



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 29 651 T2 2004.02.26**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 780 153 B1**

(51) Int Cl.7: **B01J 3/06**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 29 651.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 309 236.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **18.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.06.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2004**

(30) Unionspriorität:

**9510898**            **21.12.1995**    **ZA**

**9600782**            **01.02.1996**    **ZA**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, FR, GB, IE, IT, LI, NL, SE**

(73) Patentinhaber:

**Element Six (PTY) Ltd., Springs, ZA**

(72) Erfinder:

**Davies, Geoffrey John, Linden Extension,  
Randburg, ZA; Stewart, Aulette, Ruiterhof,  
Randburg, ZA; Roberts, Bronwyn Annette,  
Parkhurst, Johannesburg, ZA**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(54) Bezeichnung: **Diamantsynthese**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft die Synthese von Diamantkristallen.

[0002] Die Synthese von Diamanten mittels einer Hochdruck/Hochtemperatur-Technologie ist kommerziell sehr gut eingeführt. Dieses Verfahren umfasst die Einwirkung von Temperaturen und Drücken im Bereich der thermodynamischen Stabilität von Diamant im Phasendiagramm von Kohlenstoff auf eine Kohlenstoffquelle in Gegenwart eines geeigneten Katalysators/Lösungsmittels. Zur Diamantsynthese brauchbare Katalysatoren/Lösungsmittel sind wohl bekannt und schließen Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems ein.

[0003] Obwohl bei vielen kommerziellen Verfahren zur Synthese von Diamant kleine oder relativ kleine Teilchen erzeugt werden, sind Verfahren zur Herstellung viel größerer Diamanten bekannt. Diese Verfahren umfassen gewöhnlich die Herstellung des Diamanten in einem Reaktionsbehälter, in dem Diamant-Impfmaterial von einer Kohlenstoffquelle, vorzugsweise im wesentlichen reinem Kohlenstoff, durch eine Masse aus metallischem Katalysator/Lösungsmittel so getrennt wird, dass während der Synthese ein vorbestimmter Temperaturgradient zwischen dem Diamant-Impfmaterial und der Kohlenstoffquelle erzeugt wird. Das Diamant-Impfmaterial befindet sich an einem Punkt, an dem die Temperatur des Reaktionsmediums sich am Mindestwert befindet, während die Kohlenstoffquelle an einem Punkt positioniert wird, an dem die Temperatur fast ihr Maximum erreicht. Veranschaulichend in dieser Hinsicht kann auf die Offenbarungen der US-Patentschriften Nr. 4 340 576, 4 073 380, 4 034 066, 4 301 134, 3 297 406, 4 322 396 und 4 287 168 verwiesen werden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0004] Bei Diamanten, die durch die oben beschriebenen Syntheseverfahren erzeugt werden, handelt es sich hauptsächlich um Einkristalle, wobei nur ein sehr kleiner Anteil von Zwillingkristallen erzeugt wird. Bei Zwillingkristallen handelt es sich um diejenigen, bei denen sich eine Zwillingsebene durch wenigstens einen Teil des Kristalls erstreckt. Einige Zwillingkristalle weisen einspringende Flächen auf, an denen die Zwillingsebene aus dem Kristall austritt.

[0005] EP-A-O 322 217 offenbart das Wachstum von Diamantkristallen auf einem Impfkristall, aber nicht einen Diamant-Impfkristall. Es offenbart auch die Positionierung von Impfkristallen in einer Keramikauflage so, dass eine große ebene Stirnfläche vertikal ist und sich in Kontakt mit einer Metallmasse befindet. In einem Beispiel wiesen zwei der Impfkristalle Zwillingsebenen auf, die die in Kontakt mit der Metallmasse befindlichen Stirnflächen schnitten. EP-A-O 523 923 offenbart die Verwendung eines Diamant-Impfkristalls jedoch nur allgemein.

[0006] In "Twinning and faceting in early stages of

diamond growth by chemical vapor deposition", J. C. Angus et al., Journal of Material Research, Band 7(11), 1992, S. 3001-3009, wird das Ziehen von Diamantkristallen mit Abmessungen von etwa 2,5 µm auf einem Siliciumsubstrat mittels Abscheidung aus der Gasphase ohne Impfkristalle diskutiert. Es wurde beobachtet, dass einige der mit diesem Verfahren hergestellten Kristalle eine Plättchenform aufwiesen.

