



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107873063 A

(43)申请公布日 2018.04.03

(21)申请号 201680022293.0

乔瓦尼·巴尔巴罗萨

(22)申请日 2016.04.18

查尔斯·D·坦纳

托马斯·E·安德森

(30)优先权数据

62/148,339 2015.04.16 US

15/093,160 2016.04.07 US

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 王静 丁业平

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.10.16

(51)Int.Cl.

G23C 16/27(2006.01)

G23C 16/01(2006.01)

G23C 16/56(2006.01)

G23C 16/511(2006.01)

G23C 16/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/028031 2016.04.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/168796 EN 2016.10.20

(71)申请人 II-VI有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 W-Q·许 C·刘

埃尔金·E·伊斯勒

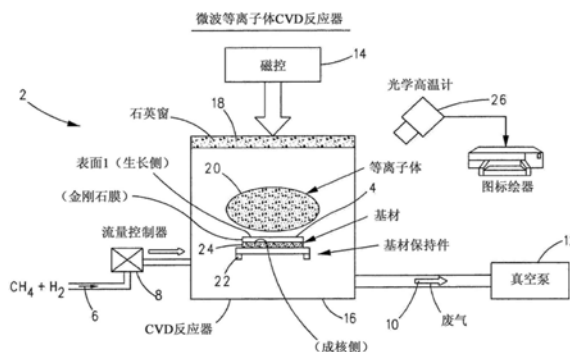
权利要求书3页 说明书21页 附图11页

(54)发明名称

高长径比的光学精加工薄金刚石基材或窗及其制造方法

(57)摘要

在金刚石膜、基材或窗的形成方法中,提供一种硅基材,并且金刚石膜、基材或窗CVD生长在硅该基材的表面。生长的金刚石膜、基材或窗具有≥100的长径比,其中所述长径比是金刚石膜、基材或窗的最大尺寸除以金刚石膜的厚度所得的比值。可任选地从金刚石膜、基材或窗上除去或分离该硅基材。



1. 一种金刚石膜、基材或窗,包括:
至少一个光学精加工表面;并且
所述金刚石膜、基材或窗的最大尺寸除以所述金刚石膜、基材或窗的厚度所得的长径比 ≥ 100 。
2. 根据权利要求1所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述金刚石膜、基材或窗的厚度 ≤ 400 微米($\leq 0.4\text{mm}$),并且最大尺寸 $\geq 25\text{mm}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述金刚石膜、基材或窗具有至少一个表面粗糙度(Ra) $\leq 50\text{nm}$ 、或 $\leq 30\text{nm}$ 、或 $\leq 20\text{nm}$ 、或 $\leq 15\text{nm}$ 、或 $\leq 10\text{nm}$ 的光学精加工表面。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述最大尺寸为 $\geq 40\text{mm}$ 、或 $\geq 50\text{mm}$ 、或 $\geq 60\text{mm}$ 、或 $\geq 70\text{mm}$ 、或 $\geq 80\text{mm}$ 、或 $\geq 100\text{mm}$ 。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述厚度 ≤ 400 微米、或 ≤ 350 微米、或 ≤ 300 微米、或 ≤ 250 微米、或 ≤ 200 微米。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述长径比 ≥ 125 、或 ≥ 150 、或 ≥ 175 、或 ≥ 200 。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述最大尺寸为所述金刚石膜、基材或窗的直径。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中距离阻挡透镜34cm处的1.06微米波长光散射系数为 $\leq 20/\text{cm}$ 、或 $\leq 15/\text{cm}$ 、或 $\leq 10/\text{cm}$ 、或 $\leq 7/\text{cm}$ 、或 $\leq 5/\text{cm}$ 。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其成核密度 $\geq 1.0 \times 10^5/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^6/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^7/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^8/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^9/\text{cm}^2$ 。
10. 一种形成金刚石膜、基材或窗的方法,包括:
 - (a) 提供硅基材;以及
 - (b) 在所述硅基材的表面上CVD生长具有长径比 ≥ 100 的金刚石膜、基材或窗,其中,所述长径比是所述金刚石膜、基材或窗的最大尺寸除以所述金刚石膜、基材或窗的厚度所得的比值。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述硅基材的厚度 $\geq 2\text{mm}$ 、或 $\geq 4\text{mm}$ 、或 $\geq 6\text{mm}$ 、或 $\geq 8\text{mm}$ 。
12. 根据权利要求10或11所述的方法,进一步包括:在步骤(b)之前,对所述硅基材的表面进行抛光直至表面粗糙度(Ra) $\leq 20\text{nm}$ 、或 $\leq 15\text{nm}$ 、或 $\leq 10\text{nm}$ 、或 $\leq 5\text{nm}$ 、或 $\leq 2\text{nm}$ 的光学精加工。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中:
生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的Ra大于所述硅基材的抛光表面的Ra;
并且
对于抛光表面的Ra $\leq 20\text{nm}$ 、或 $\leq 15\text{nm}$ 、或 $\leq 10\text{nm}$ 、或 $\leq 5\text{nm}$ 、或 $\leq 2\text{nm}$ 的所述硅基材,生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的Ra分别 $\leq 50\text{nm}$ 、或 $\leq 30\text{nm}$ 、或 $\leq 20\text{nm}$ 、或 $\leq 15\text{nm}$ 、或 $\leq 10\text{nm}$ 。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硅基材的表面和生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧各自具有 $\geq 750\text{nm}$ 的表面粗糙度(Ra)。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括:当所述金刚石膜、基材或窗仍在所述硅基材上时,将所述金刚石膜、基材或窗的生长表面抛光至表面粗糙度(Ra) \leq 50nm、或 \leq 30nm、或 \leq 20nm、或 \leq 15nm、或 \leq 10nm。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中:

所述硅基材的表面和生长得到的金刚石膜、基材或窗的成核侧是非平面的;并且

生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的形状是所述硅基材的表面形状的共形负型形状。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧具有下述形状中的一种:圆顶、圆锥、角锥、非球面、抛物线和双曲线。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括通过化学或机械方式从生长的所述金刚石膜、基材或窗上除去所述硅基材。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的生长侧的热导率大于生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的热导率。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括如下至少一个步骤:

将光管理覆层施加到生长的所述金刚石膜、基材或窗的生长表面上;和

在从生长的所述金刚石膜、基材或窗上除去所述硅基材之后,将光管理覆层施加到生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括将其上生长有所述金刚石膜、基材或窗的所述硅基材切割成一块或几块。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(b)包括:在包括下述气体中的至少一种的气氛下进行所述金刚石膜、基材或窗的CVD生长,所述气体为氧气、一氧化碳、二氧化碳、氮气和硼。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在步骤(b)之前,用金刚石粒子对所述硅基材的表面进行接种。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中用所述金刚石粒子接种所述硅基材的表面是通过下述工艺中的至少一种进行的:(1)在由液体悬浮溶液中的亚微米或微米级金刚石粉末组成的超声波浴中对所述硅基材进行超声波处理;和(2)在由液体悬浮液中的平均粒径 $<100\text{nm}$ 的纳米晶金刚石粉末组成的超声波浴中对所述硅基材进行超声波处理。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述液体悬浮液可以包含以下中的一种或多种:水、醇、烃或其他有机溶剂。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中用金刚石粒子接种所述硅基材的表面是通过至少一种下述工艺进行的:(1)在含水金刚石浆料或有机金刚石浆料浴中对所述硅基材进行超声波处理;或(2)用金刚石粉末摩擦所述硅基材;或(3)金刚石车削所述硅基材。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硅基材的最大尺寸 $\geq 30\text{mm}$ 、或 $\geq 50.8\text{mm}$ 、或 $\geq 66\text{mm}$ 、或 $\geq 76\text{mm}$ 、或 $\geq 101\text{mm}$ 、或 $\geq 127\text{mm}$ 。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硅基材的最大尺寸为所述硅基材的直径。

28. 一种金刚石-硅复合基材,包括:CVD生长于硅基材上的金刚石膜、基材或窗,其中所

述金刚石-硅复合基材的总厚度 ≥ 200 微米、或 ≥ 300 微米、或 ≥ 500 微米、或 $\geq 1\text{mm}$ 、或 $\geq 2\text{mm}$ 、或 $\geq 5\text{mm}$,并且所述金刚石-硅复合基材的直径为 $\geq 20\text{mm}$ 、或 $\geq 30\text{mm}$ 、或 $\geq 40\text{mm}$ 、或 $\geq 50\text{mm}$ 、或 $\geq 75\text{mm}$ 、或 $\geq 100\text{mm}$ 、或 $\geq 125\text{mm}$ 、或 $\geq 150\text{mm}$ 。

高长径比的光学精加工薄金刚石基材或窗及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年4月16日提交的美国临时专利申请No.62/148,339和于2016年4月7日提交的美国专利申请No.15/093,160的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请涉及具有至少一个光学精加工表面的薄金刚石膜、基材或窗。该金刚石膜、基材或窗具有高长径比,其被定义为最大尺寸与厚度之比。本发明还涉及所述金刚石膜、基材或窗的制造方法。

背景技术

[0004] 金刚石是已知的最硬的材料,莫氏硬度为10,这使得金刚石可用于诸如切削、机械加工、钻孔、铣削等应用。金刚石也是已知的导热最好的材料,具有高达2000至2200瓦特每米每开尔文的热导率,这使得其在严苛条件下的热管理应用中是理想的。金刚石还具有低摩擦系数,这使得它可成为诸如制动器之类的通用材料。当在金刚石上使用金刚石时,其有利之处在于其低磨损系数和极端条件下的润滑用途。金刚石也是用于传输微波、红外线、可见光和其他紫外线电磁波的优异的光学材料。金刚石在用作高通量核辐射的检测器时也非常稳定。此外,金刚石在涉及强酸、强碱、强氧化剂或强还原剂等的化学条件下,甚至在高温或低温条件下也具有高度惰性。此外,金刚石具有高折射率,这使得其广泛用于珠宝中。

[0005] 尽管金刚石是一种多用途的高级材料,但其在自然界中的供应量是有限的。地下开采得到的金刚石通常是单晶,其几何尺寸的大小有限,对于需要大尺寸的工业用途来说通常太小了。许多时候,自然界中形成的金刚石含有杂质以及晶体缺陷。晶体尺寸相对较大、化学成分相对较纯且没有晶体缺陷的相对完美的金刚石晶体是非常昂贵的,通常是无价的。

[0006] 已知合成金刚石的工业生产在极高的压力和极高的温度(HTHP工艺)下在化学反应器中进行。由于这种苛刻的合成条件,反应器尺寸有限,因此金刚石尺寸也有限。此工艺也与工艺、设备 and 安全性方面的高成本有关,并与严苛且要求高的金刚石生长条件相关。通常,由于催化杂质会被掺入到金刚石晶格中,因此,HTHP工艺会产生具有黄色色调的金刚石。此外,HTHP工艺不能生产大直径的金刚石晶片。

[0007] 在工业上,金刚石也可以在称为化学气相沉积(CVD)的工艺中在反应器中生长,其中可以通过微波增强等离子体、钨热丝、直流喷射等离子体、激光诱导等离子体、乙炔焊枪等实现适当的生长条件。在本领域中众所周知的是,尽管获得具有大尺寸的低应力膜或非裂纹金刚石是有挑战性的,然而CVD生长工艺也能够不同基材和/或自支撑金刚石厚膜上成功地使多晶金刚石薄膜生长。

[0008] 在许多金刚石的应用中,金刚石膜、基材或窗需要光学平滑的表面,以达到输送光或电磁波、作为声波介质、作为反射光/电磁波的基材、或者通过诸如钎焊或胶合的接合机制将热能由电子、光子或光电子传导出去等目的。

[0009] 因为金刚石是世界上最硬的材料之一,所以金刚石的抛光缓慢、昂贵,并且会产生大量的热量。因此,在抛光期间通过粘合剂将金刚石固定在适当位置不是一个好的选择,因为摩擦产生的热量会使粘合剂熔化或破坏粘合剂。此外,金刚石也是脆且易碎的。还有,金刚石膜、基材或窗的CVD生长是一个缓慢的过程,需要昂贵的基本设备,其使用大量的电能来使金刚石在非常小的区域内生长。因此,CVD金刚石是昂贵的,并且如果能够满足对一个或多个光学精加工的金刚石表面的要求,许多应用仅需要薄金刚石基材或窗。

[0010] 当金刚石膜、基材或窗非常薄时(如,厚度 ≤ 400 微米),在抛光期间将金刚石膜、基材或窗保持在适当位置是具有挑战性的,特别是当金刚石膜、窗或基材达到厚度 ≤ 400 微米时,当金刚石膜、基材或窗具有至少一个大尺寸(25mm以上)(如直径)时更是尤其如此。除了将薄的金刚石膜、窗或基材抛光到光学精加工表面方面的限制之外,成功抛光和制造具有高长径比(最大尺寸(例如但不限于直径)与厚度之比)的金刚石部件也是一个挑战,特别是当金刚石部件的长径比为100以上时更是如此。

[0011] 需要生产大面积的金刚石膜、窗或基材,并且该金刚石膜、窗或基材是薄的且金刚石表面的一侧或两侧经过光学精加工。还需要生产薄的(厚度小于400微米)或厚的(400微米或更厚)金刚石膜、窗或基材,其具有100以上的长径比,特别是对于最大尺寸(例如但不限于直径)为30mm以上的金刚石部件而言更是如此。对于光或电磁波管理,还需要具有非平面表面(例如圆顶、圆锥、角锥或任何非平面的几何形状)的一块金刚石,以利用金刚石的独特性质。

发明内容

[0012] 本文所描述的薄的金刚石基材或窗包括至少一个光学精加工表面并且长径比为100以上,或者是具有厚度小于400微米或更薄且最大几何尺寸为25mm以上的组合。

[0013] 薄的金刚石基材或窗的厚度可以为 ≤ 400 微米、 ≤ 350 微米、 ≤ 300 微米、 ≤ 250 微米或 ≤ 200 微米。薄的金刚石基材或窗的最大尺寸可以为 ≥ 25 mm、 ≥ 40 mm、 ≥ 50 mm、 ≥ 60 mm、 ≥ 80 mm或 ≥ 100 mm。薄的金刚石基材或窗的长径比可以为 ≥ 100 、 ≥ 125 、 ≥ 150 、 ≥ 175 或 ≥ 200 。

[0014] 本文所描述的CVD金刚石可以在牺牲基材上生长,该牺牲基材由(例如)硅制成,其表面可以任选地进行光学精加工。生长得到的金刚石的表面可以通过常规抛光工艺抛光至光学精加工水平,其表面粗糙度(Ra) ≤ 50 nm、 ≤ 30 nm、 ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm或 ≤ 10 nm。然后,可以除去(通过化学方式和/或机械方式)其上生长有金刚石的牺牲基材,以制造具有至少一个光学精加工表面的一块自支撑金刚石膜、基材或窗。

