



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112376034 B

(45) 授权公告日 2021.09.07

(21) 申请号 202011158364.4

C23C 16/56 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.26

C23C 16/01 (2006.01)

G02B 1/113 (2015.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112376034 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.02.19

CN 111593322 A, 2020.08.28

CN 110233016 A, 2019.09.13

(73) 专利权人 北京科技大学

JP 2020102598 A, 2020.07.02

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

CN 109637965 A, 2019.04.16

专利权人 北京科技大学顺德研究生院

WO 2010134673 A1, 2010.11.25

(72) 发明人 魏俊俊 黄亚博 陈良贤 刘金龙

EP 0718642 A1, 1996.06.26

李成明 高旭辉

Chenyi Hua et al.. Characterization

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

and thermal shock behavior of Y2O3 films

责任公司 11237

deposited on freestanding CVD diamond

代理人 张仲波

substrates.《Applied Surface Science》

(51) Int. Cl.

.2016, 第376卷第145-150页.

C23C 16/27 (2006.01)

审查员 张改璐

C23C 16/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种带光学增透膜的金刚石制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种带光学增透膜的金刚石制备方法,特别是提供一种带有增透膜的自支撑金刚石材料及其制备方法。该材料可用于光通讯和传感器等器件的窗口,属于光学材料制备及加工领域。本发明首先在抛光的原始衬底上沉积增透膜;然后再在增透膜表面化学气相沉积(CVD)制备金刚石;对制备的金刚石表面进行研磨、抛光以及激光划片切割处理;采用低温等离子体对加工完的金刚石表面进行刻蚀处理去除表面残留石墨相;采用化学溶液腐蚀或者离子选择刻蚀的方式,去除原始衬底,保留带有增透膜的金刚石材料。该方法特别适用于光通讯、微型传感器等领域对带增透膜的微小金刚石窗口材料的应用需求。



1. 一种带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于具体实施步骤为:

步骤1:衬底选择及清洗:选取能耐CVD环境、且能够被选择性去除的原始衬底材料;对原始衬底进行清洗,包括通过丙酮超声清洗,随后转移到酒精中清洗,随后风干备用;

步骤2:增透膜设计及镀制:根据光学增透膜设计方法,确定增透膜所需的折射率,进而确定对应的增透膜材质;膜系选择需满足适合金刚石生长、自身物性稳定以及能够与原始衬底进行选择去除要求;确定增透膜体系及厚度后,选择恰当的薄膜沉积方式,完成增透膜的镀制工艺;

步骤3:完成增透膜镀制之后,将带有增透膜的原始衬底转移至化学气相沉积(CVD)装置,镀制CVD金刚石膜;金刚石膜厚度根据最终使用要求进行设计,预留一定的研磨抛光余量;

步骤4:完成CVD金刚石沉积后,对金刚石膜生长面进行研磨、抛光、激光划片切割工艺处理,激光切缝需穿过金刚石层和增透膜层,进入原始衬底;金刚石窗口尺寸及厚度依据使用要求确定;

步骤5:完成划片切割的金刚石膜进行低温等离子体刻蚀处理,去除表面由于激光切割产生的石墨残留物;

步骤6:将上述等离子体清理后的材料进行原始衬底剥离,将原始衬底完全去除,保留增透膜以及金刚石;

步骤7:衬底完全剥离后,将剩余材料进行清洗、烘干,形成带有增透膜的金刚石窗口。

2. 如权利要求1所述带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于步骤1采用的原始衬底材料为常用金刚石膜沉积衬底材料,包括Si、SiC非金属,或者是Mo、Ti或W金属材质。

3. 如权利要求1所述带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于步骤2所述增透膜材料需根据目标波段进行选择,增透波段在长波红外波段选择 Y_2O_3 , HfO_2 , Nd_2O_3 , ZrO_2 , Er_2O_3 以及其复合体系,增透波段在中短波波段选择 SiO_2 , CaF_2 , MgO , Al_2O_3 , Si_3N_4 以及其复合体系。

