対するシース134のヒートシンク能力が低下する。加えて、プラズマの特徴、例えば、温度および/もしくは均一性はダイヤモンド136の成長表面がプラズマ141内に拡張するに従って変化する。ダイヤモンド製造システム100においては、成長プロセスが周期的に停止するので、ダイヤモンド136の位置をシース134に対して下方に調節して距離Dを減少させ、かつダイヤモンド136およびシース134の両者を被着チャンバ床122に対して下方に調節して高さHを減少させることができる。この再配置は、プラズマ141内の共振出力の望ましい領域内でダイヤモンド136の成長表面上でのダイヤモンド成長を生じさせ、赤外パイロメータ142およびあらゆる追加機器をダイヤモンド136の成長表面上に合焦させたままとし、かつダイヤモンド136の成長表面端部から熱を吸い込むのに効率的な熱的接触を維持する効果を有する。しかしながら、成長プロセスの反復停止は大規模製造には不利であり、慎重に行わなかった場合、プロセスに汚染を導入する機会が増加する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 4 】

図3は本発明の一実施形態によるダイヤモンド製造装置300の図であり、ダイヤモンド成長プロセスの最中にダイヤモンド136を移動させるための検体ホルダ組立体320を備える被着装置304の断面が示される。ダイヤモンド製造装置300の構成要素の幾つかはダイヤモンド製造システム100のものと実質的に同じであり、したがって、図3において同様にナンバリングされる構成要素の説明には図1に関する上の考察で十分である。例えば、図3におけるパイロメータ142、被着チャンバ床122、冷却剤パイプ128およびベルジャー108は図1において説明されるものと実質的に同じである。

## 【 0 0 4 5 】

図3に示されるように、ダイヤモンド136は検体ホルダ組立体320のシース134内のダイヤモンドアクチュエータ部材360に搭載される。ダイヤモンド136は、シース134内で、成長表面に対して実質的に垂直である軸に沿って移動するダイヤモンドアクチュエータ部材360上にスライド可能に搭載される。ダイヤモンドアクチュエータ部材360はステージ324を通過して突出し、ステージ324の下方から、図3において冷却剤およびダイヤモンド/ホルダ制御329の一部として示されるダイヤモンド制御で制御される。ダイヤモンドアクチュエータ部材360はダイヤモンド136の成長表面と被着チャンバ床122との間の高さHを設定するためのものである。図3におけるダイヤモンドアクチュエータ部材360はネジが切られたロッドとして示されるが、ダイヤモンドアクチュエータ部材はダイヤモンド136を被着チャンバ底の上方の高さもしくは位置に配置可能なあらゆる幾何形状のものであり得る。当業者は、ベルジャー内に配置される構成要素、例えば、ダイヤモンドアクチュエータ部材360が、望ましい雰囲気維持における問題を回避するため、真空適合性でなければならないことを理解するであろう。

## 【 0 0 4 6 】

ダイヤモンドアクチュエータ部材360のアクチュエータ(図示せず)はモータ(図示せず)である。しかしながら、このアクチュエータは、成長させようとするダイヤモンドのサイズ、成長速度および必要な移動精度のレベルに依存して、幾つかの公知のタイプのアクチュエータのいずれか1つであり得る。例えば、ダイヤモンド136のサイズが小さい場合、圧電アクチュエータを用いることができる。ダイヤモンド136が比較的大きいか、もしくは比較的大きく成長できる場合、電動性のコンピュータ制御可能なアクチュエータが好ましい。用いられる特定のアクチュエータに関わりなく、メインプロセスコントローラ346は、ダイヤモンド136がダイヤモンドの成長の進行に従って下方に自動的に移動し得るように、ダイヤモンドアクチュエータ部材360の動きを制御する。

## 【 0 0 4 7 】

加えて、ホルダアクチュエータ部材362がステージ324を通過して突出し、ステージ324の下方から、図3において冷却剤およびダイヤモンド/ホルダ制御329の一部として示されるホルダ制御で制御される。ホルダアクチュエータ部材362は成長表面に対して実質的に垂直の軸に沿って移動し、これはダイヤモンド136の成長表面の端部とホルダもしくはシース134の最上端との間の距離Dを維持するためのものである。ダイヤモンド製造システムはダイヤモンドアクチュエータ部材、ホルダアクチュエータ部材もしくは両者の組み合わせを有することができる。

## 【 0 0 4 8 】

図3におけるホルダアクチュエータ部材362はステージ324に装着されており、ダイヤモンドアクチュエータ部材360はホルダアクチュエータ部材362に装着されている。この配置により、図3に示される冷却剤およびダイヤモンド/ホルダ制御329のダイヤモンドおよびホルダ制御がダイヤモンド136、シース134もしくはシース134およびダイヤモンド136の両者を移動させることができる。図3におけるホルダアクチュエータ部材362は内側がダイヤモンドアクチュエータ部材360用にネジ切りされ、かつ外側にステージ324内を通るためのネジを有するネジ切りされた円筒として示されるが、ホルダアクチュエータ部材はダイヤモンド136の成長表面の端部とホルダもしくはシース134の最上端との間に指定された距離範囲を維持することができるあらゆる幾

10

20

30

40

50

何形状のものであり得る。当業者は、ベルジャー内に配置される構成要素、例えば、ホルダアクチュエータ部材 3 6 2 もしくはホルダアクチュエータ部材およびダイヤモンドアクチュエータ部材の両者の組み合わせが、望ましい雰囲気維持における問題を回避するため、真空適合性でなければならないことを理解するであろう。

【 0 0 4 9 】

図 3 に示されるように、サーマルマス 3 6 4 がステージ 3 2 4 の窪み内に位置する。ホルダもしくはシース 1 3 4 は、熱エネルギーがシース 1 3 4 からステージ 3 2 4 に移されるように、サーマルマス 3 6 4 内にスライド可能に位置する。サーマルマス 3 6 4 の最上面は、プラズマ 3 4 1 に対するサーマルマス 3 6 4 の電氣的影響を最小にしながら熱をシース 1 3 4 から移すことができるように、成形することができる。図 4 a ~ 4 c におけるサーマルマス 4 6 6 a、4 6 6 b および 4 6 6 c は、それぞれ、異なる断面形状を有する他の成形サーマルマスの例であり、これらは、代替物において、図 3 に示されるサーマルマス 3 6 4 の代わりに用いることができる。サーマルマスはモリブデンで作製することができる。処理温度を上回る融点およびモリブデンに匹敵する熱伝導率を有する他の物質、例えば、モリブデン - タングステン合金もしくは加工セラミクスを、熱をダイヤモンドの側部からステージに移すためのサーマルマスとして用いることができる。

【 0 0 5 0 】

プラズマ 3 4 1 に対するサーマルマス 3 6 4 の電氣的影響を最少化することにより、ダイヤモンドが成長するプラズマ 3 4 1 内の領域がより均一になる。加えて、より高い圧力をダイヤモンドの成長において用いることができ、これは単結晶ダイヤモンドの成長速度を高める。例えば、圧力は約 1 0 0 トールから約 3 0 0 トールまで変化させることができ、単結晶成長速度は毎時 5 0 ないし 1 5 0 ミクロンであり得る。より高い圧力、例えば、4 0 0 トール以上の使用が可能であり、これはプラズマ 3 4 1 の均一性、形状および/もしくは位置が、熱をダイヤモンドの成長表面の端部から除去し、かつプラズマ 3 4 1 に対するサーマルマス 3 6 4 の電氣的影響を最少化するように成形される、サーマルマス 3 6 4 の影響を容易に受けないためである。加えて、プラズマ 3 4 1 を維持するのに必要なマイクロ波出力はより少なく、例えば、1 ~ 2 kW である。さもなければ、プラズマ 3 4 1 の均一性、形状および/もしくは位置を維持するのにより低い圧力および/もしくは高マイクロ波出力を用いなければならない。

【 0 0 5 1 】

ダイヤモンド 1 3 6 が成長するに従い、距離 D および高さ H の両者が増加する。距離 D が増加するに従い、ダイヤモンド 1 3 6 の成長表面の最上端に対するシース 1 3 4 のヒートシンク能力が低下する。加えて、プラズマの特徴、例えば、温度は、ダイヤモンド 1 3 6 の成長表面がプラズマ 3 4 1 内に拡張するに従って変化する。ダイヤモンド製造システム 3 0 0 においては、距離 D および高さ H を、ダイヤモンド成長プロセスの最中に、メインプロセスコントローラ 3 4 6 により、冷却剤およびダイヤモンド/ホルダ制御 3 2 9 を介して、ホルダアクチュエータ部材 3 6 2 およびダイヤモンドアクチュエータ部材 3 6 0 を用いて制御することができるため、ダイヤモンド 1 3 6 が所定の厚みに到達するときに成長プロセスが停止する。この再配置は、手動であろうとコントローラ 1 4 4 の制御の下で自動であろうと、プラズマ 3 4 1 内の共振出力の望ましい領域内で、ダイヤモンド 1 3 6 の成長表面上でダイヤモンド成長が生じることを可能にする。さらに、再配置は赤外パイロメータ 1 4 2 およびあらゆる追加機器をダイヤモンド 1 3 6 の成長表面上に合焦させたままとし、ダイヤモンド 1 3 6 の成長表面の端部からの効率的な熱の吸い込みを維持することができる。