[0015] 如果CVD金刚石在牺牲基材的光学精加工表面(例如,表面粗糙度Ra ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm、 ≤ 10 nm、 ≤ 5 nm或 ≤ 2 nm)上生长,则CVD生长的金刚石的成核侧的表面粗糙度Ra将与牺牲基材的表面粗糙度非常匹配。在一个实例中,对于Ra ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm、 ≤ 10 nm、 ≤ 5 nm或 ≤ 2 nm的基材,CVD生长的金刚石的成核侧的Ra分别为 ≤ 50 nm、 ≤ 30 nm、 ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm或 ≤ 10 nm。当金刚石在牺牲基材的表面上进行CVD生长之后,可以任选地通过常规抛光工艺对CVD生长的金刚石中背离牺牲基材的一侧进行抛光。如果本文所描述的CVD金刚石在未经光学精加工的牺牲基材表面(例如,化学蚀刻表面和/或机械加工的表面)上生长,那么CVD生长的金刚石的生长侧表面可以通过常规的抛光工艺进行抛光,由此CVD生长的金刚石仅具有位于生长侧的一个光学精加工表面(表面粗糙度(Ra) ≤ 50 nm、 ≤ 30 nm、 ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm或

≤10nm)。

[0016] 同样的工艺也适用于生产具有非平面的光学精加工表面(表面粗糙度(Ra) ≤ 50nm、≤30nm、≤20nm、≤15nm或≤10nm)的一块金刚石。在一个实例中,非平面表面可以包括圆顶、圆锥、角锥、非球面、抛物线和双曲线或其他非平面的几何形状。本申请还公开了生产本文所述的薄的金刚石窗或基材的方法。本申请还公开了用于生长具有至少一个光学精加工表面的薄的金刚石基材或窗的适合的生长条件。

[0017] 现在将在如下编号的条款中描述和阐述本发明的各种优选且非限制性的实施例或方面。

[0018] 条款1.一种金刚石膜、基材或窗,包括:至少一个光学精加工表面;并且金刚石膜、基材或窗的最大尺寸除以金刚石膜、基材或窗的厚度所得的长径比≥100。

[0019] 条款2.根据条款1所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述金刚石膜、基材或窗的厚度≤400微米(≤0.4mm),并且最大尺寸≥25mm。

[0020] 条款3.根据条款1或2所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述金刚石膜、基材或窗具有至少一个表面粗糙度(Ra) ≤ 50nm、或≤30nm、或≤20nm、或≤15nm、或≤10nm的光学精加工表面。

[0021] 条款4.根据条款1至3中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述最大尺寸为≥25mm、或≥40mm、或≥50mm、或≥60mm、或≥70mm、或≥80mm、或≥100mm。

[0022] 条款5.根据条款1至4中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述厚度≤400微米、或≤350微米、或≤300微米、或≤250微米、或≤200微米。

[0023] 条款6.根据条款1至5中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述长径比≥125、或≥150、或≥175、或≥200。

[0024] 条款7.根据条款1至6中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述最大尺寸为所述金刚石膜、基材或窗的直径。

[0025] 条款8.根据条款1至7中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中距离阻挡透镜34cm处的金刚石膜、基材或窗的1.06微米波长光散射系数为≤20/cm、或≤15/cm、或≤10/cm、或≤7/cm、或≤5/cm。

[0026] 条款9.根据条款1至8中任一项所述的金刚石膜、基材或窗,其中所述金刚石膜、基材或窗的金刚石成核密度≥ $1.0 \times 10^5/\text{cm}^2$ 、或≥ $1.0 \times 10^6/\text{cm}^2$ 、或≥ $1.0 \times 10^7/\text{cm}^2$ 、或≥ $1.0 \times 10^8/\text{cm}^2$ 、或≥ $1.0 \times 10^9/\text{cm}^2$ 。

[0027] 条款10.一种形成金刚石膜、基材或窗的方法,包括:(a)提供硅基材;以及(b)在硅基材的表面上CVD生长具有长径比≥100的金刚石膜、基材或窗,其中,所述长径比是金刚石膜、基材或窗的最大尺寸除以金刚石膜、基材或窗的厚度所得的比值。

[0028] 条款11.根据条款10所述的方法,其中所述硅基材的厚度≥2mm、或≥4mm、或≥6mm、或≥8mm。

[0029] 条款12.根据条款10或11所述的方法,进一步包括:在步骤(b)之前,对所述硅基材的表面进行抛光直至表面粗糙度(Ra) ≤ 20nm、或≤15nm、或≤10nm、或≤5nm、或≤2nm的光学精加工。

[0030] 条款13.根据条款10-12中任一项所述的方法,其中:生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的Ra大于所述硅基材的抛光表面的Ra;并且对于抛光表面的Ra ≤ 20nm、或

≤15nm、或≤10nm、或≤5nm、或≤2nm的硅基材,生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的Ra分别≤50nm、或≤30nm、或≤20nm、或≤15nm、或≤10nm。

[0031] 条款14.根据条款10-13中任一项所述的方法,其中所述硅基材的表面和生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧各自具有≥750nm的表面粗糙度(Ra)。

[0032] 条款15.根据条款10-14中任一项所述的方法,进一步包括:当所述金刚石膜、基材或窗仍在所述硅基材上时,将所述金刚石膜、基材或窗的生长表面抛光至表面粗糙度(Ra)≤50nm、或≤30nm、或≤20nm、或≤15nm、或≤10nm。

[0033] 条款16.根据条款10-15中任一项所述的方法,其中:所述硅基材的表面和生长得到的金刚石膜、基材或窗的成核侧是非平面的;并且生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的形状是所述硅基材的表面形状的共形负型(conformal negative)形状。

[0034] 条款17.根据条款10-16中任一项所述的方法,其中生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧具有下述形状中的一种:圆顶、圆锥、角锥、非球面、抛物线和双曲线。

[0035] 条款18.根据条款10-17中任一项所述的方法,进一步包括通过化学或机械方式从生长的所述金刚石膜、基材或窗上除去所述硅基材。

[0036] 条款19.根据条款10-18中任一项所述的方法,其中生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的生长侧的热导率大于生长得到的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧的热导率。

[0037] 条款20.根据条款10-19中任一项所述的方法,进一步包括:将光管理覆层施加到生长的所述金刚石膜、基材或窗的生长表面上;和/或在从生长的所述金刚石膜、基材或窗上除去所述硅基材之后,将光管理覆层施加到生长的所述金刚石膜、基材或窗的成核侧。

[0038] 条款21.根据条款10-20中任一项所述的方法,进一步包括将其上生长有所述金刚石膜、基材或窗的所述硅基材切割成一块或几块。

[0039] 条款22.根据条款10-21中任一项所述的方法,其中步骤(b)包括:在包括下述气体中的至少一种的气氛下进行所述金刚石膜、基材或窗的CVD生长,所述气体为氧气、一氧化碳、二氧化碳、氮气和硼。

[0040] 条款23.根据条款10-22中任一项所述的方法,其中在步骤(b)之前,用金刚石粒子对所述硅基材的表面进行接种。

[0041] 条款24.根据条款10-23中任一项所述的方法,其中用所述金刚石粒子接种所述硅基材的表面是通过下述工艺中的至少一种进行的:(1)在含水金刚石浆料或有机金刚石浆料浴中对所述硅基材进行超声波处理,或(2)用金刚石粉末摩擦所述硅基材,或(3)金刚石车削所述硅基材。

[0042] 条款25.根据条款10-24中任一项所述的方法,其中用所述金刚石粒子接种所述硅基材是通过下述工艺中的至少一种进行的:(1)在由液体悬浮溶液中的亚微米或微米级金刚石粉末组成的超声波浴中对所述硅基材进行超声波处理;和(2)在由液体悬浮液中的平均粒径<100nm的纳米晶金刚石粉末组成的超声波浴中对所述硅基材进行超声波处理。所述液体悬浮液可以包含以下中的一种或多种:水、醇、烃或其他有机溶剂。

[0043] 条款26.根据条款10-25中任一项所述的方法,其中所述硅基材的最大尺寸≥25mm、或≥50.8mm、或≥66mm、或≥76mm、或≥101mm、或≥127mm。

[0044] 条款27.根据条款10-26中任一项所述的方法,其中所述硅基材的最大尺寸为所述硅基材的直径。

[0045] 条款28.一种金刚石-硅复合基材,包括:CVD生长于硅基材上的金刚石膜、基材或窗,其中所述金刚石-硅复合基材的总厚度 ≥ 200 微米、或 ≥ 300 微米、或 ≥ 500 微米、或 ≥ 1 mm、或 ≥ 2 mm、或 ≥ 5 mm,并且所述金刚石-硅复合基材的直径为 ≥ 20 mm、或 ≥ 30 mm、或 ≥ 40 mm、或 ≥ 50 mm、或 ≥ 75 mm、或 ≥ 100 mm、或 ≥ 125 mm、或 ≥ 150 mm。

附图说明

[0046] 图1A为在牺牲基材上进行金刚石膜、基材或窗的CVD生长的示例方法的流程图,其中在该方法的一个路径中,只有生长的金刚石膜、窗或基材的成核侧或成核表面将具有光学精加工表面,并且在该方法的另一路径中,生长的金刚石膜、窗或基材的成核侧或成核表面以及生长侧或生长表面都将具有光学精加工表面;

[0047] 图1B为在牺牲基材上进行金刚石膜、基材或窗的CVD生长的示例方法的流程图,其中生长的金刚石膜、窗或基材的成核侧或成核表面将不具有光学精加工表面,并且生长的金刚石膜、窗或基材的生长侧或生长表面将具有光学精加工表面;

[0048] 图2为可用于在牺牲基材(例如硅)上生长金刚石膜、窗或基材的示例性微波等离子体CVD反应器;

[0049] 图3A为贴合地生长在牺牲基材上的金刚石膜、窗或基材的照片,该牺牲基材包括形成于牺牲基材的生长表面中的图案“II-VI”;

[0050] 图3B和3C为图3A所示的金刚石膜、窗或基材的成核侧和生长侧的特写视图;

[0051] 图4为拉曼强度与波长间的关系的曲线图,其示出了图3A所示的金刚石膜、窗或基材的生长侧中心、生长侧边缘、成核侧中心和成核侧边缘的拉曼图;

[0052] 图5A-5F为根据本文所述的原理,可在图2的微波等离子体CVD反应器中在“负型(negative)”牺牲基材上贴合地生长的各种形状的金刚石膜、窗或基材;

[0053] 图6A-6B为根据本文所述的实施例3生长的叠置的金刚石-硅复合物的放大的横截面视图(视野分别为4.33mm和649.6 μ m);

[0054] 图7为设置在托盘中的根据本文所述的实施例6生长的自支撑金刚石膜4的照片;

[0055] 图8为图7所示的自支撑金刚石膜4的成核侧/成核表面的SEM视图;以及

[0056] 图9为分别根据本文所述的实施例8-10生长的自支撑金刚石膜4的光散射系数的三个曲线图。

具体实施方式

[0057] 下面将参考附图描述以下实施例,其中相同的附图标记对应于相似或功能上等价的元件。

[0058] 在一个实施例中,金刚石膜、窗或基材可以包括至少一个光学精加工表面,并且长径比为100以上。在另一个实施例中,金刚石膜、窗或基材可以包括400微米或更薄的厚度与25mm以上的几何尺寸(最大尺寸)的组合。光学精加工表面可以具有 ≤ 50 nm、 ≤ 30 nm、 ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm或 ≤ 10 nm的表面粗糙度Ra。

[0059] 金刚石膜、窗或基材可以具有 ≥ 25 mm、 ≥ 40 mm、 ≥ 50 mm、 ≥ 60 mm、 ≥ 70 mm、 ≥ 80 mm或 ≥ 100 mm的最大几何尺寸。

[0060] 金刚石膜、窗或基材可以 ≤ 400 微米、 ≤ 350 微米、 ≤ 300 微米、 ≤ 250 微米或 ≤ 200 微

米。

[0061] 金刚石膜、基材或窗的长径比(本文中定义为金刚石膜、基材或窗的最大尺寸与金刚石膜、基材或窗的厚度的比值)可以为 ≥ 100 、 ≥ 125 、 ≥ 150 、 ≥ 175 或 ≥ 200 。

[0062] 金刚石膜、窗或基材的一个或两个表面可以进行光学精加工以用于传输光或电磁波。具有低光能吸收度的高品质金刚石是所期望的。实际上,少量的光吸收是可取的。根据比尔-朗伯定律,

$$[0063] \quad A = \text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

[0064] 其中A是吸光度;I是传输光强度;I₀是入射光强度; ε_{λ} 是衰减系数;l是光路的长度;以及c是吸光分子的浓度。

[0065] 减少通过金刚石膜、窗或基材的光吸收的一种方法是缩短光路的长度(例如,透光金刚石膜、窗或基材的厚度)l,假定金刚石质量没有变化。传输通过金刚石膜、窗或基材时的光散射也可以直接与光路的长度相关(对于垂直于金刚石膜、基材或窗的厚度传播的光,光路的长度与金刚石膜、基材或窗的厚度相同)。在一个实施例中,薄的金刚石膜、基材或窗的两个侧表面均被光学精加工,以便使最少量的光被吸收和/或被散射。

[0066] 对于反射光或电磁波的应用,或者对于结合到电子学、光子学、光电子学的器件(例如但不限于激光二极管、激光二极管阵列(条)、垂直腔表面发射激光器、垂直腔表面发射激光器阵列、发光器件等)等的应用,为了进行热管理,金刚石膜、窗或基材的至少一个表面被光学精加工。用于反射电磁波的金刚石膜、窗或基材的厚度可以是几微米(1-9),几十微米,例如在10-99微米之间,或几百(100-999)微米。在一个实施例中,金刚石膜、窗或基材越薄,成本越低。在一个实施例中,对于热管理,在许多应用中,厚度为150至200微米的金刚石膜、窗或基材足以将热能从热源传导出。因此,当金刚石膜、窗或基材的厚度大于反射电磁波或热管理等应用中所要求的厚度时,这便表明成本的增加,并且可能是不必要的。

[0067] 此处,当提及本文所述的金刚石膜、窗或基材时,金刚石膜、窗或基材等词汇可以互换使用,并且可以单独地或组合地使用。

[0068] 金刚石是一种硬质材料,同时也非常脆。当金刚石膜较薄时(如, $\leq 400 \times 10^{-6}$ 米),并且当最大几何尺寸较大时,金刚石膜变得非常脆。通过(例如)CVD生长出的厚度较薄并且其最长尺寸本身较大的金刚石膜是具有挑战性的。