4. 如权利要求1所述带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于步骤2所述增透膜镀制方法为PVD法,包括磁控溅射、蒸发、离子镀,或者是CVD法,包括LPCVD、MOCVD;沉积厚度根据光学设计要求进行,需要根据实际涂层的折射率进行修正。

5. 如权利要求1所述带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于步骤3所述化学气相沉积(CVD)装置为微波等离子体CVD,直流喷射CVD或者热丝CVD装置。

6. 如权利要求1所述带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于步骤5所述低温等离子体刻蚀处理为低温氢等离子体处理,或者为低温氧等离子体处理。

7. 如权利要求1所述带光学增透膜的金刚石制备方法,其特征在于步骤6所述剥离方法为溶液化学腐蚀法,或者机械研磨辅助离子刻蚀;溶液化学腐蚀或离子刻蚀均不损伤增透膜及金刚石,但可完全去除原始衬底。

一种带光学增透膜的金刚石制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种带光学增透膜的金刚石制备方法,特别是提供一种带有增透膜的自支撑金刚石材料及其制备方法。该材料可用于光通讯和传感器窗口等领域,属于光学材料制备及加工领域。

背景技术

[0002] 在高通量光通讯以及极端环境探测等领域,为保护高精密信号处理器不受外部环境侵蚀,一般需要在前端设置光学窗口。该窗口材料应具有良好的光学透过、高耐磨性、高化学稳定性等特点,极端环境下窗口还必须具有高传热性能。传统光学材料的性能难以同时满足以上所有要求,导致使用性能及服役寿命均存在明显缺陷。化学气相沉积(CVD)金刚石具有高硬度、导热性好、化学稳定性好、热膨胀系数小、光学性能优异等特点,是极端环境下最优良的光学窗口材料。且在实际使用过程中,通过在光学CVD金刚石内表面镀制增透膜,可进一步提升金刚石光学材料的透过性能。

[0003] 一般来讲,在金刚石表面镀制的增透膜需满足折射率、厚度、附着性、表面光洁度以及热稳定性等要求。比如郭会斌等报道过在金刚石表面采用磁控溅射法镀制 Y_2O_3 、 HfO_2 等减反增透膜(“反应磁控溅射法制备 Y_2O_3 金刚石红外减反膜”,《金刚石与磨料磨具工程》;“反应磁控溅射法制备 HfO_2 金刚石红外增透膜”,《人工晶体学报》),可进一步提升金刚石在长波红外波段的透过率。专利CN200810151191.6提出在蓝宝石表面采用微波电子回旋共振(ECR)等离子体射频磁控溅射沉积双面氮化硅/氧化硅保护增透膜,并通过退火工艺等手段,改善增透膜性能从而提升蓝宝石窗口的光学透过性能。

[0004] 上述在金刚石以及蓝宝石上进行增透膜镀制的传统方法,都是在已经完成了本征光学材料制备及加工后,再以光学增透理论为依据,后镀制增透膜,有时候再辅助热处理实现增透膜物相转变。这种传统的增透膜镀制方法比较适合具有较大尺寸的光学窗口材料,可以方便进行研抛、镀膜、清洗、反复装样等操作。然而,在上述提到的光通讯、微型传感器等,需求的金刚石窗口材料尺寸可能非常微小(比如直径1毫米以内,厚度在几微米范围)。对于这种极其微小的金刚石窗口材料来讲,采用上述传统的增透膜镀膜方法,显然将变得非常困难。亟需开发一种更为简洁高效的、针对微器件应用的金刚石窗口材料及其制备方法。

发明内容

[0005] 本发明提出一种带光学增透膜的金刚石制备方法,首先在原始衬底上先完成增透膜镀制,然后再在增透膜表面原位生长CVD金刚石光学材料,完成金刚石抛光及切割后,将原始衬底去除,形成一批带有增透膜的金刚石光学窗口材料。这种材料可用于光通讯以及微型传感器等微型器件的光学窗口。