【 0 0 5 2 】

図 5 は本発明の一実施形態によるダイヤモンド製造装置 5 0 0 の図であり、ダイヤモンド成長プロセスの最中にダイヤモンド 1 3 6 を移動させるための検体ホルダ組立体 5 2 0 を備える被着装置 5 0 4 の断面が示される。ダイヤモンド製造装置 5 0 0 の構成要素の幾つかはダイヤモンド製造システム 1 0 0 および 3 0 0 のものと実質的に同じであり、したがって、図 5 において同様にナンバリングされる構成要素の説明には図 1 および図 3 に関

10

20

30

40

50

する上の考察で十分である。例えば、図5におけるパイロメータ142、被着チャンバ床122、冷却剤パイプ128およびベルジャー108は図1において説明されるものと実質的に同じである。別の例においては、図5における冷却剤およびダイヤモンド/ホルダコントローラ329並びにダイヤモンドアクチュエータ部材360は図3におけるものと実質的に同じである。

【0053】

図5に示されるように、ダイヤモンド136はダイヤモンドアクチュエータ部材360上に搭載され、かつ、ホルダとして作用する、成形サーマルマス566内に存在する。ダイヤモンド136を成形サーマルマス566内に直接配置することにより、ダイヤモンド136に対するヒートシンク作用の熱効率が高まる。しかしながら、成形サーマルマス全体が図3において冷却剤およびダイヤモンド/ホルダ制御329の一部として示されるダイヤモンドホルダ制御を備えるステージ524内のホルダアクチュエータ562によって移動するため、プラズマ541はより容易に影響を受け得る。したがって、メインプロセスコントローラ546は、プラズマおよび/もしくは成長プロセスの他のパラメータを適切に制御するため、そのような要素を考慮しなければならない。代替物においては、図3に示される凸状サーマルマス364、図4bにおける側部傾斜サーマルマス466b、図4cにおける側部傾斜/円筒状頂端サーマルマス466cもしくは他の幾何構成も、図5における凹面サーマルマス566の代わりに用いることができる。

【0054】

図6は、図1に示される検体ホルダ組立体で用いることができる、本発明の実施形態によるプロセス600を示す流れ図である。このプロセス600は、適切な種ダイヤモンドもしくは成長のプロセスの途中にあるダイヤモンドがホルダ内に配置される工程5670で始まる。図1の検体ホルダ組立体120において、例えば、ダイヤモンド種部分138をシース134内に配置し、ネジ131a~131dを操作する者が締める。シースおよびダイヤモンドの両者を所定の位置に維持するのに他の機構を用いることができ、例えば、パネ搭載コレット、液圧もしくは他の機構をホルダもしくはシースに対して力を発揮する上で用いることができる。

【0055】

工程5672において言及されるように、ダイヤモンド(ダイヤモンド種もしくは成長したダイヤモンドのいずれか)の成長表面の温度を測定する。例えば、図1におけるパイロメータ142は、成長するダイヤモンド部分140の最上面である成長表面の測定を行い、その測定値をメインプロセスコントローラ146に提供する。測定は、ダイヤモンド136の成長表面を横断する熱勾配をメインプロセスコントローラが決定することができるか、もしくは少なくともダイヤモンドの成長表面の端部の温度がメインプロセスコントローラに入力されるように行う。

【0056】

メインプロセスコントローラ、例えば、図1におけるメインプロセスコントローラ146は、図6における5674において言及されるように、成長表面の温度の制御において用いられる。メインプロセスコントローラは成長表面を横断して20未満の熱勾配を維持することによってその温度を制御する。図6の工程5675に示されるように、成長表面の温度を制御しながら、ダイヤモンドをホルダ内で再配置するかどうかの決定を行う。メインコントローラが、成長表面を横断する全ての温度勾配が20未満となるように、プラズマ、ガス流量および冷却剤流量を制御することによってダイヤモンドの成長表面の温度を制御することができない場合、図6の工程5678に示されるように、ダイヤモンドのより良好なヒートシンク作用および/もしくはプラズマ内でのダイヤモンドのより良好な配置のため、ダイヤモンドをホルダ内で再配置できるように成長プロセスを一時停止する。メインコントローラがダイヤモンドの成長表面を横断する熱勾配の全てを20未満に維持できる場合、図6の工程5676に示されるように、成長表面上でのダイヤモンドの成長が生じる。

【0057】

10

20

30

40

50

図6に示されるように、ダイヤモンドの成長表面の温度の測定、成長表面の温度の制御および成長表面上でのダイヤモンドの成長は、ダイヤモンドを再配置するべきであることが決定されるまで行う。測定、制御、成長および決定の作業は工程として示され、かつ説明されるが、それらは必ずしも連続である必要はなく、互いに同時であってもよい。例えば、成長表面上でのダイヤモンドの成長工程は、ダイヤモンドの成長表面の温度の測定および成長表面の温度の制御が行われる間に行うことができる。

【0058】

ダイヤモンドの再配置は、工程S678において言及されるように、手動で、もしくはロボット利用機構で行うことができる。加えて、図6の工程S673に示されるように、ダイヤモンドが所定の厚みもしくは望ましい厚みに到達しているかどうかの決定を行うことができる。この決定は機械式もしくは光学装置による実際の測定に基づくものであり得る。別の例においては、この決定は、そのプロセスの既知の成長速度を考慮した処理時間の長さに基づくものであり得る。ダイヤモンドが所定の厚みに到達している場合、図6において工程680によって言及されるように、成長プロセスが完了する。ダイヤモンドが所定の厚みに到達していない場合、図6に示されるように、成長プロセスを再度開始し、ダイヤモンドの成長表面の温度の測定、成長表面の温度の制御および成長表面上でのダイヤモンドの成長を行いながらダイヤモンドの再配置が必要であるものと決定されるまで継続する。

【0059】

図7は、図3および図5に示される検定ホルダ組立体で用いることができる、本発明の実施形態によるプロセス700を示す流れ図である。このプロセス700は、成長したダイヤモンド、製造ダイヤモンド、天然ダイヤモンドもしくはそれらの組み合わせであり得る、適切な種ダイヤモンドをホルダ内に配置する工程S770で始まる。図3の検体ホルダ組立体320において、例えば、図3に示されるように、ダイヤモンド種部分138をシース134内でダイヤモンドアクチュエータ部材360上に配置する。検体ホルダ組立体の別の例においては、ダイヤモンド種部分138を、図5に示されるように、成形サーマルマス566内でダイヤモンドアクチュエータ360上に配置する。

【0060】

工程S772において言及されるように、ダイヤモンド(ダイヤモンド種もしくはダイヤモンド種上に新たに成長したダイヤモンド部分のいずれか)の成長表面の温度を測定する。例えば、図3におけるパイロメータ142は成長するダイヤモンド部分140の最上面である成長表面の測定を行い、その測定値をメインプロセスコントローラ346に提供する。別の例において、図5におけるパイロメータ142は種ダイヤモンド部分138の最上面である成長表面の測定を行い、その測定値をメインプロセスコントローラ546に提供する。この測定は、ダイヤモンドの成長表面を横断する熱勾配をメインプロセスコントローラが決定することができるか、もしくは少なくとも成長表面の端部および中央の温度がメインプロセスコントローラに入力されるように行う。

【0061】

メインプロセスコントローラ、例えば、メインプロセスコントローラ346もしくは546は、図7におけるS774において言及されるように、成長表面の温度の制御において用いられる。メインプロセスコントローラは、成長表面を横断する全ての温度勾配が20未満となるように、ダイヤモンドの成長表面の温度を制御する。成長表面の温度を制御しながら、図7の工程S775に示されるように、ダイヤモンドをホルダ内で再配置することが必要であるかどうかの決定を行う。メインコントローラが、成長表面を横断する全ての温度勾配が20未満となるように、プラズマ、ガス流量および冷却剤流量を制御することによってダイヤモンドの成長表面の温度を維持することができない場合、図7において工程S775から工程S776およびS778の両者への「はい」経路で示されるように、ダイヤモンドを成長させながらダイヤモンドを再配置する。ダイヤモンドをホルダ内で再配置することにより、成長表面の端部のヒートシンク作用が改善される。加えて、成長表面を、ダイヤモンドの成長表面を横断する熱勾配の全てを20未満に維持する

10

20

30

40

50

ための均一性を有するプラズマの最適領域内に配置することができる。メインコントローラがダイヤモンドの成長表面を横断する熱勾配の全てを20未満に維持することができる場合、図7の工程S775から工程S776に至る「いいえ」経路に示されるように、成長表面上でのダイヤモンドの成長が再配置なしに生じる。

【0062】

ダイヤモンドの成長表面の温度の測定、成長表面の温度の制御、成長表面上でのダイヤモンドの成長およびホルダ内でのダイヤモンドの再配置は、ダイヤモンドが所定の厚みに到達していることが決定されるまで行う。図7の工程S773において言及されるように、ダイヤモンドが所定の厚みもしくは望ましい厚みに到達しているかどうかの決定を行う。この決定は機械式もしくは光学装置による実際の測定に基づいたものであり得る。例えば、成長プロセスの最中にダイヤモンドを再配置しなければならなかった距離の観点での深さもしくは量を記録する追跡プログラム。別の例においては、この決定は、そのプロセスの既知の成長速度を考慮した処理時間の長さに基づくものであり得る。ダイヤモンドが所定の厚みに到達している場合、図7の工程780によって言及されるように、成長プロセスは完了する。ダイヤモンドが所定の厚みに到達していない場合、図7のS773からS774内までの「いいえ」経路に示されるように、ダイヤモンドの成長表面の温度を測定し、成長表面の温度を制御し、成長表面上でダイヤモンドを成長させ、かつホルダ内でダイヤモンドを再配置しながら、ダイヤモンドを再配置することが必要であるものと決定されるまで成長プロセスを継続する。