[0069] 现有技术中的多晶金刚石膜生长方法的一个实施例包括在高温下在金属基材上生长金刚石膜,直到金刚石膜达到一定厚度,此时该金刚石膜不期望地与金属基材分层,该分层是由于金刚石膜(热膨胀系数为 1×10^{-6} 米/米-开尔文)和金属基材CTE(对于钨,热膨胀系数为 4.6×10^{-6} 米/米-开尔文;对于钼,热膨胀系数为 5.0×10^{-6} 米/米-开尔文等)之间热膨胀系数(CTE)的差异。当金属基材上的金刚石膜的厚度为1mm或更厚时,金刚石膜可以不发生分层,但经常会不期望地破裂,这降低了从金刚石膜中切出(获得)金刚石部件的可能性。当金刚石膜厚度小于500微米时,金刚石膜的破碎或破裂的问题变得典型。当金刚石膜厚度为300-400微米或更薄时,变得难以从金属基材(如钨或钼)中获得一块未破裂或未破碎的具有有效尺寸的金刚石膜。因此,在现有技术中,为了制造具有一个或多个光学精加工表面并且具有较大的最大尺寸(例如,直径)的薄(例如, $\leq 400 \times 10^{-6}$ 米)的金刚石膜、窗或基材,假设使用常规的修磨/抛光工艺,将会从较厚的生长得到的金刚石膜开始。这使得生长

和制造工艺十分昂贵。

[0070] 如上所述,金刚石是硬且脆的。当金刚石膜厚度较薄且具有大尺寸(例如直径)时,金刚石膜变脆。金刚石也是惰性的。抛光金刚石主要通过涉及金刚石粒子的机械力完成。因此,在抛光过程中将一块薄金刚石保持在适当位置是具有挑战的,特别是当金刚石厚度 ≤ 400 微米,且最大尺寸(例如直径) ≥ 40 mm时更是如此。当金刚石膜的厚度变薄,例如 ≤ 300 微米时,抛光最大尺寸为25mm以上的金刚石几乎是不可能的。因此,对于使用一块厚的生长得到的金刚石晶片以常规方式生产一块最大尺寸较大并且具有至少一个光学精加工表面的薄金刚石膜、窗或基材,这不仅昂贵,而且困难。

[0071] 在图1A和1B的流程图中示出了根据本文所述原理制造薄的金刚石膜、基材或窗的方法的实施例。本文所述的实施例使用了一个尺寸(例如直径)较大的牺牲基材(例如硅)。

[0072] 参考图1A,下面将参照图1A的流程图描述制造具有一个或两个光学精加工的表面上的金刚石膜的实施例。

[0073] 在步骤100中,提供具有至少一个光学精加工表面的基材。在步骤102中,任选地利用金刚石粒子或通过金刚石车削对光学精加工表面进行接种。在步骤104中,将具有光学精加工表面(接种或未接种)的基材放置在CVD生长器(例如,图2所示的CVD反应器16)的内部。在步骤106中,金刚石膜在基材上进行CVD生长。

[0074] 在需要金刚石膜仅具有一个光学精加工表面(成核表面)的实施例中,在步骤106之后,执行步骤116,其中通过化学和/或机械方式去除基材材料。由于金刚石膜的成核表面在基材的具有光学精加工表面上CVD生长,因此在步骤116中基材的去除使步骤118中得到自支撑金刚石膜,其一侧(成核侧)具有光学精加工表面。

[0075] 在需要金刚石膜的生长侧表面具有光学精加工的实施例中,在步骤106之后,执行步骤108,其中在金刚石膜仍在基材上时对金刚石膜的生长表面进行抛光。在需要制造包括抛光的金刚石生长表面和一层基材材料的复合基材的实施例中,在步骤108之后,执行步骤114,其中使基材层变薄以产生包括金刚石膜的生长表面的复合基材,该金刚石膜的生长表面被抛光为光学精加工表面以附着在基材上。

[0076] 可选的,在需要金刚石膜的两个表面都为光学精加工表面的实施例中,在步骤108之后,执行步骤110,其中通过化学和/或机械方式去除基材材料。由于金刚石膜的成核表面在基材的经光学精加工表面上CVD生长,并且由于在步骤108中对金刚石膜的生长表面进行了抛光,因此在步骤110中基材的去除使得在步骤112中产生两侧(生长侧和成核侧)表面均为化学精加工的自支撑金刚石膜。

[0077] 现在参照图1B描述制造在生长侧具有光学精加工表面的金刚石膜的实施例。在步骤200中,提供没有光学精加工表面的基材。在步骤202中,任选地利用金刚石粒子或通过金刚石车削对其上将进行金刚石膜的CVD生长的基材表面进行接种。然后,在步骤204中,将基材(接种或未接种)放置在CVD生长器(例如,如图2所示的CVD反应器16)的内部。在步骤206中,金刚石膜在基材上CVD生长。

[0078] 在步骤208中,在金刚石膜的生长表面仍在基材上时将其抛光。在所期望制造的复合基材中包括生长表面抛光至光学精加工的金刚石膜、且该生长表面附着至基材时,该方法进行到步骤210,其中使基材变薄以制造所述复合基材。

[0079] 在需要制造具有单个光学精加工表面的自支撑金刚石膜的情况下,进行步骤208

到步骤212,其中通过化学和/或机械方式去除基材,以在步骤214中制造自支撑金刚石膜,该金刚石膜的生长表面具有光学精加工表面,并且金刚石膜的成核侧具有非光学精加工表面,这是因为成核侧生长于不具有光学精加工表面的基材侧。

[0080] 硅的热膨胀系数(CTE)为约 3.0×10^{-6} 米/米-开尔文,而金刚石的CTE为约 1.0×10^{-6} 米/米-开尔文。金刚石膜通常在高温下生长。在基材(牺牲基材或永久基材)上完成金刚石膜生长之后,温度基本上从金刚石生长温度下降到室温,此时生长的金刚石膜和基材(例如硅)之间的CTE错配通常导致金刚石膜和/或基材的破裂。当诸如硅之类的基材在一个或多个尺寸上较大时,这种情况是特别严重的。此外,与诸如钨和钼之类的金属基材不同,硅是脆性的,并且在CVD金刚石生长过程期间不能经受CVD等离子体启动。

[0081] 在下文的比较例1中,使用硅晶片(直径6",厚度625微米)作为用于金刚石膜生长的牺牲基材。遗憾的是,这些硅晶片中的每一个在等离子体调谐过程中都破碎了。

[0082] 令人惊讶的是,发现只有厚(≥ 2 毫米)的牺牲基材(如硅盘)能够经受等离子体调谐过程。在一个实施例中,硅盘的厚度可以为 ≥ 2 mm、厚度 ≥ 4 mm、厚度 ≥ 6 mm或厚度 ≥ 8 mm。

[0083] 另一个实施例是使用诸如硅之类的牺牲基材,其具有光学精加工表面用于CVD金刚石生长。在所述牺牲基材上进行CVD金刚石生长之后,可以通过化学方式(通过苛性碱或氟化氢)和/或机械方式(通过磨碎和/或研磨)除去牺牲基材,由此得到光学精加工的金刚石表面(在成核侧),且不涉及常规的抛光工艺。这使得能够有效且经济地生产成核侧具有光学精加工表面的薄片自支撑金刚石薄膜。

[0084] 另一个实施例是在金刚石膜仍然在牺牲基材(例如,硅)上时,抛光生长得到的金刚石(生长)表面(与成核侧相对)。在这种情况下,金刚石膜与牺牲基材的结合的总厚度足够厚,使得常规的抛光工艺能够固定并抛光该组合,并且在抛光过程中损坏金刚石膜的风险较小。在生长得到的金刚石薄膜的生长侧上实现光学水平的精加工之后,可以通过化学和/或机械方式对金刚石薄膜和牺牲基材的组合进行除去牺牲基材工序。在这个工序的最后,薄的金刚石膜包括两个光学精加工表面(生长表面和成核表面)。

[0085] 已知多晶金刚石膜的生长侧的导热性高于金刚石膜的成核侧。在这种情况下,仅需要对金刚石的生长侧表面进行光学精加工。因此,在另一实施例中,可以使用不具有光学精加工(例如,化学蚀刻表面和/或机械研磨的表面)的牺牲基材(诸如硅)作为牺牲基材。

[0086] 在一个实施例中,与其他常规的热管理材料(例如铜)相比,生长在牺牲基材上的一块金刚石膜的成核侧的导热性更优异。因此,对金刚石表面的成核侧进行光学精加工是足够的。在这种情况下,另一个实施例是使用诸如硅之类的牺牲基材,其中该牺牲基材具有光学精加工表面用于金刚石膜的成核侧。在金刚石膜生长之后,生长表面(与成核侧相对)可以任选地磨平,然后通过化学蚀刻和/或机械研磨/打磨除去牺牲基材。该工艺可以得到薄的(例如, $\leq 400 \times 10^{-6}$ 米)金刚石膜,其在成核侧具有光学精加工表面,且不需要采用常规的抛光工艺,避免了在抛光金刚石薄膜期间发生损坏或破裂的风险。

[0087] 在另一个实施例中,在具有至少一个光学精加工表面的牺牲基材上CVD生长金刚石膜之后,该金刚石膜的光学精加工的(成核)表面(去除牺牲基材之后)可以覆盖有光管理覆层,例如抗反射覆层、分束器覆层、全反射覆层等。这种金刚石膜也可以被激光切割成不同的几何尺寸以用于特定应用。激光切割可以在金刚石层仍然在牺牲基材(例如硅)上进行,其中在激光切割之前,可以可选地研磨和/或抛光生长得到的金刚石表面。

[0088] 在一个实施例中,金刚石膜可以具有光学性能(对于红外光、近红外光、可见光或UV光等电磁波,具有低吸收率,吸光度为0.5/cm以下)。在一个实施例中,金刚石膜也可以具有用于微波应用的低耗角正切(具有 1×10^{-2} 以下的低耗角正切)。在一个实施例中,金刚石膜也可以是机械和/或热级的金刚石(其颜色可以是深色的,并且可以具有800瓦特/m-K以上的热导率)。在一个实施例中,金刚石膜还可以是检测器级金刚石(电荷收集距离为100微米)和/或电化学级金刚石。

[0089] 在一个实施例中,金刚石膜可以通过微波辅助等离子体CVD工艺、热丝CVD工艺、热喷涂CVD工艺、电弧放电等离子体CVD工艺、直流热等离子体CVD工艺、射频等离子体CVD工艺、水基等离子体CVD工艺、乙炔可触式等离子体CVD工艺、极高频等离子体CVD工艺等进行生长。

[0090] 在一个实施例中,金刚石膜的生长温度可以在600°C至1300°C或更高的范围内。在一个实施例中,金刚石膜的生长速率可以是亚微米每小时至20微米每小时或更高。在一个实施例中,用于金刚石膜的CVD生长的甲烷浓度可以为在氢气中小于1%至高达5%。在一个实施例中,为了控制金刚石生长速率和/或控制金刚石质量,也可将其他添加剂,例如氧气、一氧化碳、二氧化碳、氮气、硼等添加到CVD生长环境中。

[0091] 在一个实施例中,可以通过如下方式对牺牲基材(例如硅)的光学精加工或非光学精加工表面进行接种,这些方式为:通过超声波处理接种金刚石粒子;利用金刚石浆料或有机金刚石浆料;通过与金刚石粉末或浆料摩擦进行接种;或通过金刚石车削进行接种。

[0092] 在一个实施例中,用于金刚石生长的牺牲基材(例如硅)的直径可以为 $\geq 25\text{mm}$ 、直径 $\geq 2"$ (50.8mm)、直径 $\geq 66\text{mm}$ 、直径 $\geq 3"$ (76.2mm)、直径 $\geq 4"$ (101.6mm)或直径 $\geq 5"$ (127mm)。

[0093] 在一个实施例中,牺牲基材(例如硅)的厚度可以为 $\geq 2\text{mm}$ 、 $\geq 4\text{mm}$ 、 $\geq 6\text{mm}$ 或 $\geq 8\text{mm}$ 。

[0094] 在一个实施例中,牺牲基材(例如硅)的表面可以经过光学精加工、化学蚀刻和/或机械加工(例如通过研磨和/或抛光)。在一个实施例中,牺牲基材(例如硅)的光学精加工表面的表面粗糙度Ra可以为 $\leq 20\text{nm}$ 、 $\leq 15\text{nm}$ 、 $\leq 10\text{nm}$ 、 $\leq 5\text{nm}$ 或 $\leq 2\text{nm}$ 。

[0095] 在一个实施例中,对于非平面形状的金刚石结构,例如圆顶(图5A)、圆锥(图5B)、角锥(图5C)、非球面(图5D)、抛物线(图5E)、双曲线(图5F)和需要金刚石结构的光学精加工表面的任何其他非平面几何形状,难以对金刚石表面进行抛光。即使有可能,将一块厚且大的金刚石块抛光成这种非平面形状将需要过多的时间和成本,并且金刚石的浪费量极大。因此,在一个实施例中,可以在具有光学精加工表面的牺牲基材(例如硅)上进行金刚石的CVD生长,该光学精加工表面的轮廓为最终金刚石基材所需轮廓或形状的负型。在金刚石生长之后,可以通过蚀刻(使用例如KOH或HF)和/或通过研磨和打磨机械地除去牺牲基材(例如硅)。在一个实施例中,可以通过金刚石车削工艺或通过典型的光学制造工艺来制造其上将进行金刚石膜的CVD生长的牺牲基材的非平面表面轮廓。可以使牺牲基材的非平面表面形成任何合适的和/或所需的形状,可以使用一个或多个典型的制造工艺来形成这种形状,这些形状包括例如圆顶(图5A)、圆锥(图5B)、角锥(图5C)、非球面(图5D)、抛物线(图5E)、双曲线(图5F)以及任何其他非平面的几何形状。

[0096] 本文描述的金刚石膜的实例可以用作光/电磁波管理的光学窗口;用于电子、光子学和光电子学的热管理基材;用于涉及化学惰性、声波管理、电磁波管理、摩擦控制和检测

器等的用途的基材;以及用于(例如但不限于)铣削、切削、钻孔、编带等机械用途的材料。

[0097] 在另一个实施例中,在距离阻挡透镜34cm处,金刚石膜、基材或窗的1.06微米波长光散射系数可以为 $\leq 20/\text{cm}$ 、或 $\leq 15/\text{cm}$ 、或 $\leq 10/\text{cm}$ 、或 $\leq 7/\text{cm}$ 、或 $\leq 5/\text{cm}$ 。这种光散射系数对于光学应用、热管理应用、声学处理应用等是可取的。