[0006] 参照图1,本发明具体实施步骤为:

[0007] 步骤1:衬底选择及清洗。选取能耐CVD环境、且能够被选择性去除的原始衬底材

料。对原始衬底进行清洗,包括通过丙酮超声清洗,随后转移到酒精中清洗,随后风干备用;

[0008] 步骤2:增透膜设计及镀制。根据光学增透膜设计方法,确定增透膜所需的折射率,进而确定对应的增透膜材质。膜系选择需满足适合金刚石生长、自身物性稳定以及能够与原始衬底进行选择去除等要求。确定增透膜体系及厚度后,选择恰当的薄膜沉积方式,完成增透膜的镀制工艺;

[0009] 步骤3:完成增透膜镀制之后,将带有增透膜的原始衬底转移至化学气相沉积(CVD)装置,镀制CVD金刚石膜。金刚石膜厚度根据最终使用要求进行设计,预留一定的研磨抛光余量;

[0010] 步骤4:完成CVD金刚石沉积后,对金刚石膜生长面进行研磨、抛光、激光划片切割等工艺处理,激光切缝需穿过金刚石层和增透膜层,进入原始衬底。金刚石窗口尺寸及厚度依据使用要求确定;

[0011] 步骤5:完成划片切割的金刚石膜进行低温等离子体刻蚀处理,去除表面由于激光切割产生的石墨残留物;

[0012] 步骤6:将上述等离子体清理后的材料进行原始衬底剥离,将原始衬底完全去除,保留增透膜以及金刚石。

[0013] 步骤7:衬底完全剥离后,将剩余材料进行清洗、烘干,形成带有增透膜的金刚石窗口。

[0014] 进一步地,步骤1采用的原始衬底材料为常用金刚石膜沉积衬底材料,可以是Si、SiC等非金属,也可以是Mo,Ti或W等金属材质。

[0015] 进一步地,步骤2所述增透膜材料需根据目标波段进行选择,增透波段在长波红外波段可选择 Y_2O_3 , HfO_2 , Nd_2O_3 , ZrO_2 , Er_2O_3 等以及其复合体系,增透波段在中短波波段可选择 SiO_2 , CaF_2 , MgO , Al_2O_3 , Si_3N_4 等以及其复合体系。

[0016] 进一步地,步骤2所述增透膜镀制方法可以是溅射、蒸发、离子镀等PVD法,也可以是LPCVD、MOCVD等CVD法。沉积厚度根据光学设计要求进行,根据实际涂层的折射率进行修正。

[0017] 进一步地,步骤3所述化学气相沉积装置可以是微波等离子体CVD,直流喷射CVD或者热丝CVD等装置。

[0018] 进一步地,步骤5所述低温等离子体处理方法可以是低温氢等离子体处理,也可以是低温氧等离子体处理。

[0019] 进一步地,步骤6所述剥离方法可以是溶液化学腐蚀法,或者机械研磨再辅助离子刻蚀;溶液化学腐蚀或离子刻蚀均不损伤增透膜及金刚石,但可完全去除原始衬底。

[0020] 至此,完成带有光学增透膜的金刚石材料制备。

[0021] 本发明实施过程的关键在于:

[0022] 1.原始衬底的选择必须满足适合增透膜制备、表面光洁度高、能够抵御高温CVD金刚石沉积环境(800-900℃,等离子体环境);

[0023] 2.增透膜的选择需结合目标增透波段需求、金刚石折射率匹配、高温稳定性等原则进行设计,长波红外波段增透膜厚度较厚,而中短红外波段或者可见光波段,增透膜厚度较薄;

[0024] 3.增透膜表面需满足容易实现高质量金刚石膜形核生长,界面晶体质量高,且具

有良好的附着性;

[0025] 4. 金刚石生长面研抛需达到光学级要求,一般表面粗糙度 $Ra \leq 10nm$;

