

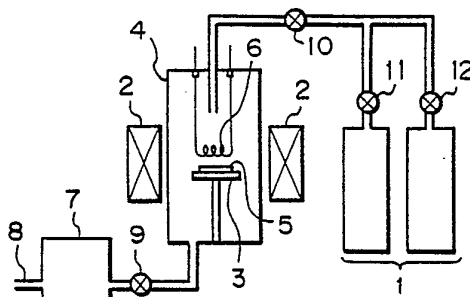


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ C30B 29/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/ 03307</p> <p>(43) 国際公開日 1987年6月4日 (04.06.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00599 (22) 国際出願日 1986年11月25日(25. 11. 86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-264519 (32) 優先日 1985年11月25日(25. 11. 85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(西ドイツ, スウェーデンについてののみ) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝大門二丁目10番12号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(日本国, 米国, 西ドイツ, スウェーデンについてののみ) 広瀬洋一 (HIROSE, Yoichi)(JP/JP) 〒344-01 埼玉県北葛飾郡庄和町米島358-225 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 青木 明, 外(AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, JP, SE, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>		

(54) Title: PROCESS FOR SYNTHESIZING DIAMOND

(54) 発明の名称 ダイヤモンドの合成法



(57) Abstract

Synthetic diamond is obtained by the chemical vapor-phase growth process, which comprises gasifying an organic compound containing at least carbon, hydrogen, and at least one of oxygen and nitrogen, mixing the resulting gas with a hydrogen gas, decomposing the mixture gas by the energy of heat, electron beams, light, direct current glow discharge, alternating current arc discharge, or direct current arc discharge, and introducing the decomposed gas onto the surface of a heated base (5) to precipitate diamond.

(57) 要約

化学気相成長法によるダイヤモンド合成法において、少なくとも炭素、水素、及び酸素と窒素の少なくとも一方を含む有機化合物を気相化して水素ガスと混合し、その混合ガスを熱、電子線、光、直流グロー放電、交流アーク放電、又は直流アーク放電のエネルギーにより分解し、加熱した基体（5）表面に導入してダイヤモンドを析出させる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

ダイヤモンドの合成法

5 (技術分野)

本発明は、化学気相成長法によるダイヤモンドの合成法に関するものである。

(背景技術)

10 従来より知られているダイヤモンドの合成法を原料別に分けると、次のようになる。

1) 炭化水素を原料に使用するもの

炭化水素ガスを熱、電子線及びプラズマ等のエネルギーによって分解し、励起状態の炭素原子を生成して、基体にダイヤモンドを析出させる化学気相析出法

15

2) 黒鉛を原料に使用するもの

1. 放電の技術により黒鉛から炭素の正イオンを生成し、これを加速集束して基板表面に衝突させてダイヤモンドを析出させるイオンビーム法

20

2. 黒鉛、水素及び基板を反応管に封入し、黒鉛を高温部に、基体を低温部に設置し、水素ガスに熱等のエネルギーを与えることによって原子状水素を生成して、基板表面にダイヤモンドを析出させる化学輸送法

前記1)の化学気相析出法によれば、減圧下(10~100Torr)

25

において0.1~1.0%の濃度範囲内の炭化水素ガスから加熱

した基体表面に毎時0.1～3mm程度の成長速度を有するダイヤモンド膜を析出させることができる。しかし、ダイヤモンドが可能な温度、圧力等の合成条件の範囲が狭く、黒鉛、非ダイヤモンド炭素等の析出がよく起こり、且つダイヤモンドの析出速度が遅い欠点がある。特に、炭素と水素だけから成る炭化水素では、ダイヤモンドの合成に使用できる原料の種類が少ないという問題がある。

前記2) - 1.のイオンビーム法は、常温で基板表面にダイヤモンドを析出できる利点はあるが、炭素のイオンビームを発生させる装置及び集束装置が高価であり、放電に用いる不活性ガスの原子がダイヤモンド膜中に取り込まれたり、ダイヤモンドと同時にi-カーボンも析出する欠点がある。

前記2) - 2.の化学輸送法は、閉管内で黒鉛と原子状水素との反応によって生成した炭化水素を利用する閉管法であるため、連続操業ができず、合成できるダイヤモンド膜の厚さが限定され、また反応ガスの濃度、加熱温度等のダイヤモンド合成条件を独立して制御できない欠点がある。

なお、特公昭59-27753号及び同59-27754号公報に開示された水素と炭化水素のみを用いてダイヤモンドを合成する方法では、原料ガスの種類に限りがあり、実際に使用できるガスは例えばメタン、エタン、エチレン等と極めて少ない。

(発明の開示)