[0098] 在另一个实施例中,金刚石膜、基材或窗的金刚石成核密度可以为 $\geq 1.0 \times 10^5/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^6/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^7/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^8/\text{cm}^2$ 、或 $\geq 1.0 \times 10^9/\text{cm}^2$ 。这种金刚石成核密度对于运输声管理用声波、热管理用声子、光子管理用光子来说都是理想的。对于机械应用:需要低孔隙率的化学惰性的应用;表面摩擦控制等的应用而言,这种金刚石成核密度也是可取的。

[0099] 以下实施例和比较例是为了说明而非限制的目的。

[0100] 在配备有能量色散分析X射线(EDAX)检测器的扫描电子显微镜(SEM)上收集扫描电子显微镜的图像。

[0101] 通过拉曼光谱仪(共聚焦)收集拉曼光谱。拉曼光谱广泛用作金刚石、单晶或多晶的表征的标准。它提供了碳(例如,金刚石、石墨、巴克球等)的各种不同形式(同素异形体)的容易区分的特征。结合光致发光(PL)技术,拉曼光谱提供了非破坏性的方法来研究金刚石的各种性质,包括相纯度、晶体大小和取向、缺陷水平和结构、杂质类型和浓度、以及应力和应变。特别地,1332 cm^{-1} 处的一级金刚石拉曼峰的宽度(半峰全宽,FWHM)以及金刚石峰和石墨峰之间的拉曼强度比(1350 cm^{-1} 处的D带和1600 cm^{-1} 处的G带)是金刚石质量的直接指标。此外,可以从金刚石拉曼峰偏移来估计金刚石晶粒和膜中的应力和应变水平。据报道,静水压力下的金刚石拉曼峰偏移速率约为3.2 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$,峰在拉伸应力下移动至波数较低处,并在压缩应力下移动至波数较高处。使用具有514nm激发激光的拉曼光谱仪收集下文所述的拉曼光谱。

[0102] 通过具有20X物镜的干涉仪获得一块抛光金刚石膜或一块硅的表面的表面粗糙度(Ra)和峰-谷(PV)测量值。测量面积为200微米 \times 350微米。

[0103] 通过微波等离子体增强的金刚石的化学气相沉积是本领域公知的。图2示出了可以用于以本文所述的方式生长多晶金刚石膜4的示例微波等离子体CVD系统2的示意图。在图2所示的CVD系统2的使用过程中,包含氢和甲烷的反应性气体6的混合物流入微波等离子体CVD反应器16。由质量流量控制器8控制反应性气体6的混合物的流速。排气10通常流出CVD反应器16并进入到真空泵12中。微波能通常由磁控管14产生,并通过石英窗18导向至CVD反应器16。在反应器16内,微波能被转换成等离子体20,其将反应性气体6的氢分子自由基化成氢自由基,并将反应性气体6的甲烷分子转化成甲基自由基、亚甲基自由基、次甲基自由基、以及含有两个或更多个碳的二级或三级自由基。在CVD反应器16的底部,存在支撑基材24的基材保持器22或支撑件,其中多晶金刚石膜4在基材24上生长。由硅、钛、铌、钼、钨、钽或任何合适的碳化物形成物构成的基材24可以位于基材保持器22上。

[0104] 当等离子体20打开时,包含碳物质的自由基化的自由基轰击基材24的表面,这通过称为“击打和粘附(hit and stick)”的机制固定碳物质。由等离子体20产生的氢自由基轰击仍然含有氢原子的固定表面碳物质,并从这种固定碳物质中抽出氢原子,从而形成表面碳自由基,导致形成含有氢原子数目更少的C-C键,直到所有氢原子被抽出为止。一些纯的碳-碳键在自然界中以 sp^3 杂化的形式存在,这对于金刚石晶格是理想的。一些纯的碳-碳

键在自然界中以 sp^2 杂化的形式存在,这是不希望的,因为它是石墨性质的。然而,氢自由基从石墨物质中剥离 sp^2 碳比从金刚石型晶格中剥离 sp^3 碳更快。

[0105] 本领域众所周知的是,如果将等离子体20的尺寸调整成足以覆盖基材24的表面的尺寸,除了生长温度之外,反应性气体6的混合物中的氢和甲烷的浓度是金刚石生长的关键参数。反应器16内部的微波功率和压力高度依赖于基材尺寸。本领域技术人员应该能够遵循本文公开的程序和说明来将等离子体20的尺寸调整到足以覆盖不同尺寸的基材24,以用于接种、沉积和生长优质金刚石膜、窗或基材。

[0106] 在以下各实施例和比较例中,图2所示的附图标记用于相同或功能上等价的元件。

[0107] 实施例1:制造具有一个光学精加工表面的金刚石膜。

[0108] 参见图3A至3C并继续参见图2,在一个实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为66mm、厚度为11.5mm的单晶硅,并用作硅基材24。基材24的表面1通过金刚石车削,得到Ra为6nm至7nm的光学精加工表面。在硅基材24的表面1中,通过金刚石车削“II-VI”图案的凹槽,从而隐蔽地加工出“II-VI”的标志。然后,将硅基材24放置在CVD反应器16中,其中金刚石车削的光学精加工表面(表面1)面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如1,850mL/分钟的氢气和13.6mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在800°C。金刚石生长168小时后,停止生长反应,厚度为285微米的多晶金刚石膜4被贴合地沉积在硅基材24的表面1上。然后在高温下用KOH溶液将硅基材从金刚石膜4上剥离下来,之后进行HF-HNO₃汽提,得到直径为66mm、厚度为285微米、长径比为231的自支撑金刚石膜4。测量在硅基材24的表面1上生长的自支撑金刚石膜4的成核表面,其表面粗糙度(Ra)为9.1nm,被认为是光学精加工的表面。

[0109] 图3A是光学透明的自支撑金刚石膜4的成核表面或成核侧的图像。从图3A中可以看出,“II-VI”的标志贴合地生长到基材24的表面1的金刚石车削的凹槽中,证明可以通过使金刚石贴合地生长为牺牲基材(例如硅)的“负型”表面,从而实现一块金刚石(例如金刚石膜4)的非平面表面,其中该牺牲基材可以通过一种或多种常规制造工艺容易地制造。重要的是,图3A所示的金刚石膜4的非平面(成核)表面为光学精加工表面。图3B和图3C是图3A所示的金刚石膜4的成核侧(Ra=9.1nm)和生长侧的显微照片。

[0110] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造第二片直径为66mm、厚度为11.5mm的单晶硅,并用作硅基材24。硅基材24的表面1通过金刚石车削以得到Ra为6至7nm的光学精加工表面。然后,用金刚石-乙醇悬浮液对包括表面1在内的整个硅基材24进行超声波处理。然后将该硅基材24置于CVD反应器16中,其中金刚石车削的光学精加工表面(表面1)面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如1,850mL/分钟的氢气和13.6mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在800°C。金刚石生长148小时后(金刚石生长反应停止),厚度为233微米的多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的面向石英窗18的表面上。然后在高温下用KOH溶液将硅基材从金刚石膜4上剥离下来,之后进行HF-HNO₃汽提,得到直径为66mm、厚度为233微米、长径比为283

的自支撑金刚石膜4。测量在硅基材24的表面1上生长的自支撑金刚石膜4的成核表面,其表面粗糙度(Ra)为11.5nm,被认为是光学精加工的表面。

[0111] 如图4所示,通过拉曼光谱研究后一实例的金刚石膜4的品质,结果表明生长侧的金刚石晶体具有优异的品质,约 2.8cm^{-1} 的窄FWHM(与参考单晶金刚石块的 3.5cm^{-1} 的FWHM相比)证明了这一点,拉曼峰的中心在 1331.9cm^{-1} 和 1332.1cm^{-1} 之间,表明生长侧金刚石膜4中不存在应力。成核侧的金刚石晶体也具有良好的品质,约 3.8cm^{-1} 至 4.1cm^{-1} 的FWHM证明了这一点,拉曼峰在 1331.6cm^{-1} ,表明成核侧的金刚石膜4中的应力低。

[0112] 实施例2:制造具有一个或两个光学精加工表面的金刚石膜。

[0113] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造直径为2英寸(50.8mm)、厚度为10mm的一片单晶硅,并用作硅基材24。该硅基材24的两个表面通过典型的化学-机械抛光工艺被光学精加工至Ra小于1nm。然后,用金刚石(0.25微米)-乙醇悬浮液浆料对整个硅基材24进行超声波处理。然后将该硅基材24置于CVD反应器16中,其中一个光学精加工表面面向石英窗18。将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如1,850mL/分钟的氢气和13.6mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在 800°C 。金刚石生长140小时之后,停止生长反应,得到厚度为200至220微米的多晶金刚石膜4,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的面向石英窗18的表面上。然后在金刚石膜4仍然在硅基材24上时,将金刚石膜4的生长表面研磨并抛光至表面粗糙度Ra为5.0nm。在研磨和抛光后,硅基材24上的金刚石膜4的厚度为约125微米。然后在高温下用KOH溶液将硅基材24从金刚石膜4上剥离下来,之后进行HF-HNO₃汽提,得到直径为2英寸(50.8mm)、厚度为125微米、长径比为406的自支撑金刚石膜4。自支撑金刚石膜4的两个表面均具有光学精加工品质,可用作光学窗口或用于其他应用的基材。

[0114] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造第二片直径为2英寸(50.8mm)且厚度为10mm的单晶硅,并用作硅基材24。该硅基材24的两个表面通过典型的化学-机械抛光工艺被光学精加工至Ra小于1nm。然后,用金刚石-甲醇悬浮液浆料对整个硅基材24进行超声波处理。然后将该硅基材24置于CVD反应器16(图2)中,其中一个光学精加工表面面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如2,700mL/分钟的氢气和16.2mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在 832°C 至 866°C 之间。金刚石生长72小时后,停止生长反应,得到厚度为110至130微米的多晶金刚石膜4,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的面向石英窗18的表面上。然后在金刚石膜4仍然在硅基材24上时,将金刚石膜4的生长表面研磨并抛光至表面粗糙度Ra为5.8nm。在研磨和抛光后,硅基材24上的金刚石膜4的厚度为60至70微米。然后在高温下用KOH溶液将硅基材24从金刚石膜4上剥离,之后进行HF-HNO₃汽提,得到直径为2英寸(50.8mm)、厚度为60至70微米、长径比为781的自支撑金刚石膜4。自支撑金刚石膜4的两个表面均具有光学精加工品质,可用作光学窗口或用于其他应用的基材。

[0115] 在又一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造第三片直径为2英寸(50.8mm)且厚

度为10mm的单晶硅,并用作硅基材24。该硅基材24的两个表面通过典型的化学-机械抛光工艺被光学精加工至Ra小于1nm。然后,用0.25微米的金刚石浆料摩擦整个硅基材24,随后进行典型的清洁。然后将该硅基材24放置在CVD反应器16(图2)中,其中一个经过金刚石浆料摩擦的光学精加工表面面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如2,700mL/分钟的氢气和16.2mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在794℃至835℃之间。金刚石生长95小时后,停止生长反应,得到直径为2英寸(50.8mm)且厚度为156微米的多晶金刚石膜4,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的面向石英窗18的表面上。该金刚石膜的长径比为326。将硅基材24从金刚石膜4上剥离之后,测量金刚石膜4的成核表面的表面粗糙度为7.7nm,并且确定金刚石膜4的生长侧的表面具有典型的生长得到的金刚石表面的粗糙度。

[0116] 实施例3:在两面都经过化学蚀刻的单晶Si基材(直径166mm×厚度10mm)上生长的金刚石膜-制造具有一个光学精加工表面的金刚石膜。

[0117] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为166mm且厚度为10mm的单晶硅,并用作硅基材24。通过典型的化学蚀刻工艺对该硅基材24的两个表面进行精加工至表面粗糙度(Ra)为918nm。然后,将这整个硅基材24与金刚石粉末一起摩擦并置于CVD反应器16中(图2)。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如2,800mL/分钟的氢气和84mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在1120℃。金刚石生长44小时之后,停止生长反应,得到厚度为350微米的多晶金刚石膜4,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的面向石英窗18的表面上,从而形成金刚石-硅复合物。然后,在金刚石膜4仍然在硅基材24上时,将金刚石膜4生长表面磨平。在磨平之后,金刚石膜4的厚度为300微米。然后,将该金刚石-硅复合物的硅表面再次研磨至组合厚度为约1.7-1.8mm。图6A和图6B分别示出了该实施例的研磨的金刚石-硅复合物的特写截面图(视野分别为4.33mm和649.6μm)。

[0118] 然后将研磨的金刚石膜4的表面进一步抛光至光学精加工水平,在直径为166mm的硅基材24上形成薄金刚石膜4(即,厚度小于300微米),其可以用作光学镜,或者用作电子、光子学或光电子学的基材。

[0119] 接下来,从金刚石-硅复合物上激光切割一片直径为50mm的切片和几片直径为1英寸(25.4mm)的切片,以抛光暴露的金刚石生长表面。将直径为50mm的金刚石-硅复合物切片中的暴露的金刚石生长表面抛光至Ra为1nm,并且精加工后的金刚石厚度为170-180微米。然后在高温下用KOH溶液将硅基材从直径为50mm的切片上剥离下来,之后进行HF-HNO₃汽提,得到一片直径为50mm、中心厚度为133微米、边缘厚度为144至176微米、中心长径比为376的自支撑金刚石膜。直径为50mm的自支撑金刚石膜的光学精加工的生长表面可用作光学反射镜或其他应用(如热管理)的基材。直径为50mm的金刚石膜的成核侧具有约799nm的表面粗糙度(Ra),其与化学蚀刻的硅表面的表面粗糙度(约918nm)相似。或者,为了从50mm的金刚石-硅复合物上除去硅基材,可以使硅基材变薄并对其进行抛光,以获得一片至少金