[0007] Die vorliegende Erfindung macht ein Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl von Diamanten verfügbar, von denen jeder ein Aspektverhältnis größer 1 aufweist, einschließlich die Schritte des:

Bereitstellens einer Vielzahl von hemitropen Diamant-Impfkristallen, die wenigstens eine Zwillingsebene und damit zusammenhängende einspringende Wachstumsflächen aufweisen;

Anordnens der Impfkristalle auf einer Auflage in einer Reaktionskapsel, so dass die einspringenden Flächen sich in Kontakt mit einer Masse eines Katalysator/Lösungsmittels befinden, das die Kristalle von einer Kohlenstoffquelle trennt und so, dass die Zwillingsebene oder -ebenen sich senkrecht oder im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche der Auflage, auf der sie angeordnet ist bzw. sind, befinden;

Positionierens der Reaktionskapsel in der Reaktionszone einer Hochtemperatur/Hochdruck-Vorrichtung; Einwirkenlassens von Temperatur- und Druckbedingungen im Bereich der thermodynamischen Stabilität von Diamant im Kohlenstoff-Phasendiagramm auf den Inhalt der Reaktionskapsel so, dass ein Temperaturgradient zwischen den Impfkristallen und der Kohlenstoffquelle erzeugt wird, wobei die Impfkristalle sich an einem Punkt neben der Mindesttemperatur für den Gradienten befinden und die Kohlenstoffquelle sich an einem Punkt neben dem Höchstwert der Temperatur für den Temperaturgradienten befindet, und des

Aufrechterhaltens dieser Bedingungen für einen Zeitraum, der ausreichend ist, um ein Wachstum von Diamant auf den Impfkristallen so zu erzeugen, dass ein Wachstum von Diamant vorzugsweise an den einspringenden Flächen erfolgt.

[0008] Die Erfindung findet ihre Anwendung im Ziehen von Diamant auf Diamant-Impfkristallen, die vorzugsweise zwei oder mehr Zwillingsebenen enthalten. Das bevorzugte Diamantwachstum auf den einspringenden Flächen von Impfkristallen führt zur Erzeugung eines Diamantkristalls mit einem hohen Aspektverhältnis, d.h. einem Verhältnis von Länge zu Breite von mehr als und gewöhnlich signifikant größer als 1. Solche Kristalle weisen normalerweise eine Platten-, Tafel-, Säulen- oder Nadelform auf.

## KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0009] Bei den **Fig. 1** und **2** handelt es sich um seitliche bzw. vordere Schnittansichten einer befüllten Reaktionskapsel zur Verwendung in einer Ausführungsform der Erfindung.

## BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0010] Die Erfindung ermöglicht das Wachstum von Diamantkristallen, die ein Aspektverhältnis von mehr als und gewöhnlich signifikant größer als 1 aufweisen. Die Form der Kristalle ist somit normalerweise plattenförmig, tafelförmig, säulenartig oder nadelförmig. Dies wird bewerkstelligt, indem Zwilling-Impfkristalle bereitgestellt werden, wobei die Impfkristalle vorzugsweise so angeordnet werden, dass das dominierende Wachstum auf den einspringenden Flächen erfolgen kann. Die Impfkristalle können zwei oder mehr Zwillingsebenen mit dazugehörigen einspringenden Flächen aufweisen, auf denen das Wachstum vorzugsweise erfolgt. Wenn zwei oder mehr Zwillingsebenen vorliegen, sind diese vorzugsweise kohärent hemitrop. Ein hemitroper Zwilling liegt vor, wenn die Gitterpunkte auf beiden Seiten der Zwillingsgrenze durch eine kristallographische Symmetrieeoperation, z. B. eine Spiegelung oder Rotation, in Bezug stehen.