本発明は、上記従来法の欠点を改善し、連続的に生産が可能で、ダイヤモンド合成条件の範囲が広く装置及び使用原料

が安価であり、使用できる原料ガスの種類が非常に多く、良質のダイヤモンドが得られ且つダイヤモンド析出速度が早いダイヤモンド合成法を提供しようとするものである。

本発明は、炭素及び水素のほかに酸素又は窒素を含む有機化合物（以下単に「有機化合物」ということがある。）を気相化して水素ガスと混合し、その混合ガスを熱、電子線、光又は直流グロー放電、交・直流アーク放電プラズマのエネルギーにより分解してメチル基、原子状水素を生成した後、常温以上、好ましくは 500～900 °C に加熱した基体表面に導入してダイヤモンドを析出させることにより、上記の目的を達成した。すなわち、本発明の特徴は、酸素原子又は窒素原子を含む有機化合物（上記メタノール、エタノール、アセトン、メチルアミン等）よりなる原料とエネルギー付与手段との組合わせに、好適なるダイヤモンド合成条件を見出したところにある。

本発明に使用しうる代表的な有機化合物を例示すると、次のとおりである。

I) Oを含む化合物

アルコール基 (-OH)

20	C_2H_5OH	エタノール
	CH_3OH	メタノール
	$(CH_3)_2CHOH$	2-プロパノール
	$(CH_3)_3COH$	2-メチル2-プロパノール
	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	1-プロパノール
25	$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$	ジアセトンアルコール

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$	アリルアルコール
エーテル基 (-O-)	
CH_3OCH_3	ジメチルエーテル
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH} = \text{CH}_2$	エトキシエチレン
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	エチルメチルエーテル
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	ジエチルエーテル
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	2,3-エポキシブタン
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$	酢酸エーテル
ケトン基 (C=O)	
CH_3COCH_3	アセトン
メチレン基 ($\text{CH}_2\text{-}$)	
CH_2CO	ケテン
CH_2N_2	ジアゾメタン
II) Nを含む有機化合物	
アミン	
CH_3NH_2	メチルアミン
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	エチルアミン
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	ジメチルアミン
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	トリメチルアミン
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	イソプロピルアミン
ニトリル基	
CH_3CN	アセトニトリル
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	ベンゾニトリル

	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	アクリロニトリル
	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	ピバロニトリル
	アミド基	
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$	ヘキサンアミド
5	CH_3CONH_2	アセトアミド
	ニトロ	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	ニトロエタン
	CH_3NO_2	ニトロメタン
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	ニトロソベンゼン
10	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	ニトロプロパン
	ケトン	
	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	エチルメチルケトン
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	ジエチルケトン
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	2,4-ペンタンジオン
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	アセトフェノン
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1'-ブチロナフトン
	エステル系 (RCOOR')	
	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	酢酸メチル
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	酢酸エチル
20	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	酢酸イソアミル
	ケテン基	
	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CO}$	ジメチルケテン
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH} = \text{CO}$	フェニルケテン
	アセチル基 ($\text{CH}_3\text{CO-}$)	
25	CH_3COOH	酢酸
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	無水酢酸

	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	アセトフェノン
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2$	ビアセチル
	アルデヒド基 (-CHO)	
	HCHO	ホルムアルデヒド
	CH_3CHO	アセトアルデヒド
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	プロピオンアルデヒド
5	過酸化結合 (-O-O-)	
	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	t-ブチルヒドロペルオキシド
	$((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2$	ジ-t-ブチルペルオキシド
	CH_3OOH	メチルヒドロペルオキシド
	$(\text{CH}_3)_3\text{COOCOCH}_3$	t-ブチルペルオキシドアセテート
10	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOOCH}_3$	イソプロピルメチルペルオキシド
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	メチルエチルケトンペルオキシド
	CH_3COOOH	過酢酸

本発明は、使用する有機化合物の種類により、2つの発明に分けられる。

15 本発明の方法の原理は、次のように考えられる。

本発明においては、上記有機化合物と水素の混合ガスを熱、電子線、光及びグロー放電プラズマ、直流、交流アーク放電
 20 プラズマ、(以下「プラズマ」という)のエネルギーによって分解し、メチル基及び原子状水素を生成する。このメチル基が加熱された基体表面でダイヤモンド型構造を維持し、他の炭素の2重及び3重結合を防ぐ。また、原子状水素は、基体表面に析出する黒鉛、非ダイヤモンド炭素と結合し、炭化水素となつて取除かれる。したがって、原子状水素は、基体表
 25

面を清浄化する作用を有する。

黒鉛が熱力学的に安定な温度、圧力下でダイヤモンドを合成するためには、化学的に活性なメチル基及び原子状水素の活性状態を持続する必要がある。また、ダイヤモンドの膜を生成させるためには、ダイヤモンド型構造を生じさせるのに
5 十分な反応エネルギーを供給する必要がある。