[0026] 5. 完成激光划片切割后,需要通过低温等离子体刻蚀工艺,去除划片后残留在金刚石膜表面的石墨残留物;

[0027] 6. 原始衬底去除过程中,如果采用溶液化学腐蚀法,需要选择合适的溶剂,使其仅与原始衬底发生充分反应,而不会与增透膜以及金刚石发生反应;同样,如果采用离子刻蚀工艺去除原始衬底,需选择离子刻蚀截止层为增透膜层。

[0028] 本发明的优点在于:

[0029] 金刚石是一种超极限功能材料,镀制增透膜后光学性能进一步提升,可满足下一代光通讯及微型传感器的光学窗口应用需求。这些应用领域的窗口材料尺寸和厚度非常微小,传统自支撑金刚石膜加工及增透膜的制备方式难以满足生产要求。而采用本方法实现的金刚石增透设计,可明显简化生产工艺、优化产品质量、降低生产成本。

[0030] 本发明突出优势在于:

[0031] 1、本发明采用先制备增透膜,再镀制金刚石的方案;而传统金刚石实现增透膜的路径是先完成金刚石膜制备加工,再在表面镀增透膜。本方案的显著优势在于能够实现带有增透膜的微小尺寸金刚石窗口的高效制备。

[0032] 2、金刚石沉积过程本身就是一个高温过程,在CVD金刚石沉积过程中,实际上也同时在对增透膜进行热处理。因此,本方法制备的金刚石/增透膜体系热稳定性更高。

[0033] 3、衬底表面激光图形化制作器件,同时辅助等离子体去除激光加工石墨残留,可以显著改善微小金刚石窗口器件的成型质量和表面质量。

[0034] 4、采用化学溶液选择性腐蚀或离子选择刻蚀等方式去除原始衬底,相对传统机械打磨、切割等方式,减少了机械冲击,更有利于微小金刚石窗口器件的成品率和质量控制。

附图说明

[0035] 图1为本发明方法中带增透膜的金刚石制备示意图:

[0036] 其中,图1a示出表面光洁的原始衬底材料;图1b示出在光滑原始衬底表面镀制完增透膜;图1c示出在增透膜表面镀制完CVD金刚石;图1d示出经过研磨和抛光后,形成光洁的金刚石表面;图1e示出经过激光划片切割和等离子体处理后的金刚石;图1f示出原始衬底去除后的带增透膜的金刚石窗口材料。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。

[0038] 实施例1

[0039] 1) 以单晶硅为原始衬底,原始衬底尺寸 $10 \times 10mm$,厚度1mm。首先进行衬底清洗,采用丙酮超声清洗5min,随后转移到酒精中超声10min,随后吹风机吹干备用,如图1a所示;

[0040] 2) 采用射频溅射法镀制增透膜。根据短波红外(波长800-1500nm)增透要求,增透膜选择 Si_3N_4 材料,目标膜层厚度125nm;

[0041] 3) 原始衬底放入溅射设备后,先抽真空至 $9 \times 10^{-4}Pa$ 以下,再对沉积台进行加热,加热温度为 $100^\circ C$,当加热到相应温度,进行射频电源电压为400V除氧处理;随后偏压:-800V,

占空比:30%,频率:45Hz进行衬底清洗,清洗时间10min;接着硅靶预处理,设定溅射功率为100W,Ar气通量为50sccm,预处理时间20min;

[0042] 4) 开始 Si_3N_4 增透膜镀制。调整Ar气通量为10sccm, N_2 通量为30sccm,溅射功率100W,腔压0.6Pa,沉积时间40min,完成SiN镀膜工序,如图1b所示;

[0043] 5) 将上述带有 Si_3N_4 增透膜的原始Si衬底转移至微波等离子体化学气相沉积系统(CVD)中。采用CVD方式在 Si_3N_4 面沉积金刚石,沉积功率选择2500w, H_2 通量为200sccm, CH_4 通量为8sccm,沉积温度800℃,沉积时间为50h,最后获得厚度15μm,表面粗糙的金刚石膜,如图1c所示;