[0011] Bei den Hochtemperatur/Hochdruck-Bedingungen zur Erzeugung eines Diamantwachstums auf Diamant-Impfkristallen handelt es sich vorzugsweise um diejenigen, die im Fachgebiet zur Erzeugung eines hohen Diamant-Kristallwachstums bekannt sind, wie diejenigen, die in den oben erwähnten US-Patentschriften beschrieben sind. Eine Mehrzahl hemitroper Diamant-Impfkristalle kann auf der Impfaufgabe positioniert werden, wobei jeder wenigstens ein Satz hemitroper Flächen des Diamant-Impfkristalls gegenüber dem Diamant-Wachstumsbereich einer solchen Kapsel frei liegt. Die Impfkristalle werden so auf der Impfaufgabe angeordnet, dass die Zwillingsebene oder -ebenen senkrecht oder im wesentlichen senkrecht zur Auflage oder Oberfläche der Auflage, in oder auf der sie sich befinden, angeordnet sind. Die einspringenden Flächen liegen gegenüber dem Wachstumsbereich der Kapsel frei.

[0012] Das Wachstum von Diamant erfolgt in Gegenwart eines metallischen Katalysators/Lösungsmittels. Solche metallischen Katalysatoren/Lösungsmittel sind im Fachgebiet bekannt und in den oben beschriebenen US-Patentschriften beschrieben. Beim metallischen Katalysator-Lösungsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein geeignetes Metall der Gruppe VIII wie Eisen, Nickel oder Kobalt oder eine Legierung davon. Es ist gefunden worden, dass es sich bei Eisen/Nickel-Legierungen und Eisen/Kobalt-Legierungen um besonders geeignete Legierungen handelt.

[0013] Die Bedingungen des erhöhten Drucks und der erhöhten Temperatur, die für das Wachstum von Diamant erforderlich sind, sind im Fachgebiet wohlbekannt. Normalerweise handelt es sich bei den eingesetzten Drücken um 50 bis 70 kbar, und bei den eingesetzten Temperaturen handelt es sich um 1350 bis 1600°C.

[0014] Durch das Verfahren der Erfindung können Diamanten mit einem Aspektverhältnis signifikant

größer als 1 in hoher Ausbeute hergestellt werden. Gewöhnlich wird eine Vielzahl diskreter, hemitroper Diamant-Impfkristalle auf einer Auflage in einer Reaktionskapsel angeordnet. Die Diamant-Impfkristalle werden räumlich so voneinander getrennt angeordnet, dass an jedem Impfkristall ein geregeltes Diamantwachstum erfolgen kann. Es ist gefunden worden, dass es möglich ist, Diamanten mit einem Aspektverhältnis von 2 : 1 bis 10 : 1 in hoher Ausbeute herzustellen. Erreichbar sind Ausbeuten von 50% oder mehr solcher Diamanten.

[0015] Die Temperatur- und Druckbedingungen der Diamantsynthese werden für einen Zeitraum aufrechterhalten, der ausreichend ist, um die Größe des gewünschten Kristalls zu erzeugen. Die Bedingungen der erhöhten Temperatur und des erhöhten Drucks werden normalerweise für einen Zeitraum in der Größenordnung wenigstens von Stunden aufrecht erhalten.

[0016] Eine Ausführungsform der Erfindung wird jetzt unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung beschrieben. Unter Bezugnahme auf die Zeichnungen weist eine Reaktionskapsel **10** die Seiten **12** und die Endverschlüsse **14** auf. Eine Impfaufgabe **16**, die aus einem Material wie Pyrophyllit besteht, wird auf dem unteren Endverschluss **14** positioniert. Die Kapsel enthält eine erste Masse aus metallischem Katalysator/Lösungsmittel **18** in Kontakt mit der Impfaufgabe und der Kohlenstoffquelle **20**. Bei der Kohlenstoffquelle handelt es sich typischerweise um eine Schicht von aus Teilchen bestehendem Graphit. Eine zweite Masse des metallischen Katalysators/Lösungsmittels **22** befindet sich auf der Kohlenstoffquelle **20**.

[0017] Eine Mehrzahl von Diamantkeimen **24** befindet sich in der Impfaufgabe **16**. Zur formschlüssigen Lokalisierung der Impfkristalle **24** erfolgt ein veranschaulichtes gewisses Eindringen der Impfkristalle in die Auflage. Bei jedem dieser Impfkristalle handelt es sich um einen hemitropen Diamantkristall mit wenigstens einer, vorzugsweise zwei oder mehr Zwillingsebenen **26**, die sich durch den Kristall erstrecken und einspringende Flächen **28** darstellen, an denen die Zwillingsebene oder -ebenen aus dem Kristall austreten (siehe Fig. 1).