【0063】

プロセス600および700が実行されているとき、ダイヤモンドの成長は、通常、「段階的成長」条件を維持できる限り継続する。一般には、「段階的成長」条件は、ダイヤモンド136が本質的に平滑であるように、分離した「露出部(outcroppings)」もしくは双晶なしにダイヤモンド136の成長表面上でダイヤモンドが成長する成長を指す。この「段階的成長」条件は視認によって確認することができる。その代わりに、レーザーを用いてダイヤモンド136の成長表面を走査することもできる。レーザー反射率の変化は「露出部」もしくは双晶の形成を示す。そのようなレーザー反射率は成長プロセスを停止させるための条件としてメインプロセスコントローラにプログラムすることができた。例えば、ダイヤモンドが所定の厚みであるかどうかの決定に加えて、レーザー反射率が受容されているかどうかの決定を行うこともできる。

【0064】

一般には、本発明の例示実施形態による方法は、成長が3つの次元に沿うものである、{100}成長速度が増加した大きく無色の高品質ダイヤモンドが創出されるように設計される。本発明の一実施形態においては、酸素がガス混合物中に $\text{CH}_4$ の単位あたり約1~50%  $\text{O}_2$ の比で用いられる。本発明の別の実施形態においては、酸素がガス混合物中に $\text{CH}_4$ の単位あたり約5~25%  $\text{O}_2$ の比で用いられる。理論によって拘束されることを望むものではないが、被着チャンバのガス混合物における酸素の存在はダイヤモンドにおける不純物の取り込みを減少させる助けとなり、したがって、それらのダイヤモンドを実質的に無色にする。成長プロセスの最中、メタン濃度は約6~12%の範囲内である。約15%を上回る炭化水素濃度はMPCVDチャンバの内側でのグラファイトの過剰被着を生じることがある。

【0065】

処理温度は、望ましい単結晶ダイヤモンドの特定のタイプもしくは酸素が用いられているかどうか依存して、約700~1500の範囲から選択することができる。より高い温度では多結晶ダイヤモンドが生成する可能性があり、より低い温度ではダイヤモンド様炭素が生成する可能性がある。本発明の一実施形態においては、処理温度を約700~1100の範囲から選択することができる。本発明の別の実施形態においては、処理温度を約900~1100の範囲から選択することができる。成長プロセスの最中、約100~400トールの圧力が用いられる。一実施形態においては、約100~300トールの圧力が用いられる。別の実施形態においては、約160~220トールの圧力が用い

10

20

30

40

50

られる。

【0066】

本発明の一実施形態において、単結晶ダイヤモンドの成長速度は約10 μm/時を上回る。別の実施形態においては、単結晶ダイヤモンドの成長速度は約50 μm/時を上回る。別の実施形態においては、単結晶ダイヤモンドの成長速度は約100 μm/時を上回る。

【0067】

本発明の一実施形態において、単結晶ダイヤモンドは1.2 cm厚を超えるまで成長する。本発明の別の実施形態においては、単結晶ダイヤモンドは重量が5カラットを超えるまで成長する。本発明の別の実施形態においては、単結晶ダイヤモンドは10カラットを超えるまで成長する。本発明の別の実施形態においては、単結晶ダイヤモンドは300カラットを超えるまで成長する。

【0068】

一実施形態において、ダイヤモンドはSC-CVDダイヤモンド種の6つまでの{100}面上で成長する。別の実施形態において、SC-CVDダイヤモンド種の6つまでの{100}面上で成長するダイヤモンドが約300カラットを上回る。別の実施形態において、より長い表面のうちの1つを研磨した後、ダイヤモンド結晶をその表面上の第2直交方向に成長させることにより、ダイヤモンドの成長を実質的に2つの次元におけるものとし、大側方寸法の結晶（例えば、少なくとも約1インチ平方の板）を生成させることができる。別の実施形態において、ダイヤモンドの成長は3つの次元におけるものであり得る。別の実施形態において、ダイヤモンドの成長は実質的に立方体である。別の実施形態において、3つの次元に沿って成長する実質的に立方体のダイヤモンドは各寸法が少なくとも1インチである。

【0069】

ガス混合物はN<sub>2</sub>を含むこともできる。N<sub>2</sub>が用いられるときは、CH<sub>4</sub>の単位あたり約0.2~3% N<sub>2</sub>の比でガス混合物に添加される。この濃度でのガス混合物へのN<sub>2</sub>の添加はより多くの利用可能な成長部位を創出し、成長速度を増強し、かつ{100}面成長を促進する。

【0070】

図8は、HPHT I Iaダイヤモンド；本発明の方法に従って、例えば、CH<sub>4</sub>の単位あたり約5%~約25%のO<sub>2</sub>を含む被着チャンバ雰囲気中で製造されたSC-CVD；および被着チャンバ雰囲気の一成分として存在するN<sub>2</sub>ガスを伴って製造されたSC-CVDダイヤモンドのUV-VISスペクトルである。N<sub>2</sub>ガスを伴って製造されたSC-CVDダイヤモンドは外見が明褐色がかっており、270 nm近辺に広いバンドを示す。これはダイヤモンド中の非ダイヤモンド炭素、窒素および隙間の存在に関係する。より暗い褐色の外見を有する、N<sub>2</sub>ガスを伴って製造されたSC-CVDダイヤモンドは、500 nm未満での吸収の増加および520 nmを中心とする広さの特徴を有する。これは天然ダイヤモンドもしくはHPHT成長合成ダイヤモンドには見られない。褐色がかかった色および広いバンドの特徴はHPHT処理、例えば、アニーリングによって除去することができる。本発明によって、例えば、CH<sub>4</sub>の単位あたり約5%~約25%のO<sub>2</sub>を含む被着チャンバ雰囲気中で製造されたダイヤモンドのスペクトルは270 nmもしくは520 nmに広いバンドを示さず、人造HPHT I Ia型ダイヤモンドに匹敵する。理論によって拘束されることを望むものではないが、出願人は、添加された酸素が水素不純物濃度および非ダイヤモンド炭素の量を減少させるものと信じる。

【0071】

図9は、本発明の方法によって、例えば、CH<sub>4</sub>の単位あたり約5%~約25%のO<sub>2</sub>を含む被着チャンバ雰囲気中で製造された無色SC-CVDダイヤモンドを左側に、および被着チャンバ内にO<sub>2</sub>ではなくN<sub>2</sub>を伴って製造された、褐色がかかったSC-CVDダイヤモンドを右側に示す。両者の単結晶ダイヤモンドはサイズが約5×5×1 mmである。

【0072】

10

20

30

40

50

図10は、HPHT Ib基体の6つの{100}面上での被着によって形成されるSC-CVDダイヤモンドブロック、例えば、以下に示される4×4×1.5mm結晶を示す。これはダイヤモンド結晶のサイズをさらに増加させる試みであり、宝石品質のCVDダイヤモンドが本発明により基体の6つの{100}面上に連続的に成長する。この方法により、無色単結晶ダイヤモンドの3次元成長で、重量が約300カラットで各寸法が約1インチのダイヤモンドが生成し得る。

【0073】

図11は、本発明の方法により、例えば、CH<sub>4</sub>の単位あたり約5%~約25%のO<sub>2</sub>を含む被着チャンバ雰囲気で製造された無色SC-CVDダイヤモンドおよび被着チャンバ雰囲気の成分として存在するN<sub>2</sub>ガスを伴って製造された褐色SC-CVDダイヤモンドのIR吸収スペクトル(2500~8000cm<sup>-1</sup>)である。N<sub>2</sub>ガスを伴って製造された褐色SC-CVDダイヤモンドのスペクトルは2931、3124、6427、6857、7234および7358cm<sup>-1</sup>にピークを有していた。それらのピークは、O<sub>2</sub>ガスが存在する本発明の方法によって製造された無色ダイヤモンドのスペクトルには存在しない。したがって、このデータは、O<sub>2</sub>ガスが存在する本発明の方法によって製造された無色ダイヤモンドに水素による近IRもしくは中間IR不純物が存在しないことを示す。これは、本発明の方法が非常に純粋で大きな単結晶ダイヤモンドを高成長速度で生成することをさらに示す。

【0074】

本発明の他の実施形態を以下の例からより詳細に理解することができる。

【実施例1】

【0075】

ダイヤモンド成長プロセスを図1における上記MPCVDチャンバにおいて行った。まず、市販の3.5×3.5×1.6mm<sup>3</sup>高压高温(HPHT)合成Ib型ダイヤモンド種を被着チャンバ内に配置した。このダイヤモンド種はアセトンで超音波洗浄した研磨平滑表面を有する。被着面はこのダイヤモンド種の{100}面の2°以内であった。

【0076】

次に、被着チャンバを10<sup>-3</sup>トールの基本圧力まで脱気した。赤外パイロメータ142を石英窓を通して65°の入射角でダイヤモンドの成長表面に合焦させ、それは最小2mm<sup>2</sup>径のスポットサイズを有していた。ダイヤモンドの成長を、160トール圧で、15% O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>および12% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>のガス濃度を用いて行った。処理温度は1020であり、ガス流速は500sccm H<sub>2</sub>、60sccm CH<sub>4</sub>および1.8sccm O<sub>2</sub>であった。被着は12時間継続させた。