[0044] 6) 金刚石膜研磨和抛光。采用机械研磨法对金刚石生长面进行逐级研磨,金刚石微粉粒径分别为20μm、10μm、5μm、1μm,研磨时间各为1小时;随后采用三位动态抛光系统对金刚石膜表面进行抛光处理,抛光时间2h。抛光结束后通过台阶仪测得金刚石膜表面粗糙度为5nm,如图1d所示;

[0045] 7) 根据光通讯器件对金刚石窗口产品尺寸要求,对上述带有原始衬底以及增透膜的抛光金刚石进行激光切割。单个金刚石切割尺寸为直径Φ0.5mm。激光切割深度穿透金刚石以及 Si_3N_4 ,至原始硅衬底,不切透,如图1e所示;

[0046] 8) 将上述材料再一次放入微波等离子体CVD系统中,在少量氧气气氛中,进行低温氧等离子体刻蚀处理,刻蚀温度450℃,刻蚀时间2min,刻蚀功率800W;

[0047] 9) 将上述材料放入KOH溶液中,KOH与水的比例为1:3(质量比)。温度80℃水浴加热,腐蚀时间2小时;

[0048] 10) 原始衬底被腐蚀后,留下的样品为已经完成切割的带有 Si_3N_4 增透膜的金刚石窗口材料,如图1f所示。该窗口材料尺寸为Φ0.5mm×10μm。可满足短波红外增透窗口应用要求。

[0049] 实施例2

[0050] 1) 以单晶硅为原始衬底,原始衬底尺寸10×10mm,厚度1mm。首先进行衬底清洗,采用丙酮超声清洗5min,随后转移到酒精中超声10min,随后吹风机吹干备用,如图1a所示;

[0051] 2) 采用射频溅射法镀制增透膜。根据短波红外(波长800-1500nm)增透要求,增透膜选择 SiO_2 材料,目标膜层厚度160nm;

[0052] 3) 原始衬底放入磁控溅射设备后,先抽真空至 9×10^{-4} Pa以下,再对沉积台进行加热,加热温度为100℃,当加热到相应温度,射频电源电压为400V除氧处理;随后偏压:-800V,占空比:30%,频率:45Hz进行衬底清洗,清洗时间10min;靶材为单晶硅靶;工作气体为Ar,反应气体为 O_2 。初始设定溅射功率为100W,Ar气通量为40sccm,预处理时间20min;

[0053] 4) 开始 SiO_2 增透膜镀制。调整Ar气通量为20sccm, O_2 通量为20sccm,溅射功率100W,沉积时间20min,完成 SiO_2 镀膜工序,如图1b所示;

[0054] 5) 将上述带有 SiO_2 增透膜的原始Si衬底转移至微波等离子体化学气相沉积系统(CVD)中。采用CVD方式在 SiO_2 面沉积金刚石,沉积功率选择2500w, H_2 通量为200sccm, CH_4 通量为8sccm,沉积温度800℃,沉积时间为50h,最后获得厚度15μm,表面粗糙的金刚石膜,如图1c所示;

[0055] 6) 金刚石膜研磨和抛光。采用机械研磨法对金刚石生长面进行逐级研磨,金刚石微粉粒径分别为20μm、10μm、5μm、1μm,研磨时间各为1小时;随后采用三位动态抛光系统对

金刚石膜表面进行抛光处理,抛光时间2h。抛光结束后通过台阶仪测得金刚石膜表面粗糙度为5nm,如图1d所示;

[0056] 7) 对上述带有原始衬底以及增透膜的抛光金刚石进行激光切割。切割尺寸为直径 $\phi 0.5\text{mm}$ 。激光切割深度穿透金刚石以及 SiO_2 ,至原始硅衬底,不切透,如图1e所示;

[0057] 8) 将上述材料再一次放入微波等离子体CVD系统中,进行低温氢等离子体刻蚀处理,刻蚀温度 500°C ,刻蚀时间2min,刻蚀功率800W;