[0018] Die Reaktionskapsel wird in der Reaktionszone einer Hochtemperatur/Hochdruck-Vorrichtung positioniert, und Temperatur- und Druckbedingungen der Diamantsynthese wirken auf den Inhalt der Kapsel ein. Die Bedingungen der Diamantsynthese sind so, dass ein Temperaturgradient so in der Kapsel erzeugt wird, dass die Kohlenstoffquelle **20** eine Temperatur neben dem Höchstwert des Temperaturgradienten aufweist und die Impfkristalle **24** eine Temperatur neben dem Mindestwert des Temperaturgradienten aufweisen. Die Weise, auf die dies erreicht wird, ist im Fachgebiet wohlbekannt. Kohlenstoff aus der Kohlenstoffquelle löst sich im metallischen Katalysator/Lösungsmittel, wandert zum Diamant-Impfkristall und fällt aus oder wächst als Diamant auf dem Impf-

kristall. Dieses Wachstum erfolgt vorzugsweise an den einspringenden Flächen **28**, wie durch die gepunkteten Linien in **Fig. 1** veranschaulicht ist. Die so erzeugten Kristalle weisen ein hohes Aspektverhältnis auf und können eine Platten-, Tafel-, Säulen- oder eine ähnliche Form einnehmen. Mit dem Verfahren der Erfindung kann eine Produktion solcher Kristalle mit Ausbeuten von wenigstens 50% und bis zu 80% oder mehr erreicht werden.

[0019] Die Erfindung wird jetzt durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

#### BEISPIEL 1

[0020] Die oben beschriebene Reaktionskapsel wurde zur Herstellung einer Mehrzahl von Diamant-Zwillingskristallen verwendet. Eine Mehrzahl hemitroper Diamant-Impfteilchen mit einer Größe von etwa 500 µm wurde auf einer Impfaufgabe so positioniert, dass sich zwei parallele Zwillings Ebenen senkrecht zur Oberfläche der Auflage befanden, so dass das Wachstum vorzugsweise an den einspringenden Flächen erfolgte, wie in **Fig. 1** dargestellt ist. In der Reaktionskapsel wurde ein Kobalt/Eisen-Katalysator/Lösungsmittel-System eingesetzt. Der Inhalt der Kapsel wurde auf Temperatur- und Druckbedingungen von etwa 55 kbar und etwa 1400°C gebracht, und diese Bedingungen wurden für einen Zeitraum von 45 h beibehalten. Bei den resultierenden Kristallen handelte es sich um Platten oder Zwillingskristalle mit einem hohen Aspektverhältnis, die z. B. Abmessungen von etwa 1 mm × 2 mm × 2 mm aufwiesen.

#### BEISPIEL 2

[0021] Die oben beschriebene Reaktionskapsel wurde zur Herstellung einer Mehrzahl von Diamant-Zwillingskristallen verwendet. 19 hemitrope Diamant-Impfteilchen mit einer Größe von etwa 500 µm wurden auf einer Impfaufgabe so positioniert, dass sich zwei parallele Zwillings Ebenen eines Zwillingskristalls senkrecht zur Oberfläche der Auflage befanden, so dass das Wachstum vorzugsweise an den einspringenden Flächen erfolgte, wie in **Fig. 1** dargestellt ist. In der Reaktionskapsel wurde ein Kobalt/Eisen-Katalysator/Lösungsmittel-System eingesetzt. Der Inhalt der Kapsel wurde auf Temperatur- und Druckbedingungen von etwa 55 kbar und etwa 1380 °C gebracht, und diese Bedingungen wurden für einen Zeitraum von 45 h beibehalten. Bei den resultierenden Kristallen handelte es sich um Platten oder Zwillingskristalle mit einem hohen Aspektverhältnis, die z. B. Abmessungen von etwa 1 mm × 1,5 mm × 2,5 mm aufwiesen. Alle **19** Impfkristalle erzeugten Zwillingskristalle.