【0077】

得られたダイヤモンドは非研磨で4.2×4.2×2.3mm<sup>3</sup>であり、これは種結晶上での約0.7mmの成長を表し、毎時58ミクロンの成長速度で成長したものであった。その成長形態は、<100>側方成長速度が<111>角成長速度よりも速かったことを示していた。成長パラメータは2.5~3.0と見積もられた。

【0078】

被着したダイヤモンドを、光学顕微鏡測定、X線回折(XRD)、ラマン分光測定および光ルミネセンス(PL)分光測定を用いて特徴付けた。得られたダイヤモンドの光学顕微鏡測定およびX線回折研究でそれが単結晶であることが確認された。種ダイヤモンドから分離されたMPCVD成長ダイヤモンドのUV-可視/近赤外透過スペクトルはN<sub>2</sub>の存在下で成長したMPCVDダイヤモンドとは異なり、純粋(IIa型)ダイヤモンドと一致した。

【0079】

幾つかのMPCVDダイヤモンドを、実施例1の指針に従い、記述される処理温度を変化させながら製造した。これらの実験は、様々なタイプのダイヤモンドを本発明の実施形態による成長プロセスにおいて製造するための処理温度範囲を示す。

【0080】

10

20

30

40

50

上で論じられる方法によって形成されるダイヤモンドの色はアニーリングによって変化させることができる。例えば、褐色ダイヤモンドの黄色は緑色ダイヤモンドにアニールすることができる。上述の例において製造されたダイヤモンドに関するさらなる情報は、Proceedings of the National Academy of the Sciences, Oct. 1, 2002, volume 99, no. 20., pages 12523-12525の"Very High Growth Rate Chemical Vapor Deposition of Single-Crystal Diamond"と題する本発明者らの論文にあり、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。上記方法および装置によって製造されるダイヤモンドは、例えば、高出力レーザーもしくはシンクロトロン用途における窓、高圧装置におけるアンビル、切断機器、ワイヤダイ、電子工学用の構成要素（ヒートシンク、電子装置用の基体）もしくは宝石として有用であるように、十分に大きく、欠陥がなく、かつ半透明である。

10

## 【 0 0 8 1 】

本発明はそれらの精神および本質的な特徴から逸脱することなしに幾つかの形態で具現できるため、上記実施形態が、他に指定されない限り、前記説明の詳細のいずれによっても限定されず、添付の請求の範囲において定義されるその精神および範囲内で広範に解釈されるべきであり、したがって、請求の範囲の境界内に入る全ての変更および修正もしくはそのような境界の等価物を添付の請求の範囲が包含しようとすることも理解されるべきである。

## 【 0 0 8 2 】

## 参照文献

- [1] C. S. Yan, H. K. Mao, W. Li, I. Qian, Y. Zhao, and R. J. Hemley, Ultrahard diamond single-crystals from chemical vapor deposition, *Physica Status Solidi*, (a) 201:R24-R27 (2004). 20
- [2] C. S. Yan, Y. K. Vohra, H. K. Mao, and R. J. Hemley, Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond, *Proceedings of the National Academy of Science*, 99 (20): R25-27 (2002).
- [3] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook, High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond, *Science*, 297:1670-1672 (2002).
- [4] A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Horino, Y. Takasu, H. Kato, H. Yoshikawa and N. Fujimori The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD, *Diamond & Related Materials*, 13, 1954-1958 (2004). 30
- [5] O. A. Williams and R. B. Jackman High growth rate MWPECVD of single crystal diamond, *Diamond & Related Materials*, 13, 557-560 (2004).
- [6] S. J. Charles, I. E. Butler, B. N. Feygelson, M. F. Newton, D. I. Carroll, J. W. Steeds, H. Darwish, H. K. Mao, C. S. Yan, and R. J. Hemley, Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single-crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing, *Physica Status Solidi* (a):1-13 (2004).
- [7] P. M. Martineau, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. F. Evans and M. J. Crowder, Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD), *Gems & Gemology*, vol. 60: 2-25 (2004). 40
- [8] W. Wang, T. Moses, R. C. Linares, J. E. Shigley, M. Hall, and J. E. Bulter Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (CVD) method, *Gems & Gemology*, 39: 268-283 (2003).
- [9] H. Kitawaki, A. Abduriyim, and M. Okano. (2005) Identification of CVD synthetic Diamond, *Gemmological Association of All Japan, Research Laboratory Report* (Mar. 15, 2005).
- [10] S. Woddring and B. Deljanin, Guide to laboratory created diamond--Growth technology and identification of HPHT & CVD diamonds. EGL USA booklet (2004). 50

[11] S. J. Harris and A. M. Weiner Effects of oxygen on diamond growth, Appl. Phys. Lett., Vol. 55 No. 21, 2179-2181 (1989).

[12] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, and R. Messier, J. Mater. Res. 5, 2305-2312 (1990).

[13] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. P. Loh, S. Hishita, H. Haneda and T. Ando, Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity elimination by oxygen addition. Appl. Phys. Lett., 73,2675-2677 (1998).

[14] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, and E. Rzepka, Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition. Phys. Stat. Sol., (a) 2001, No. 11,2419-2424 (2004).

10

【図面の簡単な説明】

【0083】

本発明のさらなる理解を提供するために含まれ、かつ本明細書に組み込まれてその一部を構成する添付の図面は、本発明の実施形態を示し、かつその説明と共に本発明の原理を説明する役割を果たす。

【0084】

【図1】本発明の一実施形態によるダイヤモンド製造装置の図であって、ダイヤモンド製造プロセスの最中にダイヤモンドを静止した状態に保持するための検体ホルダ組立体を有する被着装置の断面を示す図である。

【0085】

【図2a】図1に示される被着装置の斜視図である。

【0086】

【図2b】図1に示されるダイヤモンドおよびシースの斜視図である。

【0087】

【図3】本発明の一実施形態によるダイヤモンド製造装置の図であって、ダイヤモンド成長プロセスの最中にダイヤモンドを移動させるための検体ホルダ組立体を有する被着装置の断面を示す図である。

【0088】

【図4a】本発明に従って用いることができるホルダもしくはサーマルマスの断面図である。

【0089】

【図4b】本発明に従って用いることができるホルダもしくはサーマルマスの断面図である。

【0090】

【図4c】本発明に従って用いることができるホルダもしくはサーマルマスの断面図である。

【0091】

【図5】本発明の別の実施形態によるダイヤモンド製造装置の図であって、ダイヤモンド成長プロセスの最中にダイヤモンドを移動させるための検体ホルダ組立体を有する被着装置の断面を示す図である。

【0092】

【図6】図1に示される検体ホルダ組立体で用いることができる、本発明の実施形態によるプロセス600を示す流れ図である。

【0093】

【図7】図3に示される検体ホルダ組立体もしくは図5に示される検体ホルダ組立体で用いることができる、本発明の実施形態によるプロセス700を示す流れ図である。

【0094】

【図8】HPHT I Iaダイヤモンド；本発明の方法に従って、例えば、 $\text{CH}_4$ の単位あたり約5%～約25%の $\text{O}_2$ を含む被着チャンバ雰囲気中で製造されるSC-CVDダイヤモンド；および被着チャンバ雰囲気の一成分として存在する $\text{N}_2$ ガスを伴って製造される

20

30

40

50

SC - CVDダイヤモンドのUV - VISスペクトルである。

【0095】

【図9】本発明の方法に従って、例えば、 $\text{CH}_4$ の単位あたり約5%～約25%の $\text{O}_2$ を含む被着チャンバ雰囲気で成長する、実質的に無色のSC - CVD結晶および被着チャンバ雰囲気の一成分として存在する $\text{N}_2$ ガスを伴って成長するSC - CVD結晶の写真である。