金刚石表面为光学精加工表面的50mm金刚石-硅复合物。

[0120] 实施例4:在两面都经过化学蚀刻的多晶Si基材(直径166mm×厚度10mm)上生长的金刚石膜-制造具有一个光学精加工表面的金刚石膜。

[0121] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为166mm且厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。通过典型的化学蚀刻工艺对该硅基材24的两个表面进行精加工至表面粗糙度(Ra)为816nm。然后,将整个硅基材24与金刚石粉末一起摩擦并置于CVD反应器16中(图2)。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如2,800mL/分钟的氢气和84mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在1120℃。金刚石生长24小时之后,停止生长反应,得到厚度为175微米的多晶金刚石膜4,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的面向石英窗18的表面上。然后,在金刚石膜4仍然在硅基材24上时,将金刚石膜4生长表面磨平至光学精加工水平。然后在高温下用KOH溶液将硅基材24从金刚石膜4上剥离下来,之后进行HF-HNO₃汽提,得到直径为166mm、厚度小于175微米、长径比为948的自支撑金刚石膜4。经光学精加工处理的金刚石生长表面可用作光学镜或用于其他应用(如热管理)的基材。或者,为了去除硅基材24,可以使硅基材24变薄并对其进行抛光,以获得至少金刚石表面是光学精加工表面的金刚石-硅复合物,其可用作光学反射镜或用于电子学、光子学或光电子学的基材。

[0122] 实施例5:在具有一个经过化学机械抛光而得到的光学精加工表面(例如,Ra为1.3nm)的多晶Si基材(直径166mm×厚度10mm)上生长的金刚石膜-制造具有一个或两个光学精加工表面的金刚石膜。

[0123] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为166mm且厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。通过典型的化学蚀刻工艺对该硅基材24的两个表面进行精加工至表面粗糙度(Ra)816nm。然后,通过化学机械抛光工艺将硅基材24的表面1抛光至光学精加工水平(Ra约1.3nm)。用金刚石含水浆料对整个硅基材24进行超声处理,并将该硅基材24置于CVD反应器16(图2)中以供金刚石生长,其中光学精加工表面(表面1)面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将包含氢气和甲烷的反应性气体6(例如2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷)的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在846℃至868℃之间。金刚石生长164小时之后,停止生长反应,得到直径为166mm且厚度为295微米的多晶金刚石膜4,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的表面1上,从而形成金刚石-硅复合物。在金刚石膜4仍在硅基材24上时,对金刚石的生长表面进行磨平。将研磨的金刚石生长表面进一步抛光以达到光学精加工水平,其得到长径比为563的金刚石膜4。在此实施例中,将该金刚石-硅复合物的硅基材24侧研磨至直到金刚石-硅复合物的总厚度为1.7-2.0mm。接下来,从金刚石-硅复合物上激光切割一片直径为75mm的切片、两片直径为38.5mm的切片以及两片直径为1英寸(25.4mm)的切片,随后对每个切片中暴露的金刚石生长表面进行光学抛光,以获得金刚石厚度≤150至200微米的光学精加工表面。在一个实例中,测得75mm切片的抛光金刚石生长表面的表面粗糙度(Ra)为2.75nm(3.59、2.35、

2.43、2.57和2.89nm的平均值)。然后在高温下用KOH溶液将硅基材从每片切片上剥离,之后进行HF-HNO₃汽提,得到直径为1英寸(25.4mm)、38.5mm和75mm的自支撑金刚石膜4。每个自支撑金刚石膜4具有150微米的厚度,并且长径比分别为169、256和500。该光学精加工的金刚石生长表面可以用于(例如)作为光学窗口、或作为光学反射镜、或作为用于其他应用(如热管理)的基材。

[0124] 在高温下用KOH溶液处理激光切割后剩余的研磨的金刚石-硅复合物切片以剥离硅基材,从而形成一片自支撑金刚石膜4。此片自支撑金刚石膜4的成核表面具有镜面精加工水平,其具有15.3nm的表面粗糙度(Ra)和约20微米的平均粒径。通过微调成核密度,认为成核表面的表面粗糙度可以降低到低于10nm。或者,为了去除硅基材24,硅基材24(在金刚石层4仍在硅基材24上时)可以变薄并被抛光以形成至少具有光学精加工的金刚石表面的金刚石-硅复合物切片,其可以用于例如光学镜,或用作电子学、光子学、光电子学等的基材。

[0125] 实施例6:在经过化学机械抛光而具有一个光学精加工表面(Ra<1nm)的多晶Si基材(直径166mm×厚度10mm)上生长的金刚石-制造具有一个或两个光学精加工表面的金刚石薄膜。

[0126] 在另一实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为166mm且厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。通过典型的化学蚀刻工艺对该硅基材24的两个表面进行精加工。该硅基材24的表面1通过化学机械抛光至粗糙度Ra<1nm的镜面精加工水平。为了在硅基材24的表面1上实现高的金刚石成核密度,使其具有良好的金刚石与硅的结合性,并且为了避免在表面1上生长的金刚石膜与表面1分层,采用两步接种工艺。

[0127] 首先,在包含0.25μm平均粒径的金刚石粉末/甲醇悬浮液的超声波浴中,对整个硅基材24进行超声波处理,然后将其放置在CVD反应器16(图2)中,表面1面向石英窗18,以在表面1上进行第一金刚石成核生长步骤1小时,所使用的生长条件与该实施例6中所描述的第二金刚石成核生长步骤的生长条件相同。该第一金刚石成核步骤在基材24的表面1上得到低密度(<10⁵/cm²)金刚石成核。然后从CVD反应器16中取出包括第一步骤金刚石成核的硅基材24,并在超声波浴中在纳米晶体金刚石粉末(典型粒径<20nm)/甲醇悬浮液中进行超声处理。

[0128] 在纳米晶体金刚石粉末/甲醇悬浮液中进行超声处理后,将包括第一步骤金刚石成核的硅基材24重新放置在CVD反应器16中,表面1面向石英窗18,以进行第二金刚石成核生长步骤,并在第一步骤金刚石成核上连续进行金刚石生长。在第二步骤中,在质量流量控制器8的控制下,将2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1,特别是第一金刚石成核步骤中的基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在800°C。

[0129] 金刚石生长140小时(在第二步骤金刚石成核期间)之后,停止生长反应,得到具有厚度为280μm的多晶金刚石膜4的硅-金刚石复合物,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的表面1上,长径比为593。在金刚石膜4仍然在硅基材24上时,将金刚石膜4的金刚石生长表面抛光至厚度为210μm,并且在金刚石膜4的抛光金刚石生长表面的不同位置处测得的表面粗糙度(Ra)=3.28、6.75、15.4、11.4、12.2和6.97nm,长径比为790。

[0130] 在将硅-金刚石复合物激光切割成直径为5英寸(12.7mm)的切片之后,在高温下用KOH溶液将硅基材24从该切片上剥离下来,得到直径为5英寸(127mm)、厚度为210 μm 、长径比为605的自支撑金刚石膜4。放置在托盘中的该自支撑金刚石膜4的照片如图7所示。

[0131] 测量自支撑金刚石膜4的成核侧的表面粗糙度,其在金刚石膜4的成核表面不同位置处测得的平均表面粗糙度(Ra)=2.08、2.46、2.38、2.07、1.98和1.90nm。在第二成核步骤之后,通过SEM观察(图8)计算得到金刚石膜4的成核侧/成核表面的成核密度为 $>10^9/\text{cm}^2$ 。

[0132] 该自支撑金刚石膜4的生长表面和成核表面均为光学精加工的,可用作光学、热管理、声学管理、检测器、微波/电磁波管理、机械、化学惰性、摩擦控制等应用的光学窗口、镜面或基材。

[0133] 可选地,可以使硅基材24(金刚石膜4仍附着在其上)变薄并对其进行抛光,以获得这样的金刚石-硅复合物,该金刚石-硅复合物中的至少金刚石生长表面为光学精加工表面,其可以用作光学反射镜,或用作电子、光子学、光电子学等的基材。

[0134] 实施例7:在接种纳米金刚石的光学精加工的硅基材(直径166mm \times 厚度10mm)上生长的金刚石膜未能达到良好附着性。

[0135] 在另一个实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为166mm且厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。通过典型的化学蚀刻工艺对该硅基材24的两个表面进行精加工。该硅基材24的表面1通过化学机械抛光至粗糙度Ra<1nm的镜面精加工水平。将整个硅基材24在纳米晶金刚石粉末(典型粒径<20nm)/甲醇悬浮液的超声波浴中进行超声波处理(接种)。

[0136] 在纳米晶体金刚石粉末/甲醇悬浮液中进行超声处理后,将硅基材24放置在CVD反应器16中,表面1面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷的混物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在821 $^{\circ}\text{C}$ 至840 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0137] 在金刚石生长189小时之后,停止生长反应,得到具有厚度为320 μm 的多晶金刚石膜4的硅-金刚石复合物,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的表面1上。然而,该金刚石膜4与硅基材24部分(但严重)分层,其导致无法进行金刚石膜4的生长表面的后续抛光,从而未能获得光学精加工的生长表面,尽管分层的金刚石膜4的成核表面被确定为具有2至4nm的平均表面粗糙度(Ra)。

[0138] 实施例8:通过接种0.25 μm 金刚石粒子从而在光学精加工的多晶硅基材(直径166mm \times 厚度10mm)上生长金刚石。

[0139] 在另一个实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为166mm且厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。通过典型的化学蚀刻工艺对该硅基材24的两个表面进行精加工。该硅基材24的表面1通过化学机械抛光至粗糙度Ra<1.5nm的镜面精加工水平。在平均粒径为0.25 μm 的金刚石粉末/甲醇悬浮液的超声波浴中,对整个硅基材24进行超声波处理(接种),然后将硅基材24放置在CVD反应器16(图2)中,表面1面向石英窗18。

[0140] 在质量流量控制器8的控制下,将2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷的混物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反

应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在845℃至868℃之间。

[0141] 金刚石生长163小时之后,停止生长反应,得到具有厚度为295 μm 的多晶金刚石膜4的硅-金刚石复合物,该多晶金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的表面1上,长径比为563。

[0142] 在金刚石膜附着在硅基材上时,抛光金刚石膜4的生长表面至光学精加工水平(Ra在3至5nm之间)并抛光至(金刚石膜4的)厚度为99微米,长径比为168。在金刚石膜4仍附着在硅基材24上时,从金刚石-硅复合物上激光切割若干片不同直径的切片,然后除去每个切片的硅基材24(用KOH溶液溶解),由此得到自支撑金刚石膜4的切片。这些自支撑金刚石膜片4的成核表面的平均表面粗糙度(Ra)为5至9nm,成核密度为 $\geq 10^5/\text{cm}^2$ 。如图9的图(a)所示,这些自支撑金刚石膜4切片中的一片具有99微米的厚度,其特征在于在距离阻挡透镜34cm距离处的1.06 μm 波长光散射系数为8.22/cm。

[0143] 实施例9:通过第一步接种(接种0.25mm金刚石粒子)和随后的第二步接种(接种纳米金刚石粒子)在光学精加工的硅基材(直径2英寸(50.8mm)×厚度10mm)上生长金刚石。

[0144] 在另一个实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为50.8mm×厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。该硅基材24的表面1通过化学机械抛光至粗糙度 $Ra < 1.5\text{nm}$ 的镜面精加工水平。在平均粒径为0.25 μm 的金刚石粉末/甲醇悬浮液的超声波浴中,对整个硅基材24进行超声波处理(接种),然后将硅基材24放置在CVD反应器16(图2)中。

[0145] 在质量流量控制器8的控制下,将2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的面向石英窗18的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在780℃。金刚石生长1小时之后,停止生长反应,并观察金刚石接种的基材24,发现金刚石粒子沉积在硅基材24的表面1上。

[0146] 然后将金刚石接种的硅基材24从CVD反应器16中取出,并在超声波浴中以纳米晶体金刚石粉末(典型粒径 $\leq 20\text{nm}$)/甲醇悬浮液进行超声波处理。随后再次将该纳米金刚石处理的金刚石接种的硅基材放置在CVD反应器16中,表面1面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在790℃至821℃之间。

[0147] 金刚石继续生长143小时之后,停止生长反应,得到具有厚度为245 μm 的多晶金刚石膜4的硅-金刚石复合物,长径比为207。在金刚石膜附着在硅基材上时,抛光金刚石膜4的生长表面至光学精加工水平(Ra在3nm至5nm之间)并抛光至(金刚石膜4的)厚度为197微米,长径比为258。

[0148] 然从金刚石-硅复合物上后除去硅基材24(用KOH溶液溶解),留下自支撑金刚石膜4。该自支撑金刚石膜4的成核表面的平均表面粗糙度(Ra)=2.73nm,成核密度为 $\geq 10^9/\text{cm}^2$,并具有平滑的精加工表面,后两点对于例如热管理、光学管理、半导体器件、摩擦控制等应用是非常需要的。如图9(b)所示,该自支撑金刚石膜4的特征也在于其距离阻挡透镜34mm距离处的1.06 μm 波长光散射系数为2.69/cm。在本领域中,1.06 μm 波长光散射被认为是低微米

光散射,并且对于光学、热学、声学应用等是非常需要的。

[0149] 实施例10:通过一步接种(接种纳米金刚石粒子)在光学精加工硅基材(直径2英寸(50.8mm)×厚度10mm)上生长金刚石。

[0150] 在另一个实施例中,使用典型的硅制造工艺制造一片直径为50.8mm×厚度为10mm的多晶硅,并用作硅基材24。该硅基材24的表面1通过化学机械抛光至粗糙度 $Ra < 1.5\text{nm}$ 的镜面精加工水平,同时另一个表面通过典型的化学刻蚀工艺进行刻蚀。然后在超声波浴中以纳米晶体金刚石粉末(典型粒径 $\leq 20\text{nm}$)/甲醇悬浮液中,对该硅基材24进行超声波处理。

[0151] 将硅基材24放置在CVD反应器16中,表面1面向石英窗18。在质量流量控制器8的控制下,将2,800mL/分钟的氢气和16.8mL/分钟的甲烷的混合物流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。控制硅基材24中心处的金刚石生长温度,例如通过光学高温计26将温度控制在 800°C 。

[0152] 金刚石生长118小时之后,停止生长反应,得到具有厚度为 $190\mu\text{m}$ 的金刚石膜4的硅-金刚石复合物,该金刚石膜4贴合地沉积在硅基材24的表面1上。在金刚石膜附着在硅基材上时,抛光金刚石膜4的生长表面至光学精加工水平并抛光至(金刚石膜4的)厚度为140微米。

[0153] 然从金刚石-硅复合物上除去硅基材24(用KOH溶液溶解),留下自支撑金刚石膜4。该自支撑金刚石膜4的成核表面的平均表面粗糙度(Ra)在2nm至3nm之间,成核密度为 $\geq 10^9/\text{cm}^2$,并具有平滑的精加工表面,后两点对于例如热管理、光学管理、半导体器件、摩擦控制等应用是非常需要的。

[0154] 如图9(c)所示,该自支撑金刚石膜4的特征也在于其距离阻挡透镜34mm处的 $1.06\mu\text{m}$ 波长光散射系数为 $2.09/\text{cm}$ 。