本発明方法において、上記有機化合物と水素の混合体積比率は、黒鉛、非ダイヤモンド炭素の析出を防止する観点からその上限が有機化合物／水素 = 1 以下であることが望ましい。
10 そして、粒状、膜状ダイヤモンドを合成するには、上記の比が約 0.04 以下であることが望ましい。

加熱体による熱分解でメチル基と原子状水素を生成するためには、加熱体の温度は 1500℃ 以上、好ましくは 2000℃ 以上で 2800℃ までがよい。加熱体としては、例えばタングステン、モリブデン、タンタル及びそれらの合金系のフィラメントが挙げられる。
15

基体が配置された反応管内の圧力は、0.01～1000Torr の範囲がよく、好ましい圧力は 100～800Torr である。

電子線による分解でメチル基と原子状水素を生成するためには、ダイヤモンドを析出させる基体表面に照射する電子線は、電流密度 1 mA/cm² 以上、の範囲がよい。
20

光分解でメチル基と原子状水素を生成するためには、光の波長は、メチル基では 600nm 以下好ましくは 350nm 以下がよく、原子状水素では 85nm 以下がよい。

25 プラズマによる分解でメチル基と原子状水素を生成するた

めの放電の電流密度は 1 w/cm^2 以上がよい。通常の直流、交流、又は高周波のプラズマ放電をプラズマ発生に用いればよい。

5 (図面の簡単な説明)

第1図は本発明方法による熱分解ダイヤモンド合成装置の例を示す系統図、第2図は同じく電子線分解ダイヤモンド合成装置の例を示す要部略図、第3図は同じく光分解ダイヤモンド合成装置の例を示す要部略図、第4図は同じくプラズマ分解ダイヤモンド合成装置の例を示す要部略図、第5図は第10
1 発明の実施例1によって得られたダイヤモンドの反射電子線回折像を示す写真、第6及び第7図は実施例1によって得られた膜状ダイヤモンドの表面及び断面をそれぞれ示す走査型電子顕微鏡写真、第8図は実施例3による粒状ダイヤモンドを示す走査型電子顕微鏡写真である。
15

第1図～第4図は本発明方法によるダイヤモンド合成装置の例を示すもので、第1図は熱分解による場合の系統図、第2図は電子線分解による場合の要部を示す略図、第3図は光分解による場合の要部の略図である。第4図はプラズマ分解
20 の場合の要部の略図である。

第1図において、1は有機化合物と水素の供給装置、2は加熱炉、3は基体支持台、4は反応管、5は基体、6はタングステン・フィラメント、7は排気装置、8は排気口、9、10、11、12はコックを示す。まず、反応管4内の基体支持台
25 3に基体5を設定した後、排気装置7で反応管4内の空気を

排気する。次に、コック10, 11, 12で混合ガスの濃度及び流量を調整してこれを反応管4内に導入し、コック9で反応管4を所定の圧力に保持する。混合ガスは、反応管4の上部から導入され、基体支持台3の近傍に設定されたタングステン・フィラメント6を通過して基体5の表面に供給される。加熱炉2及びタングステン・フィラメント6を所定の温度まで加熱する。基体5としては、Si等の金属基板、SiC等のセラミック焼結基板、あるいは粒状SiC等を使用する。

第2図では、反応管4の周辺のみを示し、他の部分は省略してある。同図において、13はタングステン・フィラメント6と基体5の間に電子線を発生させる直流電源を示し、その他の第1図に対応する部分には同一の符号を付してある。第3図において、14は光源、15は透光窓である。第4図において16はプラズマ発生源、17は電極である。

15

〔発明を実施するための最良の形態〕

実施例1

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとしてアセトン(CH_3COCH_3)と水素を1:50 (容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管4内の圧力を100Torrに調整し、基体温度を650℃、熱分解用のタングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間成長を行ったところ、基体5に膜厚約20 μm の膜状ダイヤモンドの析出が観察された。この膜状ダイヤモンドから得られたビッカース硬度は9500~12000 kg/mm^2 であり、天然ダイ

25

ヤモンドとほぼ同じ値であった。第5図に、この膜状ダイヤモンドの反射電子線回折像を示す。この回折像から、これが立方晶ダイヤモンドであることが同定された。第6図はこの膜状ダイヤモンドの表面を、第7図はその断面をそれぞれ示す走査型電子顕微鏡写真である。

実施例 2

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとしてアセトン(CH_3COCH_3)と水素を1:100(容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管4内の圧力を760Torr(常圧)に調整し、基体温度を600℃、熱分解用タングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間成長を行ったところ、基体5に膜厚約20μmの膜状ダイヤモンドの析出が観察された。