[0022] BEISPIEL 3 Weitere **19** Diamant-Impfteilchen mit einem Größenbereich von 420 bis 500 µm wurden auf der Impfaufgabe positioniert. 7 Impfkristalle waren hemitrop, und sie wurden wie im ersten Beispiel ausgerichtet. Die anderen 12 Impfkristalle wa-

ren Einkristalle, wobei 6 davon so ausgerichtet waren, dass ihre kristallographische (100)-Richtung sich senkrecht zur Oberfläche der Impfaufgabe befand, und die anderen 6 so ausgerichtet waren, dass ihre kristallographische (111)-Richtung sich senkrecht zur Oberfläche der Impfaufgabe befand. Auf den Inhalt der Kapsel wurden Temperatur- und Druckbedingungen wie in Beispiel **2** einwirken gelassen mit der Ausnahme, dass die Temperatur auf 1420 °C erhöht wurde. Ein Diamantwachstum erfolgte an 18 der 19 Impfkristalle. Das Diamantwachstum an den Zwillings-Impfkristallen führte zu Platten oder Zwillingskristallen mit einer ungefähren Größe von 1,5 mm × 2,5 mm × 2,5 mm. Das Diamantwachstum an den Einkristall-Impfkristallen wies eine reguläre Morphologie auf und war nicht hemitrop, und die resultierenden Diamanten wiesen auch kein hohes Aspektverhältnis auf.

[0023] In den oben beschriebenen und in den Zeichnungen veranschaulichten Ausführungsformen werden die Diamant-Impfkristalle so auf der Impfaufgabe positioniert, dass sich die Zwillings Ebenen senkrecht zur Oberseite **16a** der Auflage **16** befanden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl von Diamantkristallen, von denen jeder ein Aspektverhältnis größer 1 aufweist, einschließlich die Schritte des:

2. Bereitstellens einer Vielzahl von hemitropen Diamant-Impfkristallen (**24**), von denen jeder einspringende Wachstumsflächen (**28**) aufweist;

3. Anordnens der Impfkristalle (**24**) auf einer Auflage (**16**) in einer Reaktionskapsel (**10**), so dass die einspringenden Flächen (**28**) sich in Kontakt mit einer Masse eines Katalysatorlösungsmittels (**18**) befinden, das die Kristalle (**24**) von einer Kohlenstoffquelle (**20**) trennt und so, dass die Zwillings Ebene oder -ebenen (**26**) sich senkrecht oder im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche (**16a**) der Auflage (**16**), auf der sie angeordnet ist bzw. sind, befinden;

4. Positionierens der Reaktionskapsel (**10**) in der Reaktionszone einer Hochtemperatur/Hochdruck-Vorrichtung;

5. Einwirkenlassens von Temperatur- und Druckbedingungen im Bereich der thermodynamischen Stabilität von Diamant im Kohlenstoff-Phasendiagramm auf den Inhalt der Reaktionskapsel (**10**) so, dass ein Temperaturgradient zwischen den Impfkristallen (**24**) und der Kohlenstoffquelle (**20**) erzeugt wird, wobei die Impfkristalle (**24**) sich an einem Punkt neben der Mindesttemperatur für den Gradienten befinden und die Kohlenstoffquelle (**20**) sich an einem Punkt neben dem Höchstwert der Temperatur für den Temperaturgradienten befindet, und des Aufrechter-

haltens dieser Bedingungen für einen Zeitraum, der ausreichend ist, um ein Wachstum von Diamant auf den Impfkristallen **(24)** so zu erzeugen, dass ein Wachstum von Diamant vorzugsweise auf den einspringenden Flächen **(28)** erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei wenigstens einige der Diamant-Impfkristalle **(24)** wenigstens zwei Zwillings Ebenen **(26)** aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die zwei oder mehr Zwillings Ebenen **(26)** der Kristalle **(24)** kohärent hemitrop sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der metallische Katalysator/das metallische Lösungsmittel **(18, 22)** aus Eisen, Nickel, Kobalt und Legierungen davon ausgewählt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich beim metallischen Katalysator/dem metallischen Lösungsmittel **(18, 22)** um eine Eisen/Nickel- oder Kobalt/Eisen-Legierung handelt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