【0096】

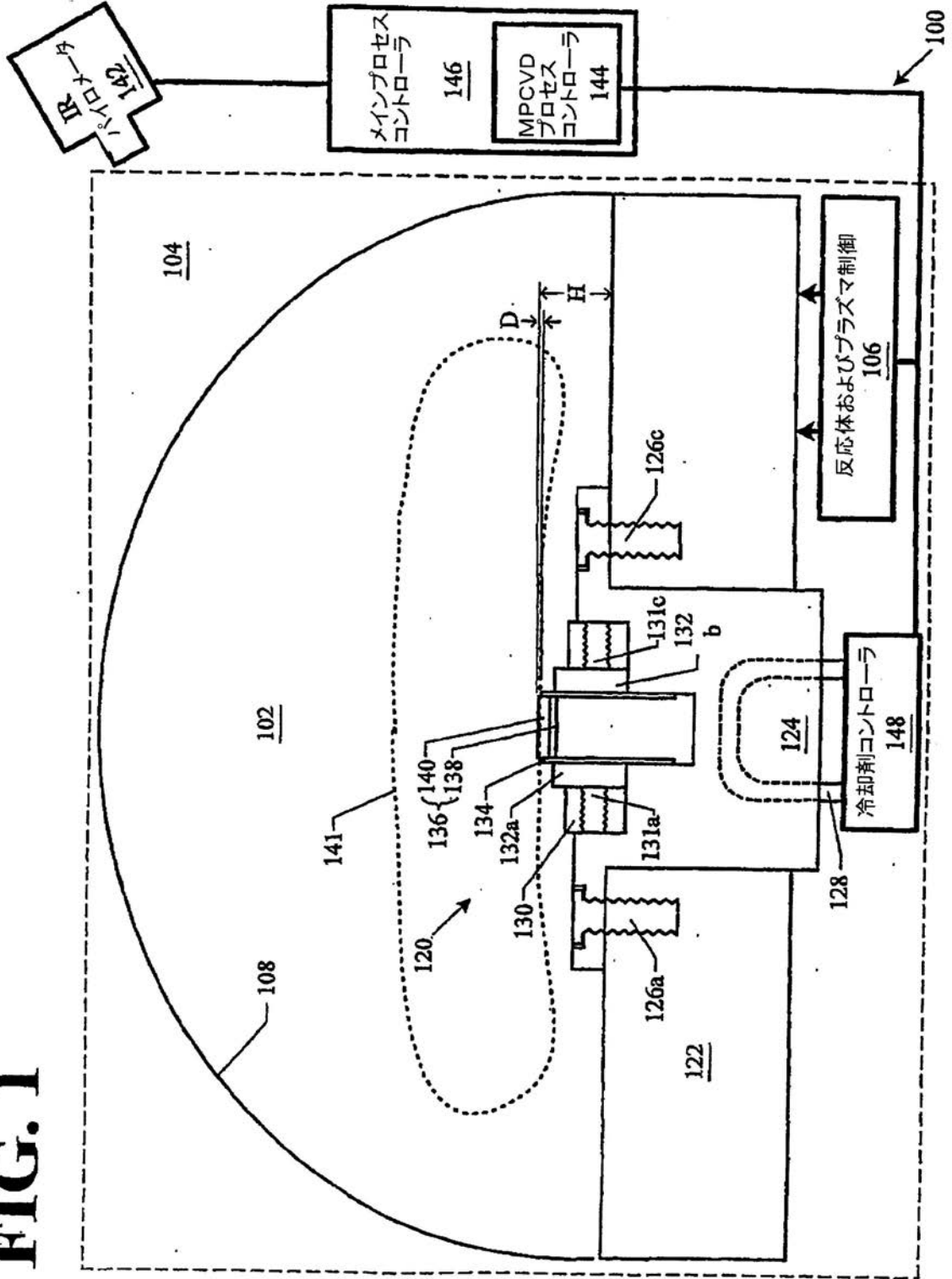
【図10】HPHT Ib基体の6つの{100}面上での被着によって形成されるSC - CVDダイヤモンドブロックである。

【0097】

【図11】本発明の方法に従って、例えば、 $\text{CH}_4$ の単位あたり約5%～約25%の $\text{O}_2$ を含む被着チャンバ雰囲気で製造されるSC - CVDダイヤモンドおよび被着チャンバ雰囲気の一成分として存在する $\text{N}_2$ ガスを伴って製造されるSC - CVDダイヤモンドのIR吸収スペクトル( $2500 \sim 8000 \text{ cm}^{-1}$ )である。