実施例 3

鏡面仕上げされたシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとしてアセトン(CH_3COCH_3)と水素を1:100(容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管4内の圧力を100Torrに調整し、基体温度を650℃、タングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間成長を行ったところ、基体5に粒径約20μmの粒状ダイヤモンドの析出が観察された。第8図は、この粒状ダイヤモンドを示す走査型電子顕微鏡写真である。

実施例 4

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとして酢酸メチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$)と水素を1:

500(容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管4内の圧力を50 Torrに調整し、基体温度を750℃、タングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間成長を行ったところ、基体5に膜厚約10 μmの膜状ダイヤモンドの析出が観察された。

実施例5

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとしてメタノール(CH₃OH)と水素を1:100(容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管4内の圧力を50 Torrに調整し、基体温度を700℃、タングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間の成長を行ったところ、基体5に膜厚約3 μmの膜状ダイヤモンドの析出が観察された。

実施例6

15 表面を研磨したシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとしてエタノール(C₂H₅OH)と水素を1:500(容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管4内の圧力を40 Torrに調整し、基体温度を600℃、タングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間成長を行ったところ、基体5に膜厚約5 μmの膜状ダイヤモンドの析出が観察された。

実施例7

25 表面を研磨したシリコン・ウエハーを第1図に示す基体5とし、反応ガスとしてトリメチルアミン((CH₃)₃N)と水素を1:100(容量比)の割合で混合したガスを使用し、反応管

4内の圧力を50 Torrに調整し、基体温度を650℃、タングステン・フィラメント6の温度を2000℃に加熱し、1時間の成長を行ったところ、基体5に膜厚約3 μmの膜状ダイヤモンドの析出が観察された。

実施例 8

実施例1～7と同一の装置を使用し、ダイヤモンド製造用ガスの種類、流量、基体温度、反応ガス圧力、フィラメント温度などの条件を第1表のように変化させて、ダイヤモンドの製造を行なった。なお、表中にガスの流量を()内に、単位をSCCMで示した(以下同じ)。

第 1 表

試料番号	製 造 条 件					結 果
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基 体 温 度 (℃)	反応ガス 圧 力 (Torr)	フィラメント 温 度 (℃)	ダイヤモンドの 析出速度 (μm/hr)
1	H ₂ (200) CH ₃ COCH ₃ (4)	0.02	650	100	2000	20
2	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (1)	0.01	600	760	2000	20
3	H ₂ (500) CH ₃ COOCH ₃ (1)	0.002	750	50	2000	10
4	H ₂ (100) CH ₃ OH(1)	0.01	700	50	2000	6
5	H ₂ (500) C ₂ H ₅ OH(1)	0.002	600	40	2000	10

試料番号	製 造 条 件					結 果
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基 体 温 度 ($^{\circ}$ C)	反応ガス 圧 力 (Torr)	フィラメント 温 度 ($^{\circ}$ C)	ダイヤモンドの 析出速度 ($\mu\text{m/hr}$)
6	H ₂ (100) CH ₃ CHO(1)	0.01	750	200	2300	15
7	H ₂ (200) (CH ₃) ₂ CHOH(4)	0.02	800	760	2500	18
8	H ₂ (100) [(CH ₃) ₂ CH] ₂ O(2)	0.02	700	100	2200	14
9	H ₂ (300) C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ (15)	0.05	750	760	2300	23
10	H ₂ (100) [(CH ₃) ₃ CO] ₂ (2)	0.02	750	760	2500	28
11	H ₂ (100) (CH ₃) ₃ N(1)	0.01	650	50	2000	6
12	H ₂ (100) CH ₃ NH ₂ (2)	0.02	700	200	2300	10
13	H ₂ (100) CH ₃ NNCH ₃ (1)	0.01	650	50	2000	7
14	H ₂ (100) CH ₃ CONH ₂ (1)	0.01	650	100	2000	8

実施例 9

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第 2 図に示す基体 5
とし、反応ガスとしてトリメチルアミン $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ と水素
を 1 : 100 (容量比) の割合で混合したガスを使用し、反応管
5 4 内の圧力を 50 Torr に調整し、基体温度を 550 °C、タング
ステン・フィラメント 6 の温度を 2000 °C に加熱し、更に基板
表面に電流密度 10 mA/cm² の電子線を照射して 1 時間の成長
を行ったところ、基体 5 に膜厚約 2 ~ 3 μm の膜状ダイヤモンド
の析出が観察された。