[0155] 根据本实施例10的原理,在相同的金刚石生长条件下,在不同的硅基材24上进行的几次额外的操作遇到了问题。在一个实施例中,金刚石膜4与硅基材24出现了分层,使得进一步在分层的金刚石膜的生长表面上的抛光无法进行。这些实施例表明单独的纳米金刚石接种可能不是用于生产具有至少一个光学精加工表面的薄金刚石基材的可靠工艺。

[0156] 比较例1:未能在硅晶片(直径为6“(15.24mm)且厚度为625微米)上进行金刚石膜的生长。

[0157] 在一个实施例中,提供三个硅晶片24(n型,直径为6“(15.24mm)且厚度为625微米)。每个硅晶片24的表面1通过化学机械抛光至镜面精加工水平,同时每个硅晶片24的另一个表面通过典型的化学刻蚀工艺进行精加工。然后用金刚石粉末摩擦每个硅晶片24的表面1(光学精加工表面)。

[0158] 然后将其中一个硅晶片24放置在用于金刚石生长的微波等离子体CVD反应器16内,其中光学精加工表面1面向石英窗18。将混合气体6,如2,500mL/分钟的氢气和75mL/分钟的甲烷,流入微波等离子体CVD反应器16中。在等离子体20引燃之后,调整磁控管14的功率和反应器16的压力,使得等离子体20的尺寸覆盖硅基材24的表面1。在该等离子体调整过程中,该硅晶片24被粉碎成若干小块。

[0159] 使用另外两个硅晶片对该实验进行重复,改变功率和压力变化的速率,得到相同的结果,即另外两个硅晶片24也被粉碎成若干小块。

[0160] 比较例2:未能获得厚度小于400微米的光学精加工的金刚石。

[0161] 在一个实施例中,从厚度大于550微米的生长得到的金刚石晶片上激光切割直径为50mm、75mm、85mm和100mm的CVD生长的金刚石切片。然后,磨平每个金刚石切片的生长表面。然后,通过传统抛光工艺抛光每个表面的一侧(生长表面或成核表面)。当翻转并尝试薄化并抛光另一面时,这些金刚石切片在接近400微米厚度之前粉碎,这表明使用常规金刚石抛光工艺难以实现125的长径比。

[0162] 可以看出,本文公开的是金刚石膜、基材或窗,其包括(1)至少一个光学精加工表面和100以上的长径比,或(2)厚度 ≤ 400 和最大或最长几何尺寸 ≥ 25 mm的组合。

[0163] 该光学精加工表面具有 ≤ 50 nm、 ≤ 30 nm、 ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm或 ≤ 10 nm的表面粗糙度(Ra)。

[0164] 该最大或最长几何尺寸可以为 ≥ 40 mm、 ≥ 50 mm、60mm、 ≥ 70 mm、 ≥ 80 mm或 ≥ 100 mm。

[0165] 该金刚石膜、基材或窗的厚度可以为 ≤ 400 微米、 ≤ 350 微米、 ≤ 300 微米、 ≤ 250 微米或 ≤ 200 微米。

[0166] 长径比(被定义为金刚石膜、基材或窗的最大或最长几何尺寸与该金刚石膜、基材或窗的厚度的比)可以为 ≥ 100 、 ≥ 125 、 ≥ 150 、 ≥ 175 或 ≥ 200 。

[0167] 该金刚石膜、基材或窗在距离阻挡透镜34cm处的1.06微米波长光散射系数为 ≤ 20 /cm、或 ≤ 15 /cm、或 ≤ 10 /cm、或 ≤ 7 /cm、或 ≤ 5 /cm。

[0168] 牺牲基材片材(如硅)可以用于生长金刚石膜、基材或窗。牺牲基材的厚度可以为 ≥ 2 mm、 ≥ 4 mm、 ≥ 6 mm或 ≥ 8 mm。

[0169] 牺牲基材可以具有光学精加工表面,即,具有表面粗糙度(Ra) ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm、 ≤ 10 nm、 ≤ 5 nm或 ≤ 2 nm的表面。

[0170] 在金刚石在牺牲基材上CVD生长之后,可以除去牺牲基材,如,通过化学方式(通过苛性碱、氟化氢或离子蚀刻)和/或机械方式(研磨或打磨)除去。所述的至少一个金刚石膜、基材或窗的光学精加工表面可以为生长表面、成核表面或此二者。

[0171] 在金刚石膜、基材或窗仍附着在硅基材表面时,可以通过传统抛光工艺对金刚石膜、基材或窗的生长表面进行光学精加工,其中金刚石膜、基材或窗和牺牲基材的总厚度需足够厚,以使得传统的抛光工艺可以保持并抛光金刚石膜、基材或窗而不使其在抛光期间破碎。在得到光学精加工水平的金刚石膜、基材或窗的生长表面之后,可以除去牺牲基材,如,通过化学方式和/或机械方式除去。该工艺所得的是薄的(如, ≤ 400 微米)金刚石膜、基材或窗,其至少一个表面(如生长表面)是光学精加工的。

[0172] 一片多晶金刚石膜、基材或窗的生长侧比金刚石膜、基材或窗的成核侧具有更高的热导率。在一个实施例中,只有金刚石膜、基材或窗的生长侧可被光学精加工,而金刚石膜、基材或窗的成核侧不需要光学精加工。因此,牺牲基材的金刚石生长表面不需要光学精加工。在一个实施例中,牺牲基材的金刚石生长表面可以被化学蚀刻和/或机械研磨,因此在牺牲基材的该表面上生长的金刚石膜、基材或窗的成核侧将不是光学精加工的。

[0173] 在一个实施例中,与其他常规热处理材料(例如铜)相比,具有光学精加工的金刚石膜、基材或窗的成核侧具有更高的热导率。

[0174] 在一个实施例中,具有用于金刚石生长的至少一个光学精加工表面的牺牲基材(例如硅)可以促进在成核侧上光学精加工的金刚石膜、基材或窗的CVD生长。在金刚石生长

之后,金刚石膜、基材或窗的生长表面可以任选地磨平和/或抛光,然后任选地去除牺牲基材,例如通过化学蚀刻和/或机械研磨/磨碎。该工艺可以成功地生产具有光学精加工表面(成核侧)的金刚石薄膜、基材或窗,而不必使用常规的金刚石抛光工艺,避免了在抛光期间金刚石膜、基材或窗损坏或破碎的风险。

[0175] 金刚石膜、窗或基材的生长和/或成核表面可以应用于光材料覆层,例如抗反射覆层、分束器覆层、全反射覆层等。本文所述的金刚石膜、基材或窗也可以激光切割成不同的几何尺寸以用于不同的应用。激光切割可以在金刚石膜、基材或窗仍在硅基材(生长的金刚石膜、基材或窗)上及研磨和/或抛光时进行。

[0176] 金刚石膜、基材或窗可以具有光学性能(诸如红外光、近红外光、可见光或UV光的电磁波的低吸收),并且在微波波长下也可以具有低耗角正切。它还可以或者可选的是机械和/或热级金刚石(后者通常是深色的)。

[0177] 金刚石膜、基材或窗可以通过微波辅助等离子体CVD工艺、热丝CVD工艺、热喷涂CVD工艺、电弧放电等离子体CVD工艺、直流热等离子体CVD工艺、射频等离子体CVD工艺、水基等离子体CVD工艺、乙炔可触式等离子体CVD工艺、极高频等离子体CVD工艺等生长。

[0178] 用于生长金刚石膜、基材或窗的生长温度可以在600°C至1300°C的范围内。更高的生长温度是可以设想的。

[0179] 金刚石膜、基材或窗的生长速率可以是亚微米每小时至20微米每小时或更高。更高的生长速率是可以设想的。

[0180] 用于生长金刚石膜、基材或窗的甲烷浓度可以为在氢气中小于1%至高达5%。

[0181] 为了控制金刚石生长速率和/或生长的金刚石的品质,可以向生长环境中加入包括例如氧气、一氧化碳、二氧化碳、氮气和/或硼的其他添加剂。

[0182] 牺牲基材(例如硅)的一个或两个表面可以任选地光学精加工和/或可以任选地接种金刚石,例如,通过用金刚石浆料或有机金刚石浆料进行超声波处理、通过金刚石粉末摩擦、或通过金刚石车削。

[0183] 用于金刚石生长的牺牲基材(如硅)的直径可以为直径 $\geq 30\text{mm}$ 、直径 $\geq 2''$ 、直径 $\geq 66\text{mm}$ 、直径 $\geq 3''$ 、直径 $\geq 4''$ 或直径 $\geq 5''$ 。

[0184] 牺牲基材(例如硅)的金刚石生长表面可以光学精加工或化学刻蚀。牺牲基材(例如硅)的光学精加工表面的表面粗糙度(Ra)可以为 $\leq 20\text{nm}$ 、 $\leq 15\text{nm}$ 、 $\leq 10\text{nm}$ 、 $\leq 5\text{nm}$ 或 $\leq 2\text{nm}$ 。

[0185] 生长的金刚石膜、基材或窗可以具有一个或多个非平面表面。在一个非限制性实例中,非平面表面的成核侧可以具有以下形状之一:圆顶、圆锥、角锥、非球面、抛物线和双曲线或任何非平面的几何形状,其可以具有可以贴合地生长在光学精加工的牺牲基材(例如硅)的光学精加工表面轮廓上的光学精加工表面。牺牲基材的这种光学精加工表面轮廓可以是最终金刚石部件的期望表面轮廓的负型结构。

[0186] 生长金刚石之后,可以除去牺牲基材(例如硅),如通过刻蚀(用KOH或HF)化学地和/或通过磨碎和研磨机械地除去。牺牲基材(例如硅)的非平面表面的期望轮廓可以通过金刚石车削工艺或典型的光学制造工艺来制造。

[0187] 金刚石膜、基材或窗可以用于光学窗口;电子、光子学和光电子学的热处理基材;化学惰性的基材;声波管理;电磁波管理;摩擦控制;和检测器;以及作为机械应用的材料,

例如铣削、切削、钻孔、编带等。

[0188] 在一个实施例中,金刚石-硅复合基材包括硅层上的金刚石生长层。至少金刚石层的生长表面可以光学精加工至表面粗糙度(Ra) $\leq 50\text{nm}$ 、 $\leq 30\text{nm}$ 、 $\leq 20\text{nm}$ 、 $\leq 15\text{nm}$ 或 10nm 。复合物的总厚度可以为 $\geq 300\text{微米}$ 、 $\geq 500\text{微米}$ 、 $\geq 1\text{mm}$ 、 $\geq 2\text{mm}$ 或 $\geq 5\text{mm}$ 。金刚石-硅复合基材的直径可以为 $\geq 20\text{mm}$ 、 $\geq 30\text{mm}$ 、 $\geq 40\text{mm}$ 、 $\geq 50\text{mm}$ 、 $\geq 75\text{mm}$ 、 $\geq 100\text{mm}$ 、 $\geq 125\text{mm}$ 或 $\geq 150\text{mm}$ 。

[0189] 上述实施例所描述的任何金刚石膜、基材或窗可以用于光透射的光学窗口;用于光反射的光学镜、分光器、微波窗口、检测器;用于电子学、光子学和/或光电子学的热处理基材(例如但不限于激光二极管、激光二极管阵列如二极管激光棒、垂直腔表面发射激光器(VCSEL)、垂直腔表面发射激光器阵列、发光器件等)的应用。