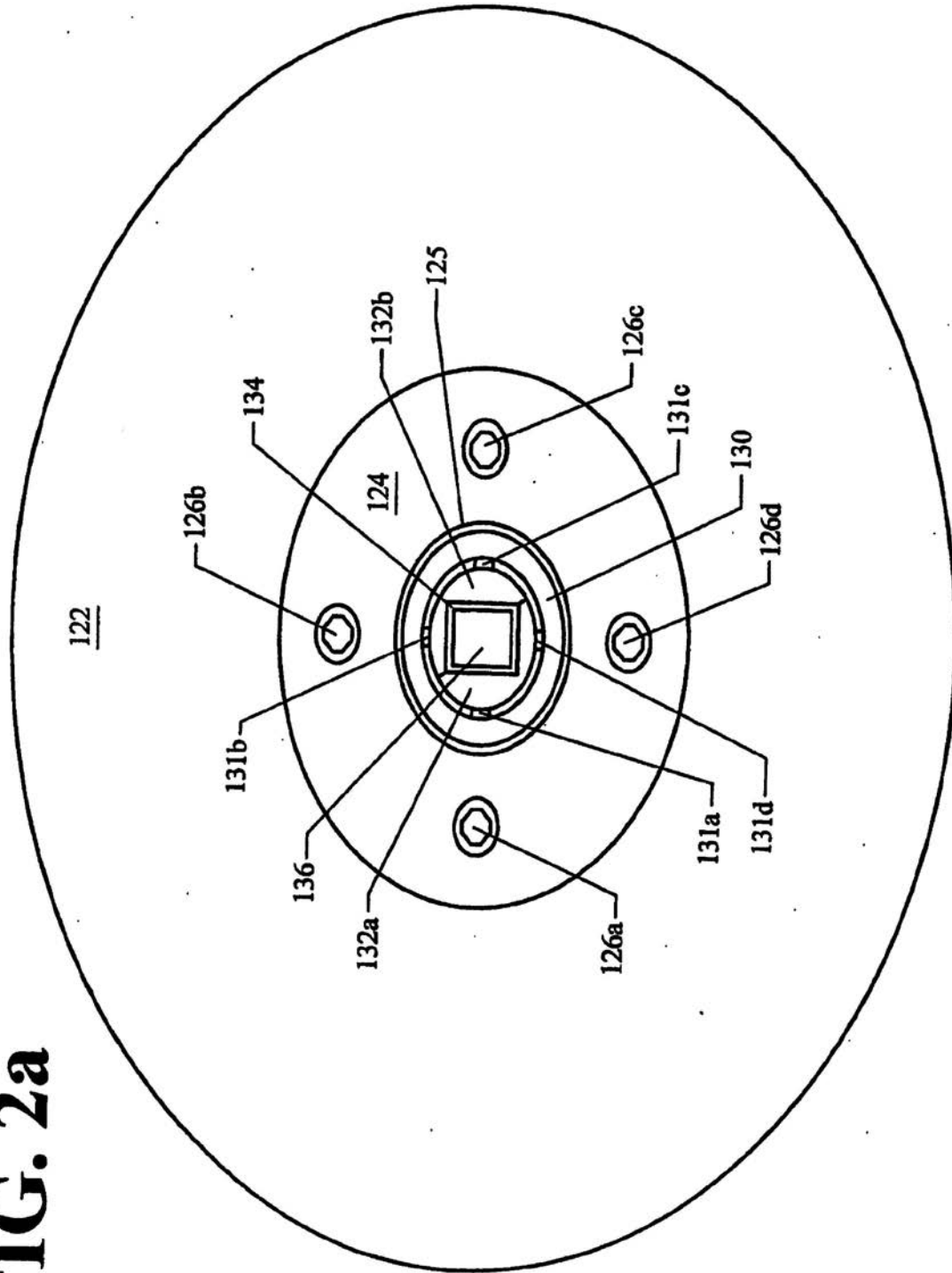
【図1】

FIG. 1



【 2 a 】

**FIG. 2a**



【 2 b 】

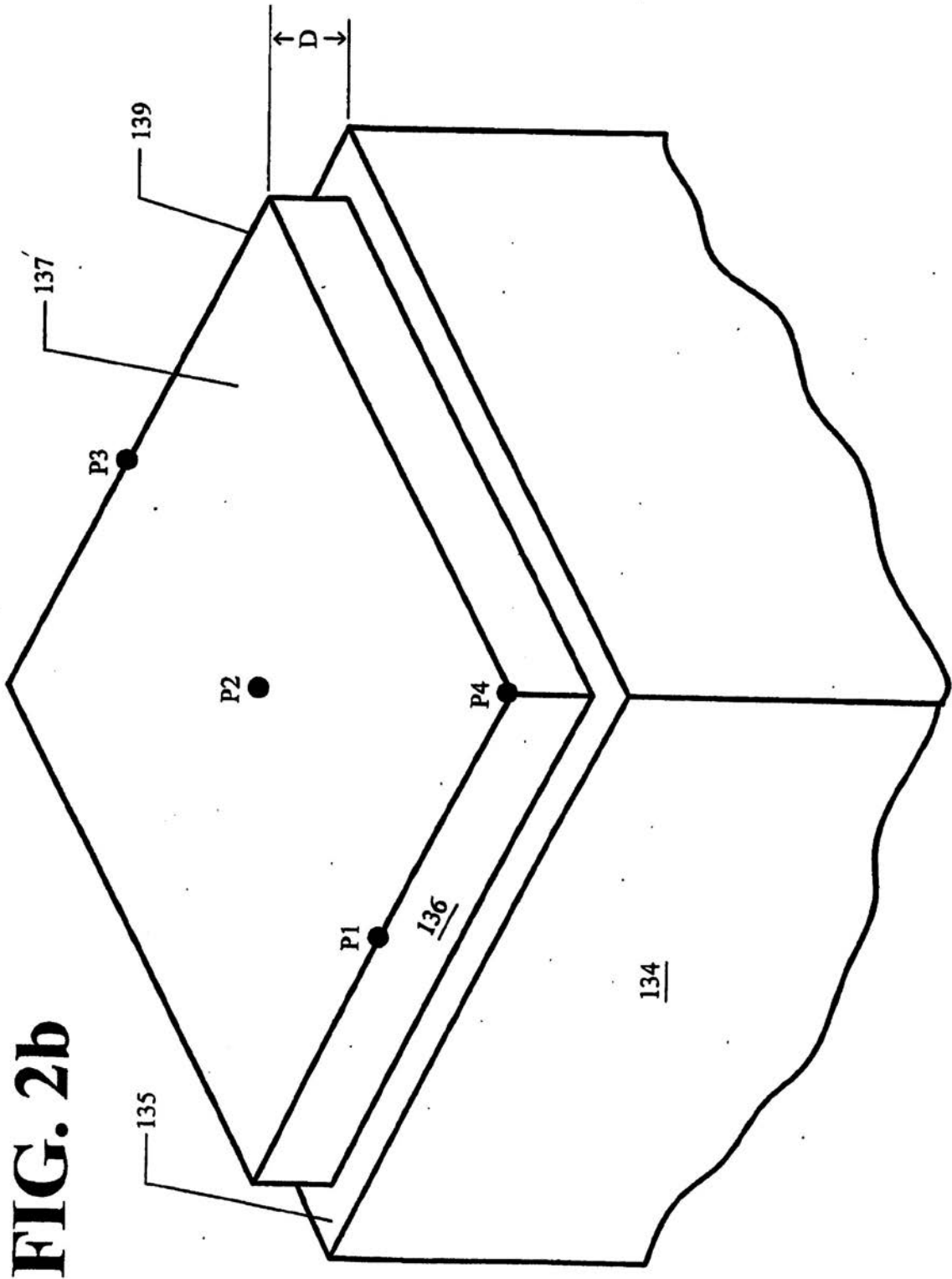


FIG. 2b

【 図 3 】

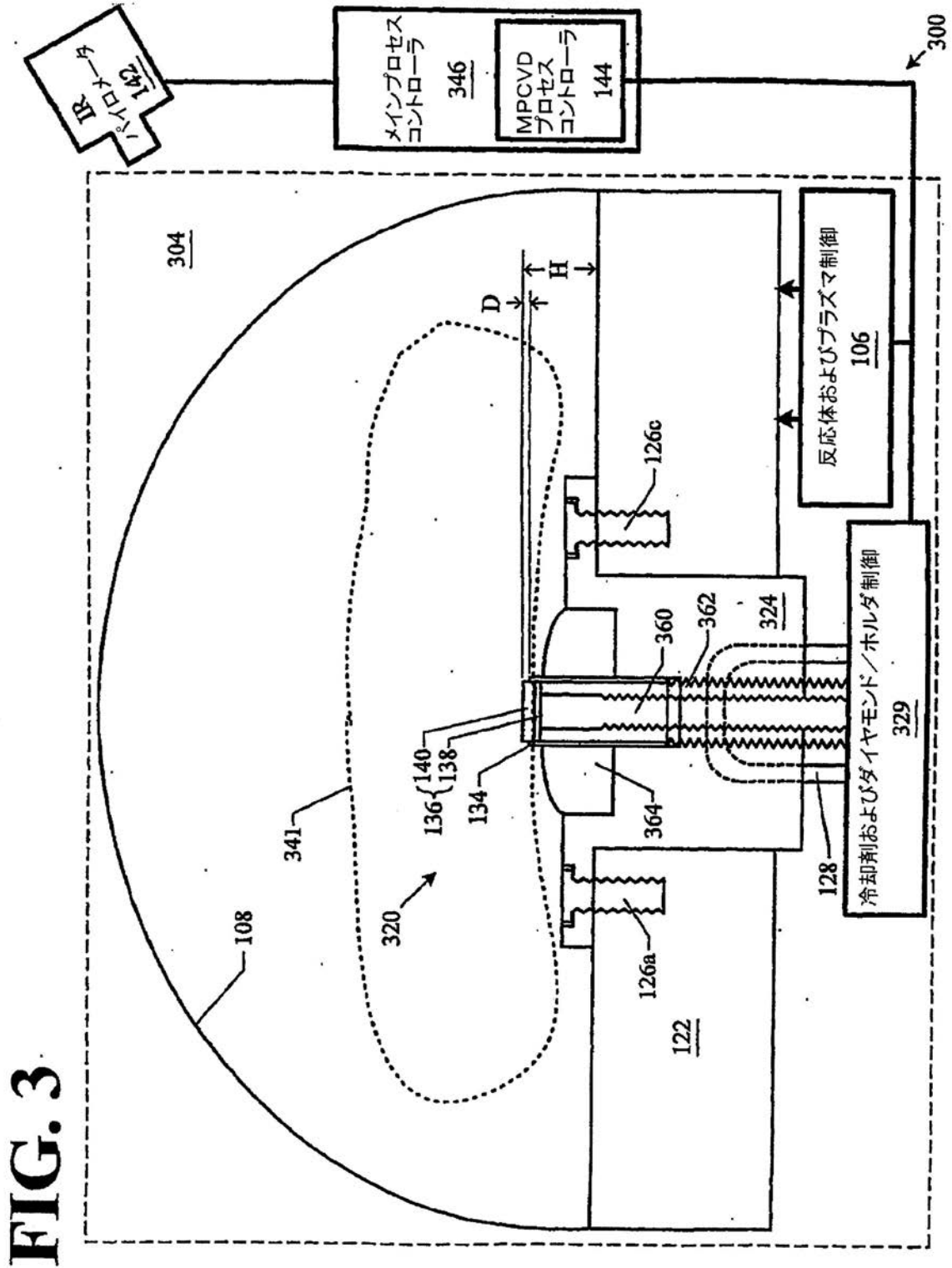
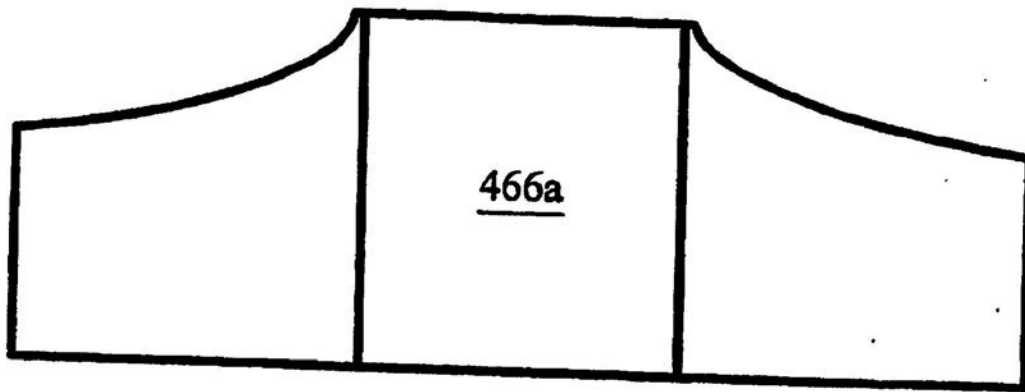