10 実施例 10

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第 2 図に示す基体 5
とし、反応ガスとしてアセトン $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ と水素を 1 : 100
(容量比) の割合で混合したガスを使用し、反応管 4 内の圧
力を 50 Torr に調整し、基体温度を 750 °C、タングステン・
15 フィラメント 6 の温度を 2000 °C に加熱し、更に基板表面に電
流密度 10 mA/cm² の電子線を照射し、1 時間の成長を行っ
たところ、基体 5 に膜厚約 2.5 μm の膜状ダイヤモンドの析出が
観察された。

実施例 11

20 実施例 9, 10 と同一の装置を使用し、ダイヤモンド製造用
ガスの種類、流量、基体温度、反応ガス圧力、電流密度など
の条件を第 2 表のように変化させて、ダイヤモンドの製造を
行なった。

第 2 表

試料番号	製 造 条 件					結 果
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基 体 温 度 ($^{\circ}$ C)	反応ガス 圧 力 (Torr)	電 流 密 度 (Am/cm ²)	ダイヤモンドの 析出速度 (μ m/hr)
15	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (1)	0.01	750	50	10	25
16	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (2)	0.02	650	760	30	25
17	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (2)	0.02	700	200	100	35
18	H ₂ (200) CH ₃ OH(10)	0.05	650	100	10	20
19	H ₂ (100) CH ₃ CHO(1)	0.01	650	100	200	32
20	H ₂ (100) ((CH ₃) ₃ CO) ₂ (2)	0.02	700	200	300	35
21	H ₂ (100) ((CH ₃) ₃ CO)(2)	0.02	750	200	500	43
22	H ₂ (100) (CH ₃) ₃ N(1)	0.01	550	100	10	8
23	H ₂ (100) (CH ₃) ₂ NH(1)	0.01	650	50	30	12
24	H ₂ (100) CH ₃ NH(4)	0.04	700	200	10	8

試料番号	製 造 条 件					結 果
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対す る体積比率	基 体 温 度 ($^{\circ}$ C)	反応ガス 圧 力 (Torr)	電 流 密 度 (Am/cm ²)	ダイヤモンドの 析出速度 (μ m/hr)
25	H ₂ (100) CH ₃ CONH ₂ (2)	0.02	700	200	10	7
26	H ₂ (100) CH ₃ COC ₂ H ₅ (3)	0.03	600	760	50	17
27	H ₂ (100) CH ₃ OCH ₃ (1)	0.01	650	200	200	28
28	H ₂ (100) (CH ₃ CO) ₂ O (1)	0.01	700	200	300	30
29	H ₂ (400) CH ₃ OOH (12)	0.03	700	100	150	27
30	H ₂ (300) (CH ₃) ₃ COOH (6)	0.02	750	300	300	43

実施例 1 2

表面を研磨したシリコン・ウエハーを第 3 図に示す基体 5 とし、第 3 表に示す如く条件でダイヤモンドの製造を行なった。なお、光源 1 4 には 2 種類のランプを使用した。

第 3 表

試料番号	製 造 条 件						結 果 ダイヤモンド の析出 速度 ($\mu\text{m/hr}$)
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基体 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反 応 ガ 圧 ス 力 (Torr)	光源の種類 又は 光の種類	光源 出力 (W)	
31	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (5) Hg (0.1)	0.05	650	10	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	2.4
32	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (2) Ar (3)	0.02	700	50	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	1.5
33	H ₂ (50) CH ₃ COCH ₃ (2)	0.04	600	30	水銀ランプ アルゴン共鳴線	110 24	0.3
34	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (3) Xe (3)	0.04	650	100	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	3.5
35	H ₂ (50) CH ₃ COCH ₃ (3) C ₂ H ₂ (30)	0.06	600	50	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	0.8
36	H ₂ (50) CH ₃ COCH ₃ (2) NH ₃ (50)	0.04	650	10	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	2.0
37	H ₂ (50) CH ₃ COCH ₃ (1) C ₂ H ₆ (20)	0.02	650	20	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	0.3
38	H ₂ (50) CH ₃ COCH ₃ (5) C ₂ H ₄ (30)	0.1	750	5	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	1.6
39	H ₂ (100) CH ₃ COC ₂ H ₅ (2) Hg (0.1)	0.02	650	100	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	3.1
40	H ₂ (50) CH ₃ OH (3) Hg (0.05)	0.06	700	20	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	2.5