[0190] 已经参照图描述了这些实施例。在阅读和理解上述实施例后,其他人将会进行修改和变更。因此,前述实施例不应被解释为限制本公开。

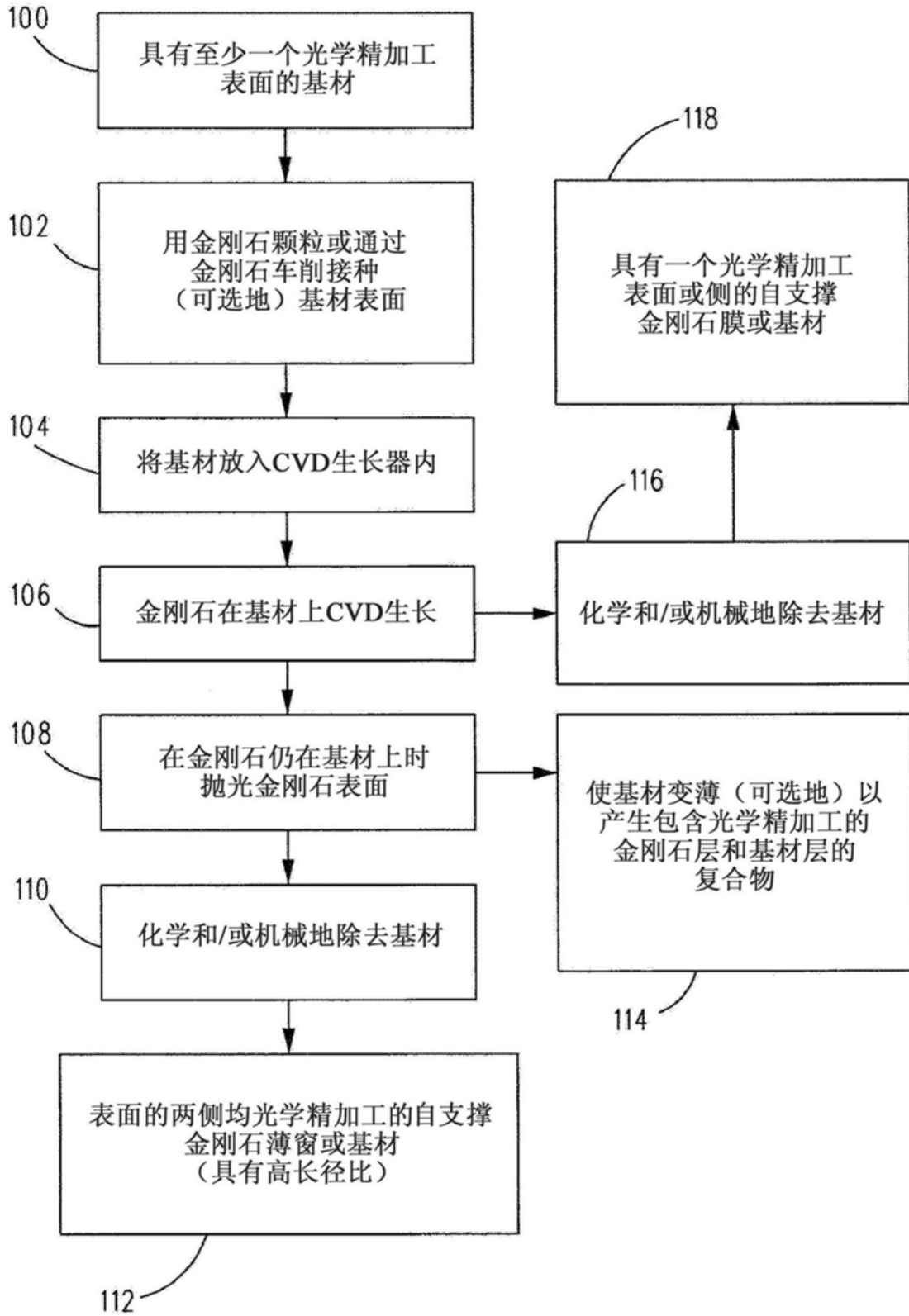


图1A

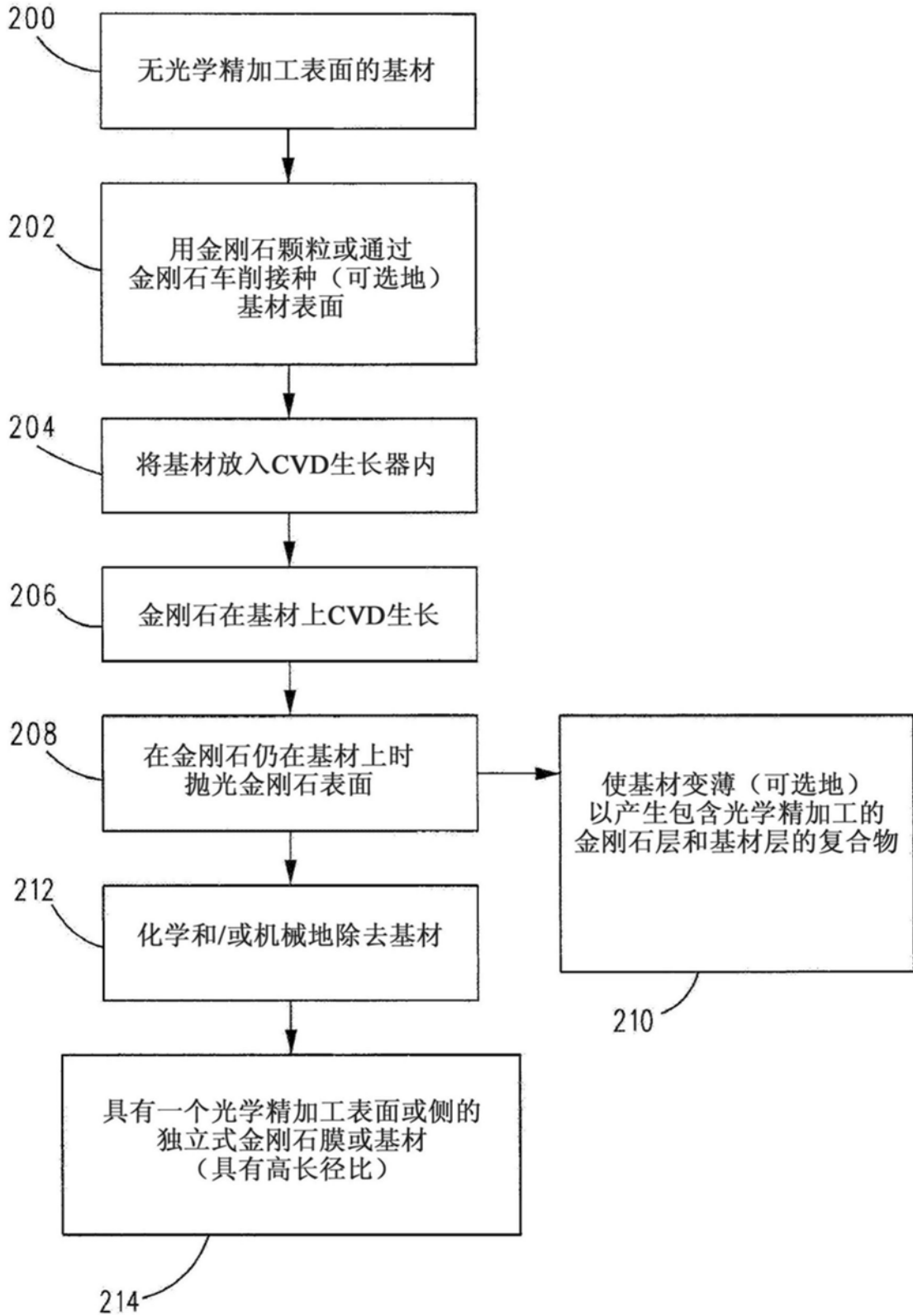


图1B

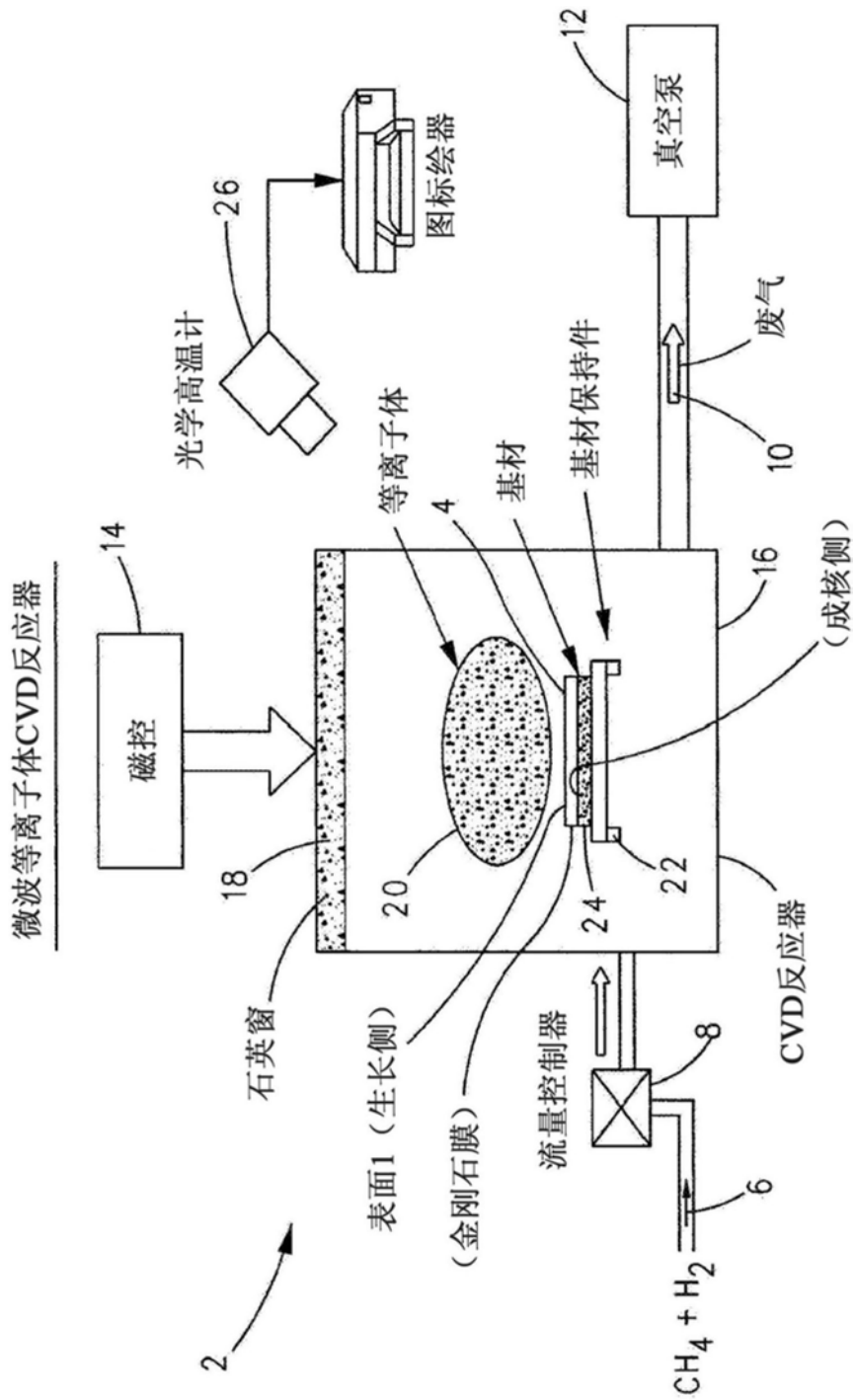


图2

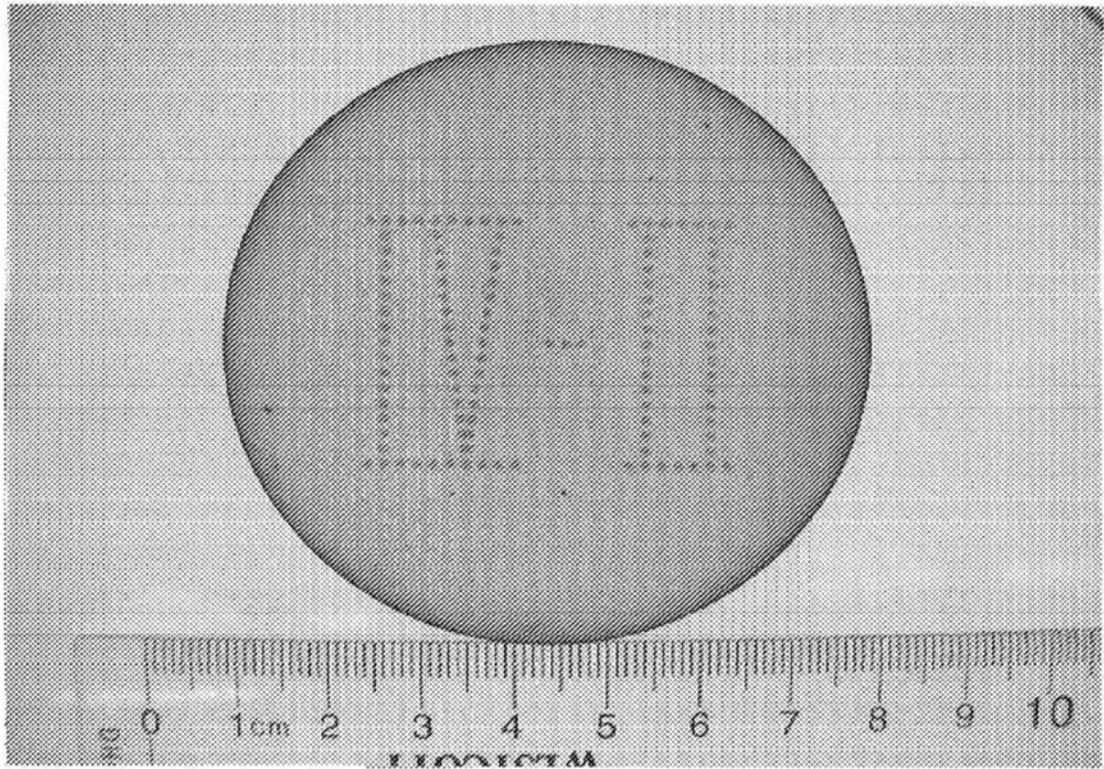


图3A

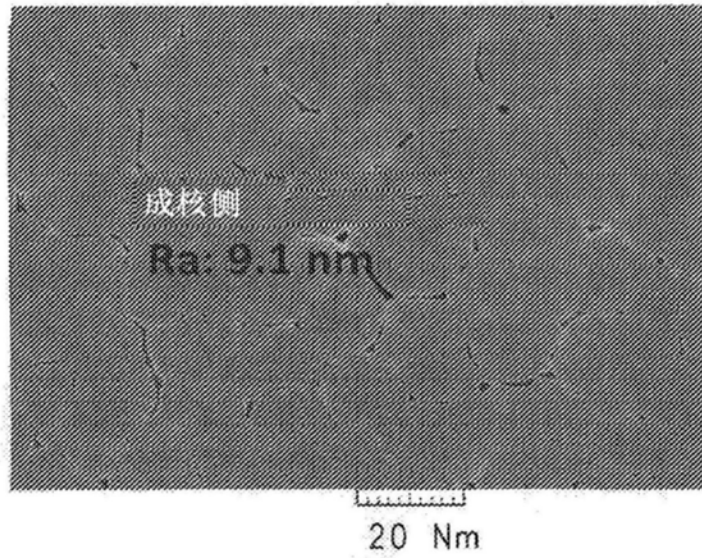


图3B

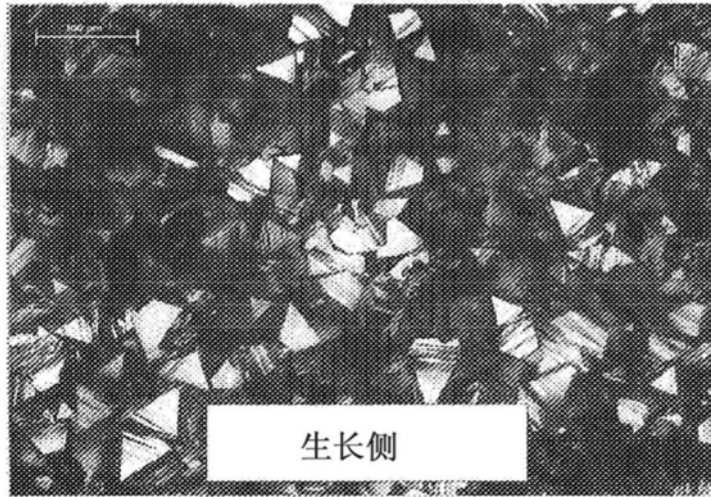


图3C

- 金刚石生长侧拉曼峰 $FWHM=2.8\text{cm}^{-1}$ ，峰位置在 1331.9 至 1332.1cm^{-1} 之间 → 极高质量，无应力金刚石
- 金刚石成核侧拉曼峰 $FWHM=3.8-4.1\text{cm}^{-1}$ ，峰位置在 1331.6cm^{-1} 之间 → 良好质量，低应力金刚石，典型的成核侧