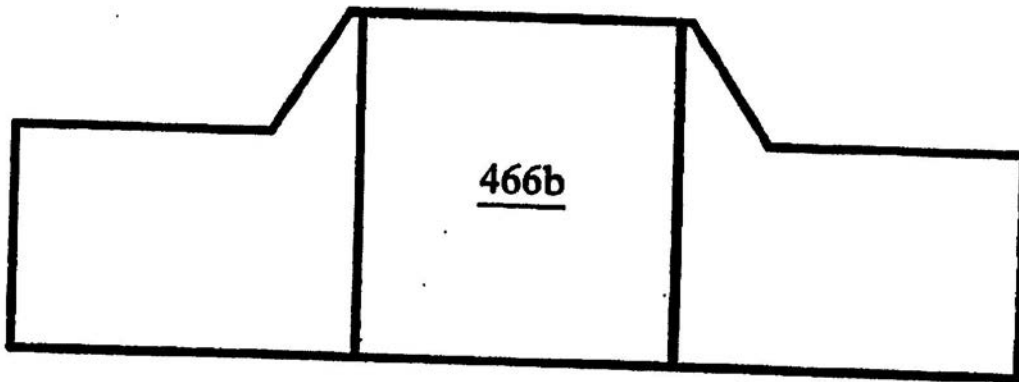
FIG. 3

【 図 4 a 】



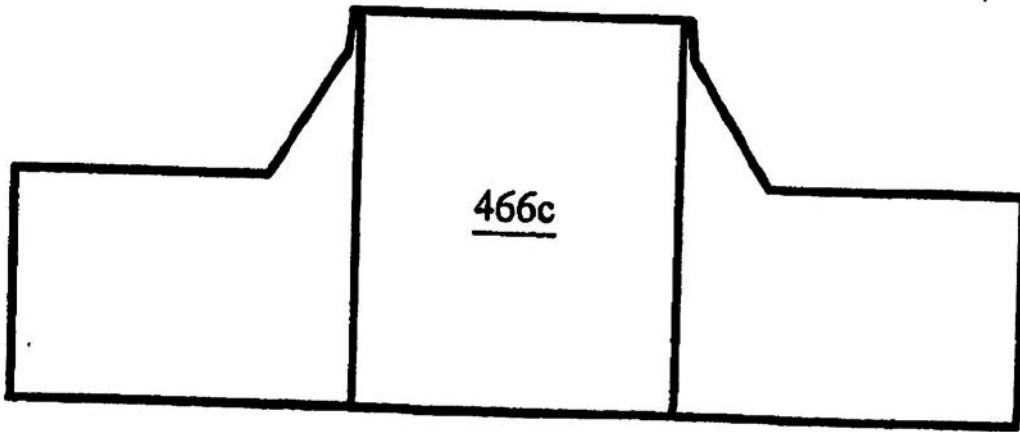
**FIG. 4a**

【 図 4 b 】



**FIG. 4b**

【 4 c】



**FIG. 4c**



【図6】

600

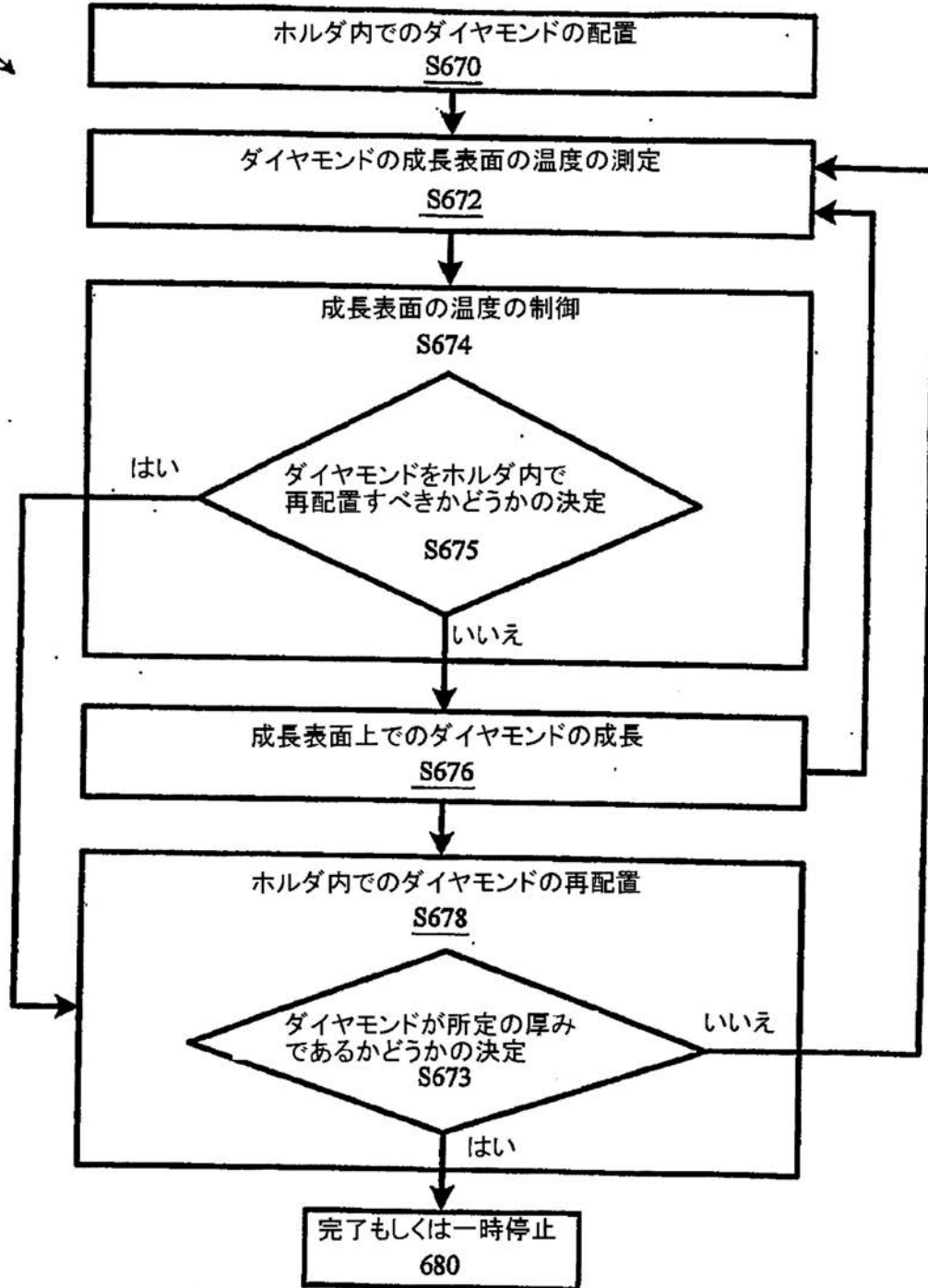


FIG. 6

【図7】

700

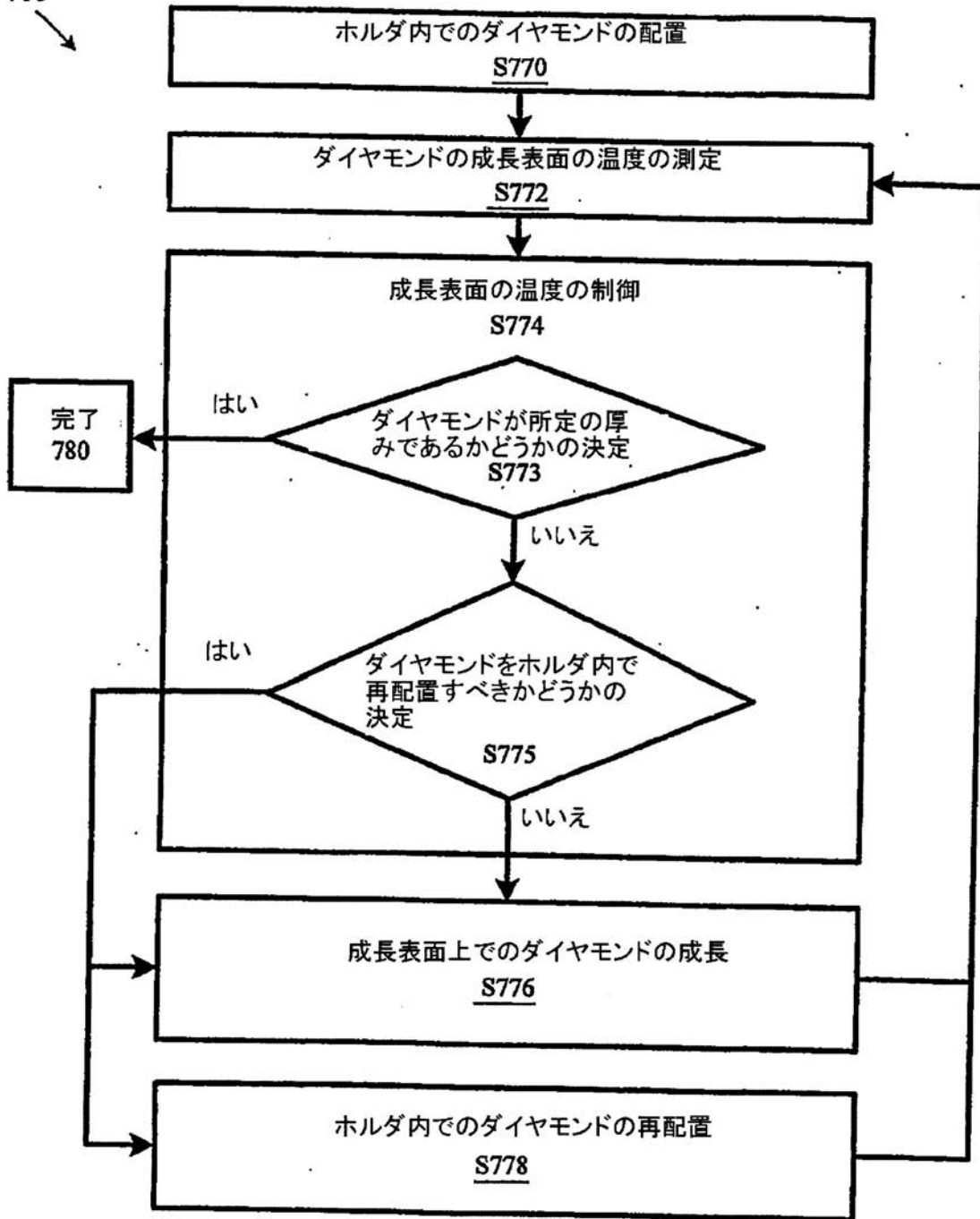


FIG. 7

【 図 8 】

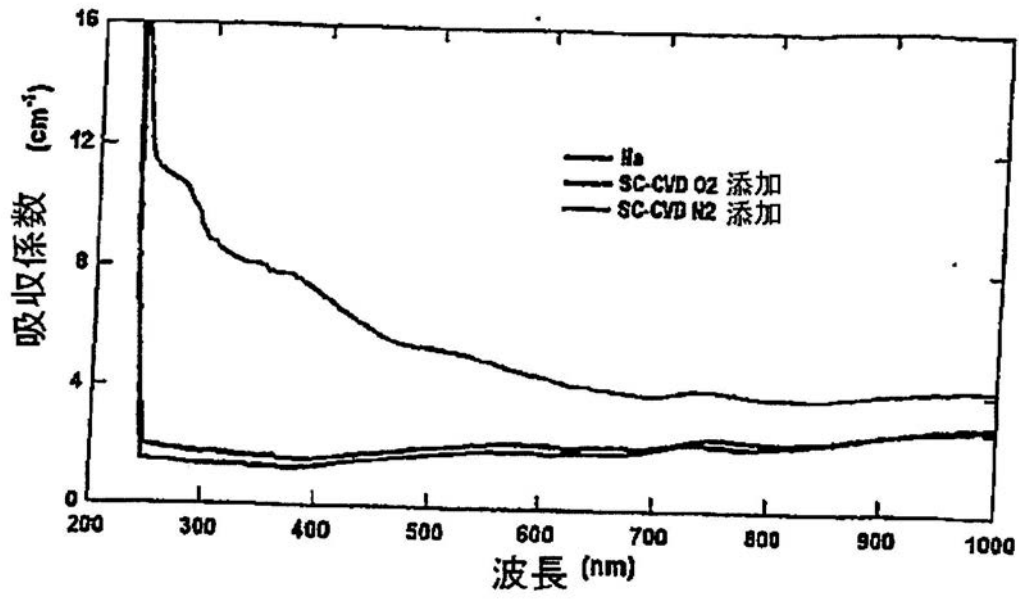
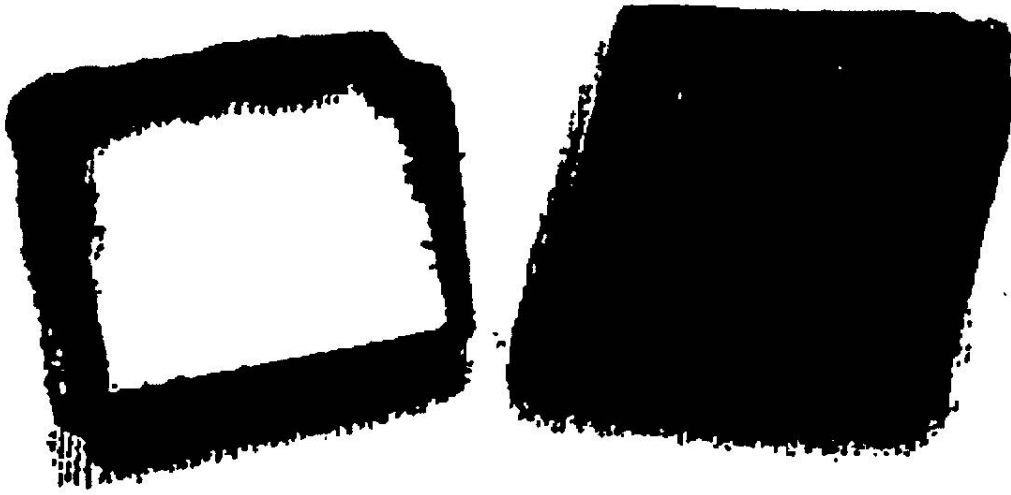


FIG. 8

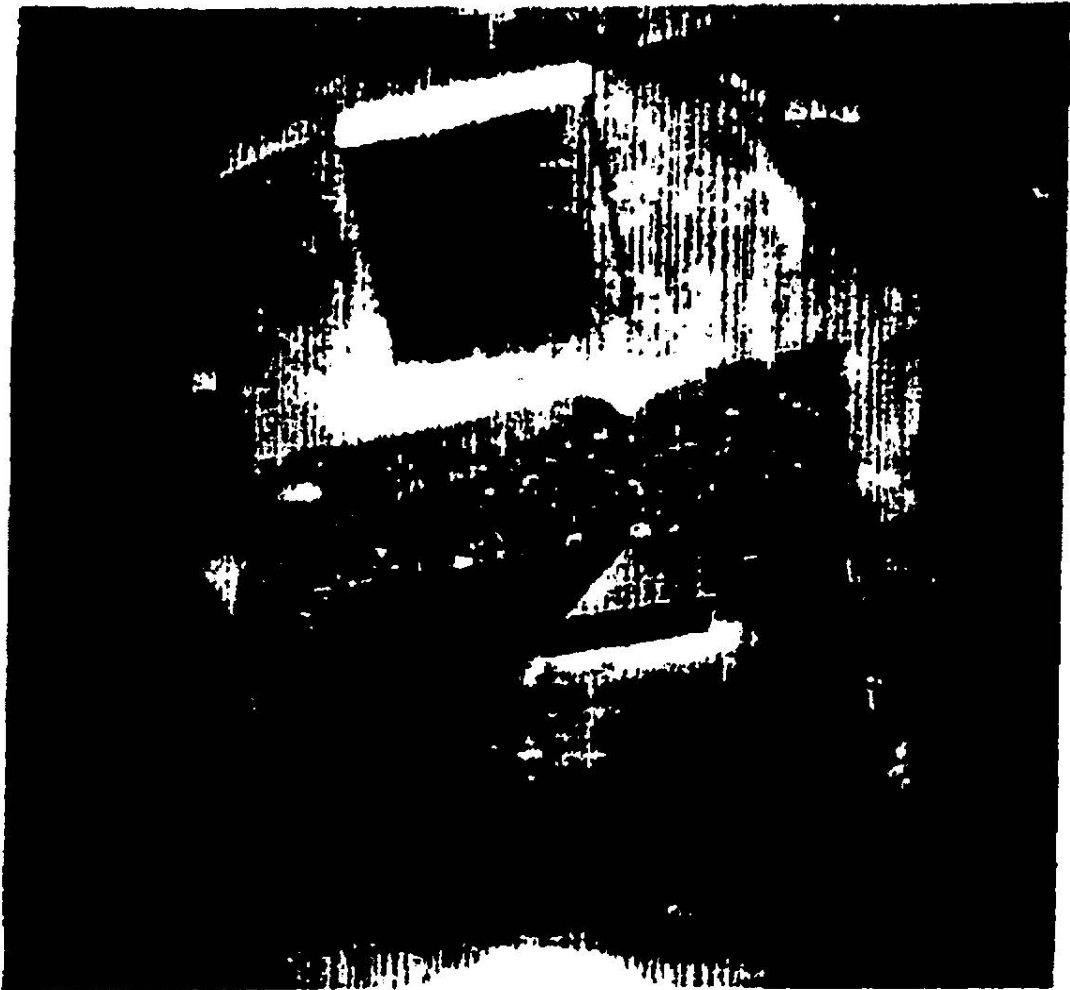
【図 9】



**FIG. 9**

【図 10】

# FIG. 10



【 図 1 1 】

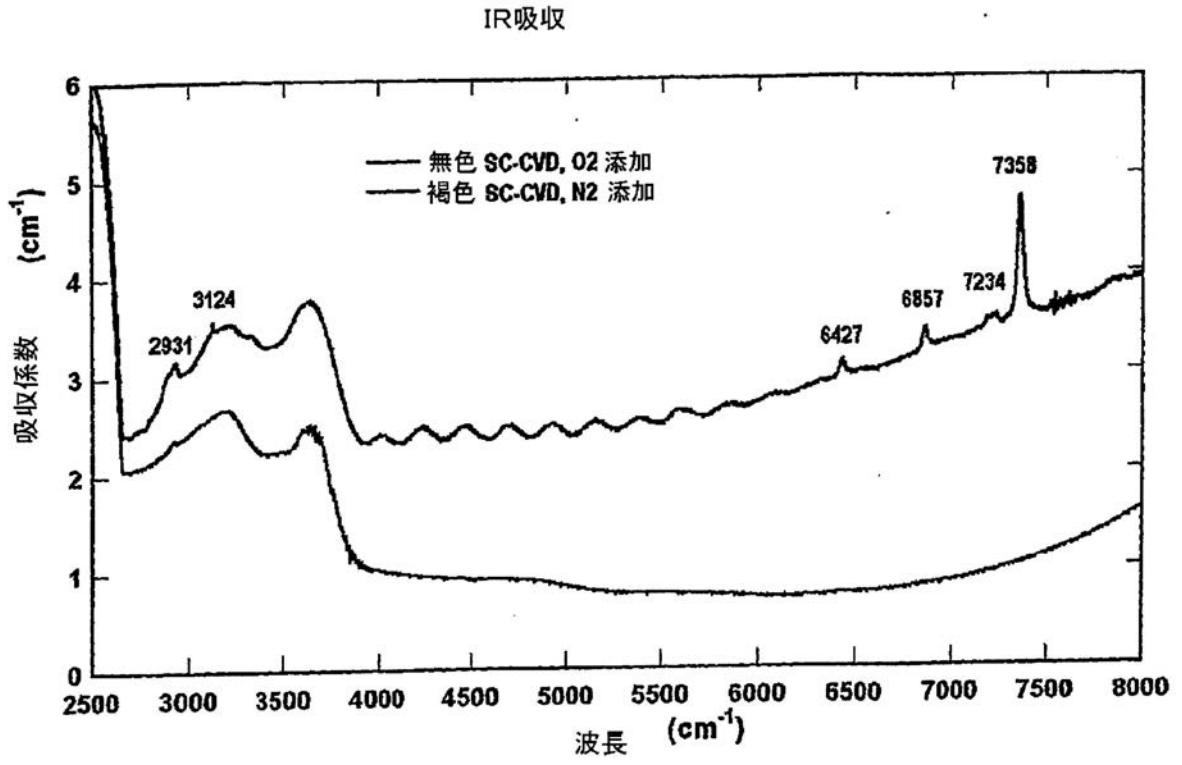


FIG. 11

## フロントページの続き

- (72)発明者 ヘムリー, ラッセル, ジェイ.  
アメリカ合衆国, ワシントン ディーシー 20015-1305, エヌダブリュ, ブロード ブ  
ランチ ロード 5251
- (72)発明者 マオ, ホ - クワン  
アメリカ合衆国, ワシントン ディーシー 20015-1305, エヌダブリュ, ブロード ブ  
ランチ ロード 5251
- (72)発明者 ヤン, チ - シウ  
アメリカ合衆国, ワシントン ディーシー 20015-1305, エヌダブリュ, ブロード ブ  
ランチ ロード 5251

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特表2005-508279(JP, A)  
特開昭63-182296(JP, A)  
特開平10-007492(JP, A)  
国際公開第2005/035174(WO, A1)  
特開平09-175807(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00  
C01B 31/00-31/36