試料番号	製 造 条 件						結 果
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基体 温度 ($^{\circ}$ C)	反 応 ガ ス 圧 力 (Torr)	光源の種類 又は 光の種類	光源 出力 (W)	ダイヤモンド の析出 速度 (μ m/hr)
41	H ₂ (50) CH ₃ CHO (2) Hg (0.05)	0.04	650	760	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	4.6
42	H ₂ (50) (CH ₃) ₂ CHOH (3) Hg (0.05)	0.06	650	10	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	2.7
43	H ₂ (100) [(CH ₃) ₃ CO] ₂ (2) Hg (0.1)	0.02	600	760	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	3.6
44	H ₂ (100) CH ₃ CHO (2) Xe (3)	0.02	650	5	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	1.6
45	H ₂ (100) (CH ₃) ₂ CHOH (3) Xe (3)	0.03	700	20	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	1.6
46	H ₂ (100) [(CH ₃) ₃ CO] ₂ (2) Xe (3)	0.02	750	200	水銀ランプ 重水素ランプ	110 200	2.5
47	H ₂ (100) CH ₃ NH ₂ (5) Hg (0.1)	0.05	750	100	水銀ランプ キセノンランプ	110 350	2.0
48	H ₂ (100) (CH ₃) ₃ N (3) Hg (0.1)	0.03	700	50	同 上	同上	3.1
49	H ₂ (100) (CH ₃ N ₂) (4) Hg (0.1)	0.04	650	760	同 上	同上	4.7
50	H ₂ (100) CH ₃ CONH ₂ (1) Hg (0.1)	0.01	650	30	同 上	同上	1.8

試料番号	製 造 条 件						結 果
	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基 体 温 度 ($^{\circ}$ C)	反 応 ガ ス 力 圧 力 (Torr)	光源の種類 又は 光の種類	光源 出力 (W)	
51	H ₂ (100) CH ₃ NO ₂ (2) Hg(0.1)	0.02	650	10	同 上	同上	ダイヤモンド の析出 速度 (μ m/hr)

実施例 1 3

表面を研磨したシリコン・ウエハーを、対向電極を備えた放電装置内に、入れ、下記条件で1時間ダイヤモンドの成長を行なった。第4図に示す基体5とし、第4表に示すごとき条件でダイヤモンドの製造を行なった。

第 4 表

試料番号	製 造 条 件						結 果
	放 電	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基 体 温 度 ($^{\circ}$ C)	反 応 ガ ス 力 圧 力 (Torr)	電力 密度 (W/ cm ²)	
52	直流グロー 放電	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (2)	0.02	750	20	30	ダイヤモンド の析出 速度 (μ m/hr)
53	同 上	H ₂ (100) C ₂ H ₅ OH(1)	0.01	700	5	20	15
54	同 上	H ₂ (100) (CH ₃) ₃ CO ₂ (1)	0.01	700	10	50	18
55	同 上	H ₂ (100) (CH ₃) ₃ N(1)	0.01	750	10	30	12
56	直流アーク 放電	H ₂ (100) CH ₃ COCH ₃ (1)	0.01	750	760	1500	35
57	同 上	H ₂ (100) CH ₃ CHO(1)	0.01	750	200	300	30

試料番号	製造条件						結果 ダイヤモンドの析出速度 ($\mu\text{m}/\text{hr}$)
	放電	ガスの種類 および流量	有機化合物 ガスの水素 ガスに対する 体積比率	基体 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反 応 圧 力 (Torr)	電力 密度 (W/cm^2)	
58	同上	$\text{H}_2(100)$ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2(1)$	0.01	750	800	1700	42
59	同上	$\text{H}_2(100)$ $(\text{CH}_3)_3\text{NH}(1)$	0.01	650	760	1500	27
60	交流アーク 放電	$\text{H}_2(100)$ $\text{CH}_3\text{COCH}_3(1)$	0.01	700	760	1000	31
61	同上	$\text{H}_2(100)$ $\text{CH}_3\text{OH}(2)$	0.02	750	760	900	23
62	同上	$\text{H}_2(100)$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5(1)$	0.01	600	760	1000	29
63	同上	$\text{H}_2(100)$ $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2(1)$	0.01	650	760	1000	40
64	同上	$\text{H}_2(100)$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}(1)$	0.01	650	760	1200	25