[0058] 9) 先采用机械研磨方式,将原始Si衬底厚度减薄至50微米以内,然后采用ICP离子刻蚀技术对原始衬底进行剥离,刻蚀气体为 SF_6 和 O_2 的混合气体,刻蚀时间20min,完全去除原始Si衬底;

[0059] 10) 原始衬底被腐蚀后,留下的样品为已经完成切割的带有 SiO_2 增透膜的金刚石窗口材料,如图1f所示。该窗口材料尺寸为 $\phi 0.5\text{mm} \times 10\mu\text{m}$ 。可满足短波红外增透窗口应用要求。

[0060] 实施例3

[0061] 1) 以金属Mo为原始衬底,原始衬底尺寸 $10 \times 10\text{mm}$,厚度2mm。首先进行原始衬底抛光,至粗糙度低于2nm;然后清洗,采用丙酮超声清洗5min,随后转移到酒精中超声10min,随后吹风机吹干备用,如图1a所示;

[0062] 2) 采用磁控溅射法镀制增透膜。根据长波红外(波长8-12 μm)增透要求,增透膜选择 Y_2O_3 材料,目标膜层厚度1100nm;

[0063] 3) 原始衬底放入磁控溅射设备后,先抽真空至 $9 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下,再对沉积台进行加热,加热温度为 100°C ,当加热到相应温度,电源电压为400V除氧处理;随后偏压:-800V,占空比:30%,频率:45 Hz 进行衬底清洗,清洗时间10min;靶材采用金属纯钼,对靶预处理,主要是设定溅射功率为100W,Ar气通量为50sccm,预处理时间20min;

[0064] 4) 开始 Y_2O_3 增透膜镀制。调整Ar气通量为30sccm, O_2 通量为5sccm,溅射功率300W,最后进行沉积,工作压力0.6Pa,沉积时间150min,完成 Y_2O_3 镀膜工序,如图1b所示;

[0065] 5) 将上述带有 Y_2O_3 增透膜的原始Mo衬底转移至微波等离子体化学气相沉积系统(CVD)中。采用CVD方式在 Y_2O_3 面沉积金刚石,沉积功率选择3000w, H_2 通量为200sccm, CH_4 通量为7sccm,沉积温度 850°C ,沉积时间为45h,最后获得厚度18 μm ,表面粗糙的金刚石膜,如图1c所示;

[0066] 6) 金刚石膜研磨和抛光。采用机械研磨法对金刚石生长面进行逐级研磨,金刚石微粉粒径分别为20 μm 、10 μm 、5 μm 、1 μm ,研磨时间各为1小时;随后采用三位动态抛光系统对金刚石膜表面进行抛光处理,抛光时间2h。抛光结束后通过台阶仪测得金刚石膜表面粗糙度为5nm,如图1d所示;

[0067] 7) 对上述带有原始衬底以及增透膜的抛光金刚石进行激光切割。切割尺寸为直径 $0.4 \times 0.4\text{mm}$ 。激光切割深度穿透金刚石以及 Y_2O_3 ,至原始硅衬底,不切透,如图1e所示;

[0068] 8) 将上述材料再一次放入微波等离子体CVD系统中,进行低温氧等离子体刻蚀处理,刻蚀温度 450°C ,刻蚀时间2min,刻蚀功率800W;

[0069] 9) 将上述材料放入稀硫酸溶液中,溶液化学腐蚀原始衬底。温度 60°C 水浴加热,腐蚀时间3小时;

[0070] 10) 原始衬底被腐蚀后,留下的样品为已经完成切割的带有 Y_2O_3 增透膜的金刚石窗

口材料,如图1f所示。该窗口材料尺寸为 $0.4 \times 0.4\text{mm}$,厚度 $10\mu\text{m}$ 。可满足长波红外增透窗口应用要求。



图1a



图1b



图1c



图1d



图1e



图1f