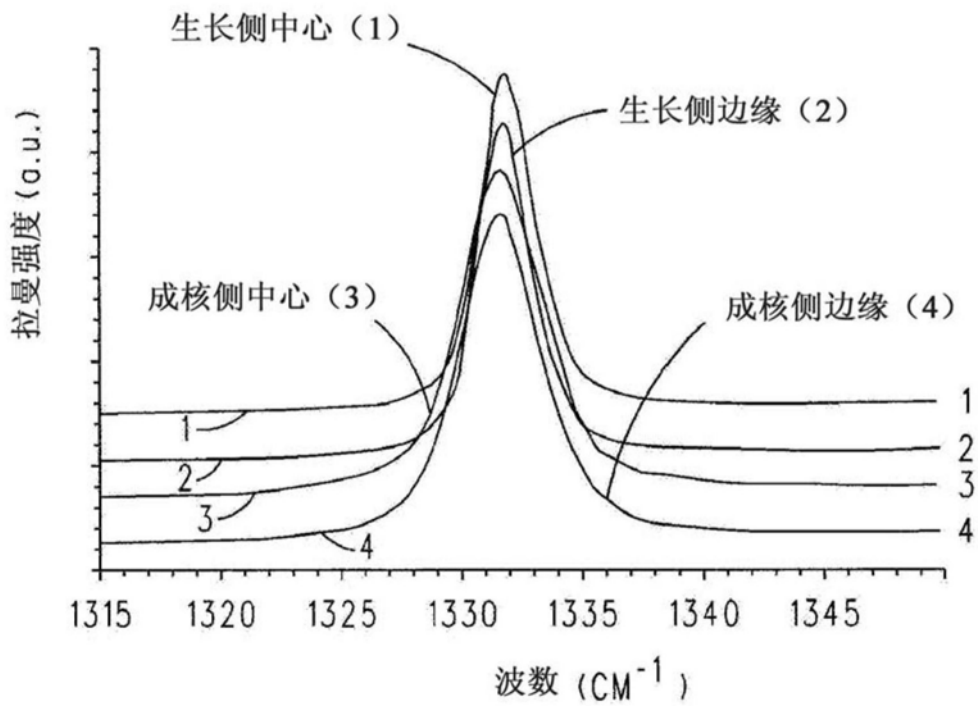
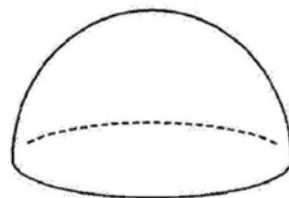
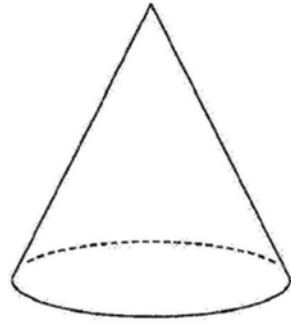


图4



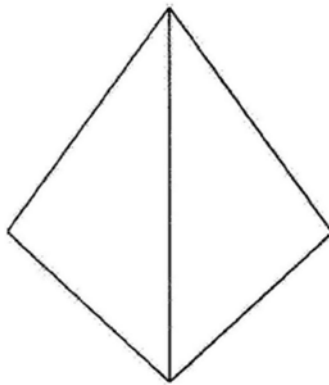
圆顶金刚石

图5A



圆锥金刚石

图5B



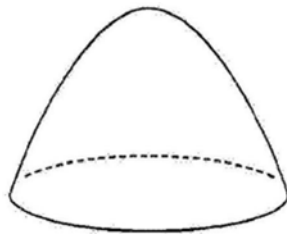
角锥型金刚石

图5C



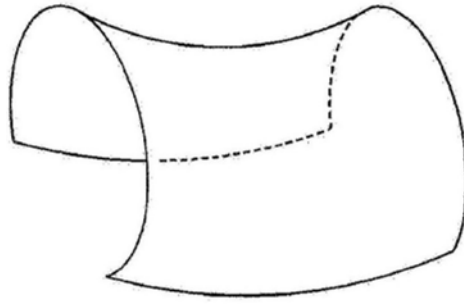
非球面金刚石

图5D



抛物线型金刚石

图5E



双曲线型金刚石

图5F

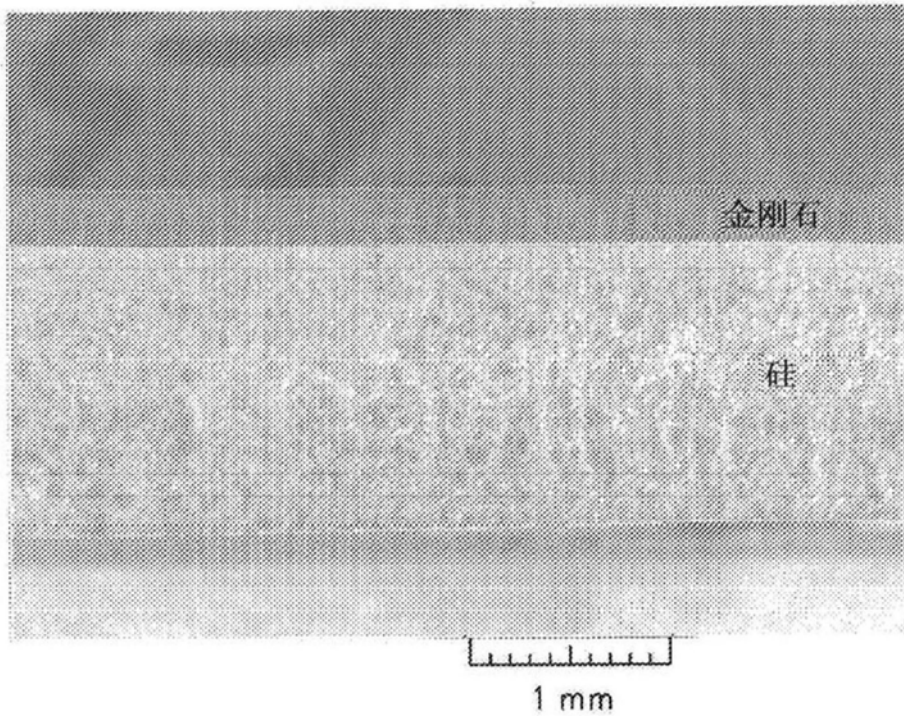


图6A

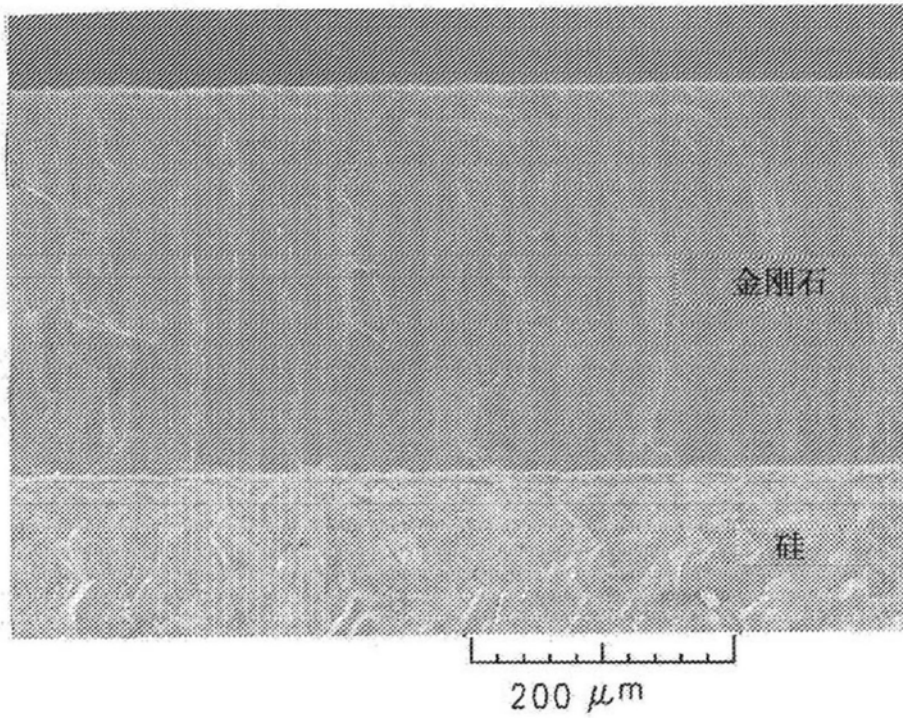


图6B

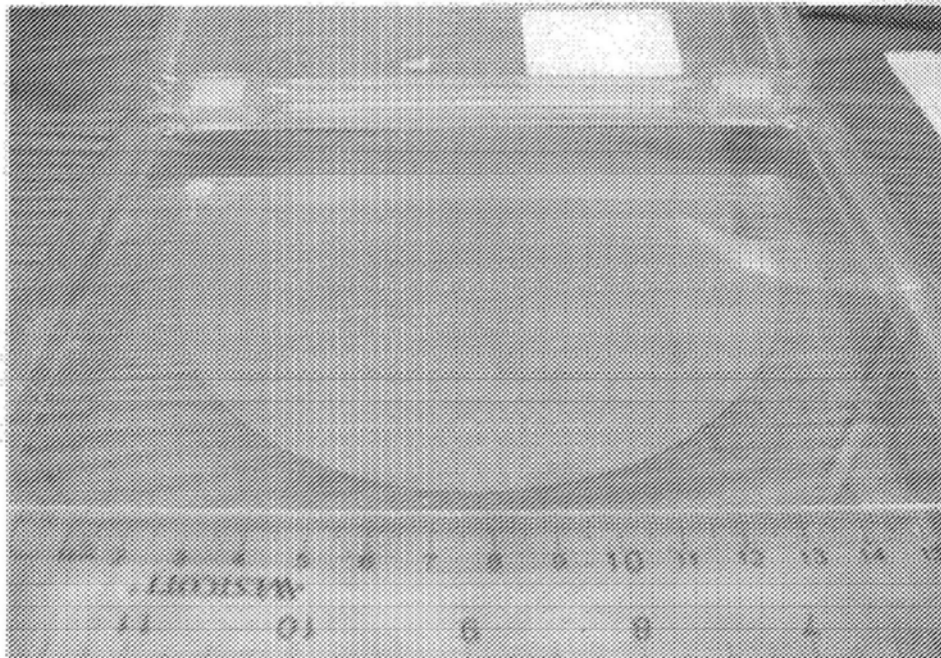


图7

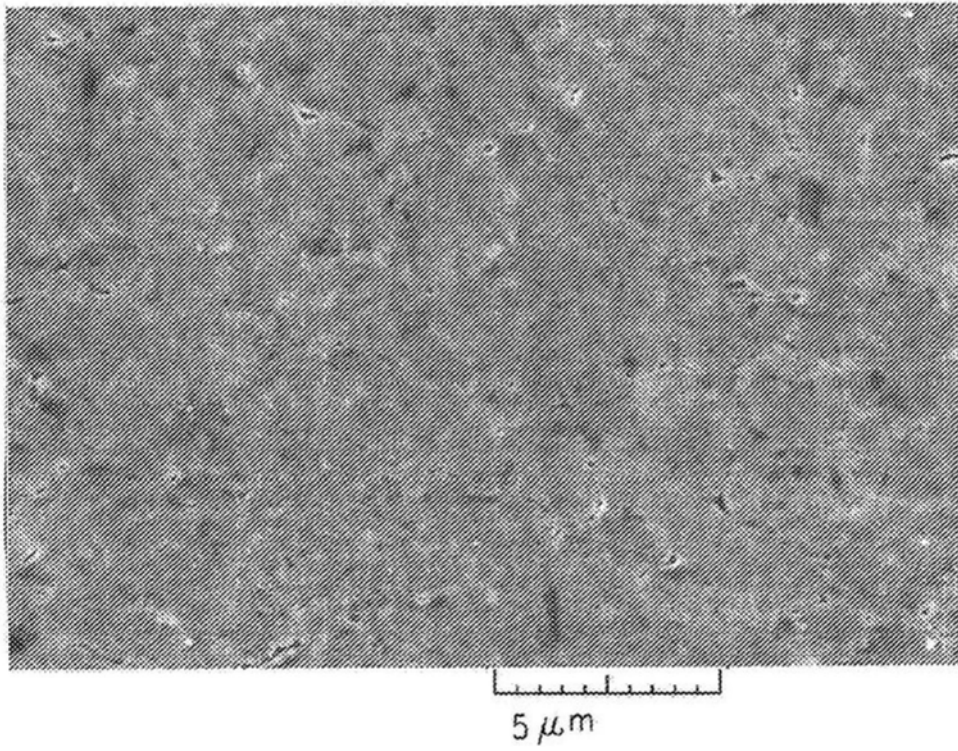


图8

(a) : 金刚石窗, 99 μm 厚, 传统接种 (0.25 μm 金刚石浆料), 抛光生长侧, (实施例8)。

(b) : 金刚石窗, 197 μm 厚, 两步接种 (0.25 μm 金刚石浆料+纳米金刚石), 抛光生长侧, (实施例9)。

(c) : 金刚石窗, 140 μm 厚, 纳米金刚石接种, 抛光生长侧, (实施例10)。

注意:
样品-阻挡器距离是透射光被阻挡的位置。

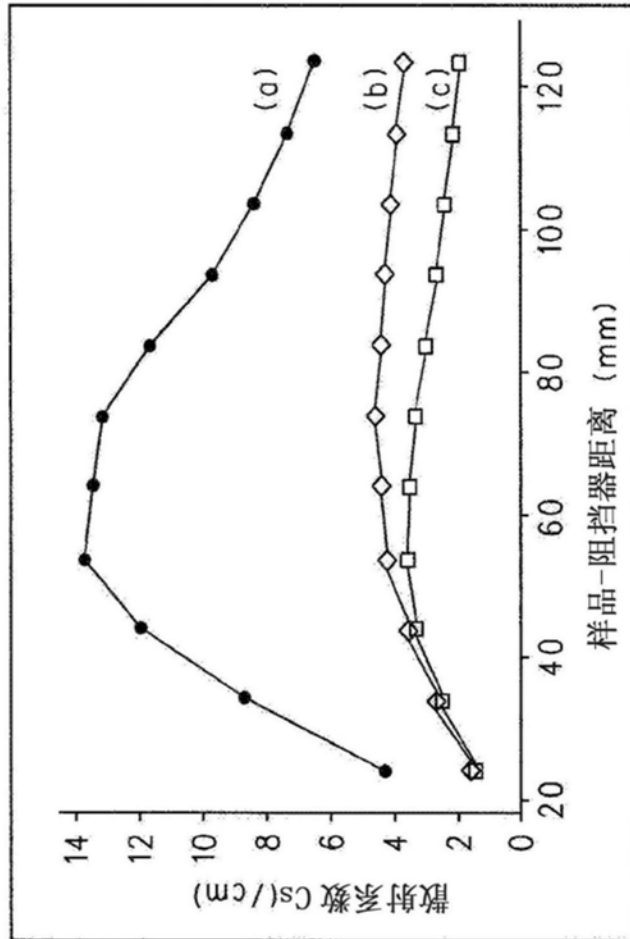


图9