〔産業上の利用可能性〕

以上説明したとおり、本発明によれば、次の如き顕著な効果が得られる。

(イ) 従来法より使用できる原料ガスの種類が非常に多くなるので、実用上極めて有利である。

(ロ) 連続的に生産が可能で、装置及び原料費が安価である。

(ハ) ダイヤモンド合成条件の範囲が広いため、合成が容易である。

(ニ) ダイヤモンド析出速度が従来法より数倍～数十倍早く、良質の粒状或いは膜状ダイヤモンドが得られる。

請求の範囲

1. 少なくとも、炭素、水素、及び酸素と窒素の少なくとも一方を含む有機化合物を気相化して水素ガスと混合し、その混合ガスを熱、電子線、光、直流グロー放電、交流アーク放電、又は直流アーク放電のエネルギーにより分解し、加熱した基体（5）表面に導入してダイヤモンドを析出させることを特徴とする化学気相成長法によるダイヤモンドの合成法。
5
2. 前記分解を行なうための熱を1500ないし2800℃の温度に加熱された加熱体（6）により発生させる請求の範囲第1項記載の合成法。
10
3. 前記分解を行うための電子線を電流密度で1 mA / cm²以上とする請求の範囲第1項記載の合成法。
4. 前記分解を行うための光の波長を600nm 以下とする請求の範囲第1項記載の合成法。
15
5. 前記分解を行なうための放電を電流密度で1 w / cm²以上とする請求の範囲第1項記載の合成法。
6. 前記分解を行なう反応管（4）内の圧力が0.01ないし1000Torrである請求の範囲第1から第5項までの何れか1項記載の合成法。
20

1/4

Fig. 1.

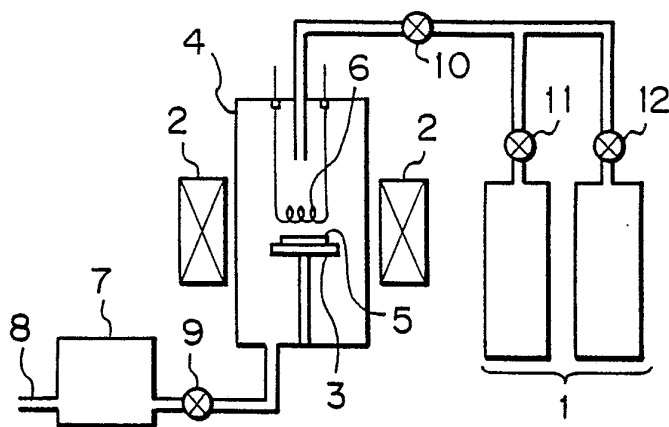


Fig. 2

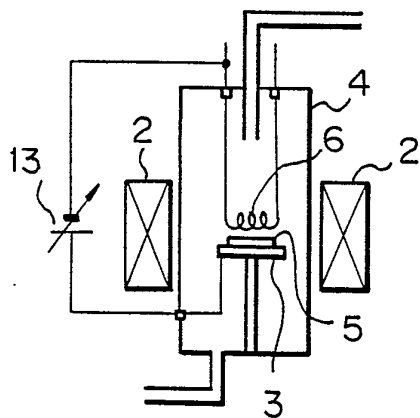


Fig. 3

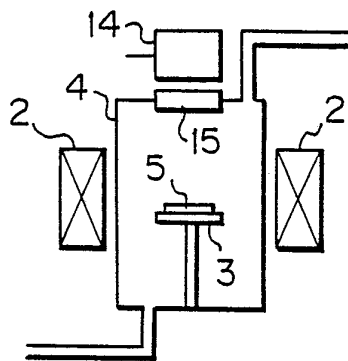
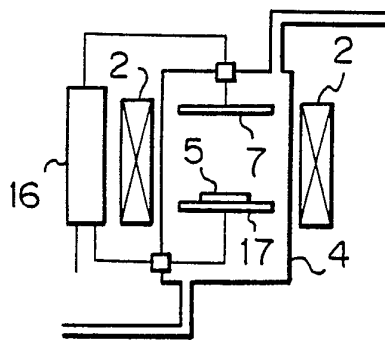


Fig. 4



2/4

Fig. 5



Fig. 6



3/4

Fig. 7

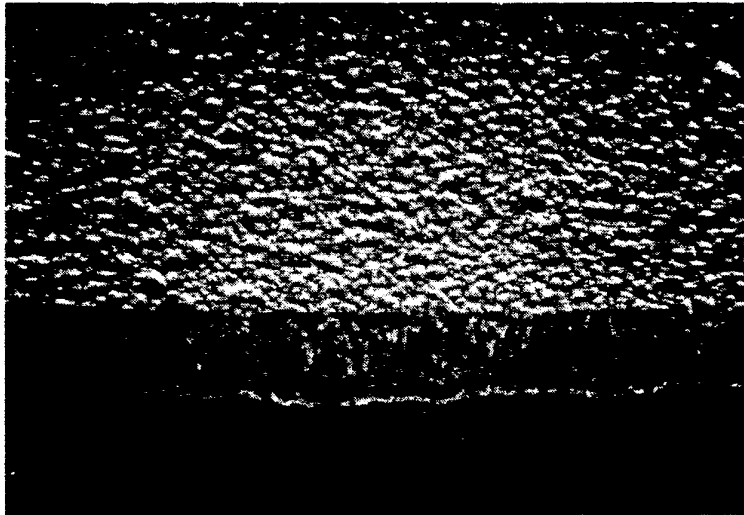
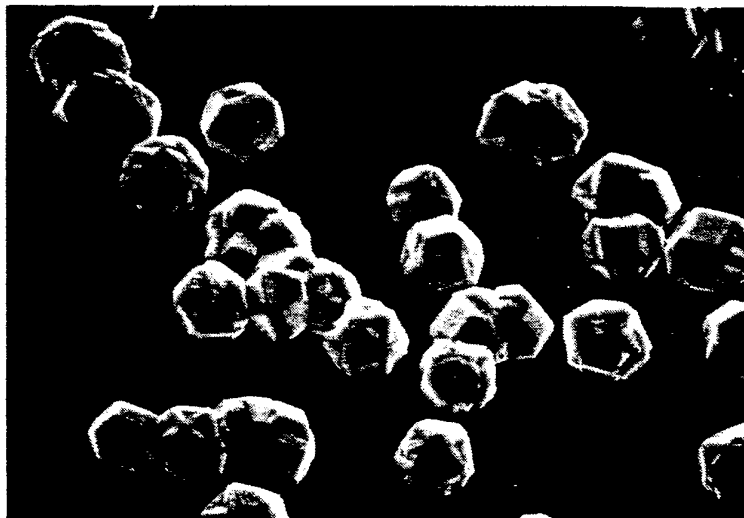


Fig. 8



4/4

参照符号及び事項の一覧表

2 - 加熱炉、3 - 基体支持台、4 - 反応管、5 - 基体、
6 - タングステン・フィラメント、14 - 光源、16 - プラ
ズマ放電発生電源。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP86/00599

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C30B29/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C30B29/04	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho 1955 - 1986 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1986		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
P	JP, A, 61-183198 (Kyocera Corporation) 15 August 1986 (15. 08. 86) Page 1, lower left column, lines 5 to 9 (Family: none)	1
A	JP, A, 60-191097 (Mitsubishi Metal Corporation) 28 September 1985 (28. 09. 85) Page 1, lower left column, lines 5 to 13 (Family: none)	1
A	JP, A, 58-91100 (Kagaku Gijutsucho Mukizaishitsu Kenkyusho-cho) 30 May 1983 (30. 05. 83) Page 1, lower left column, lines 4 to 10 (Family: none)	1, 2
A	JP, A, 60-118693 (Mitsubishi Metal Corporation) 26 June 1985 (26. 06. 85) Page 1, lower left column, lines 5 to 11 (Family: none)	1, 5
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
January 27, 1987 (27. 01. 87)		February 16, 1987 (16. 02. 87)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, A, 60-122796 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.) 1 July 1985 (01. 07. 85) Page 1, lower left column, lines 5 to 8 (Family: none)	1, 3
A	JP, A, 60-33300 (NEC Corporation) 20 February 1985 (20. 02. 85) Page 1, lower left column, lines 5 to 10 (Family: none)	1, 4
A	Hyomenkagaku Vol. 5, No. 1, 1984	1, 6

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Sato Yoichiro and three others
"Diamond no Kisogosei" P.54-60

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:


3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C30B29/04		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C30B29/04	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1955-1986年		
日本国公開実用新案公報 1971-1986年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の ※ カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
P	JP, A, 61-183198 (京セラ株式会社) 15. 8月. 1986 (15. 08. 86) 第1頁左下欄第5-9行 (ファミリーなし)	1
A	JP, A, 60-191097 (三菱金属株式会社) 28. 9月. 1985 (28. 09. 85) 第1頁左下欄第5-13行 (ファミリーなし)	1
A	JP, A, 58-91100 (科学技術庁無機材質研究所長) 30. 5月. 1983 (30. 05. 83) 第1頁左下欄第4-10行 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, A, 60-118693 (三菱金属株式会社) 26. 6月. 1985 (26. 06. 85) 第1頁左下欄第5-11行 (ファミリーなし)	1, 5
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	27. 01. 87	国際調査報告の発送日 16. 02. 87
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 佐 藤 修 
		4 G 8 5 1 8

第2ページから続く情報		
	(Ⅲ欄の続き)	
A	JP, A, 60-122796 (住友電気工業株式会社) 1. 7月, 1985 (01. 07. 85) 第1頁左下欄第5-8行 (ファミリーなし)	1, 3
A	JP, A, 60-33300 (日本電気株式会社) 20. 2月, 1985 (20. 02. 85) 第1頁左下欄第5-10行 (ファミリーなし)	1, 4
A	表面科学第5巻第1号1984 佐藤洋一郎外3名「ダイヤモンドの気相合成」 P. 54-60	1, 6
V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
<p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
<p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		