

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 7 月 21 日 (21.07.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/112596 A1

- (51) 国际专利分类号:
C30B 33/04 (2006.01) C30B 29/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/077120
- (22) 国际申请日: 2015 年 4 月 21 日 (21.04.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510023495.4 2015 年 1 月 17 日 (17.01.2015) CN
- (71) 申请人: 西安交通大学 (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。
- (72) 发明人: 王宏兴 (WANG, Hongxing); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 颜建平 (YAN, Jianping); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 王菲 (WANG, Fei); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 陈峰 (CHEN, Feng); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 符娇 (FU, Jiao); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 张

景文 (ZHANG, Jingwen); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 卜忍安 (BU, Renan); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。 侯洵 (HOU, Xun); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。

- (74) 代理人: 西安通大专利代理有限公司 (XI'AN TONG DA PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国陕西省西安市咸宁西路 28 号, Shanxi 710049 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]

(54) Title: SEPARATION METHOD FOR DIAMOND LAYER

(54) 发明名称: 金刚石层的分离方法

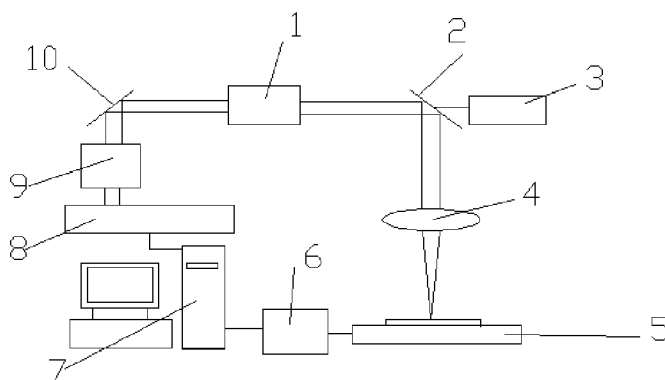


图 1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a separation method for diamond layer. The method comprises the following steps: performing by using laser a two-dimensional scanning to an inner side of to be treated diamond, and forming a non-diamond layer in a depth below the to be treated diamond surface; removing the non-diamond layer to realize up-down separation of the diamond. The method will not damage surface of the diamond substrate, and compared to laser cutting technology, losses in the diamond cutting is reduced; and compared to the ion implantation separation method, cost is saved and manufacturing time is shortened.

(57) 摘要: 本发明公开了一种金刚石层的分离方法, 该方法包括以下步骤: 采用激光对待处理的金刚石内部进行二维扫描, 在待处理的金刚石表面以下一定深度形成非金刚石层; 去除该非金刚石层, 以实现对上述金刚石的上下分离。采用该方法不会破坏金刚石衬底表面, 与激光切割技术相比, 降低了金刚石切割中的损耗; 与离子注入分离技术相比, 节约了成本、缩短了加工时间。



WO 2016/112596 A1



RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

说明书

金刚石层的分离方法

技术领域

5 本发明属于半导体技术领域，具体涉及金刚石层的分离方法。

背景技术

金刚石作为超硬工具，电子器件的衬底，在工业中的应用十分广泛。在所有的应用中，都希望使用大尺寸金刚石作为原材料。对于多晶金刚石而言，大于 2 英寸的多晶衬底已经能够合成，并用作光学窗口，超硬工具等领域。

10 另一方面，单晶金刚石衬底是通过对天然或者合成金刚石利用激光切割、解理等方法切割成片而形成的。根据需要，对相应的表面进行抛光处理。然而，我们知道，天然金刚石非常稀有，大尺寸天然金刚石价格又非常昂贵。进一步讲，高温高压合成金刚石虽然被广泛应用在各个工业领域，但是这种方法又存在着一定的限制，如合成速率慢，随着尺寸增大，产量会急剧下降。因此， $1\times 1\text{cm}^2$ 的单晶几乎已经成为极限。商业上使用的高温高压合成金刚石，常见的尺寸一般是 $5\times 5\text{mm}^2$ 。

使用化学气相沉积（CVD）的方法高速合成单晶金刚石目前已有报道，在生长中加入少量氮气，调整生长工艺，可以使得金刚石的生长速度超过 $150\mu\text{m/h}$ [1]。采用这种办法，可以使得合成的晶体厚度超过 1cm [2]。另外
20 利用 CVD 方法合成单晶金刚石的技术能够在 CVD 腔体构造扩大的情况下更容易增大合成金刚石的面积。通过控制工艺，调整导入的少量杂质气体，可以大面积高速度地进行外延生长。微波等离子体化学气相沉积（MPCVD）

是目前大面积单晶金刚石生长中最常见的技术，结合在高温高压衬底上进行金刚石的三维生长和拼接技术，目前大面积生长技术得到的单晶金刚石尺寸已经到达了 2 英寸[3]。

因此，在高温高压金刚石晶体上通过大面积生长技术可以进一步得到大面积单晶金刚石衬底。这样，再将大面积单晶金刚石衬底作为种晶，通过剥离的方法将外延生长的单晶金刚石层从种晶上分离，从而得到工业和研究上使用的商业化衬底。

如上所述，在由化学气相沉积技术合成的单晶金刚石晶体上，切割我们所需要的金刚石衬底，通常使用的方法是激光切割，金刚石锯切割等。使用这些办法切割时，切割区域的损伤厚度在数十到数百微米左右，这样的厚度已经与半导体衬底厚度相当，大大降低了种晶的利用效率。因此有必要寻找新的切割办法，尽量降低切割过程中造成的损失。

Fairchild 和 Mokuno 等团队已经报道了使用高能碳离子或者氦离子注入到金刚石衬底中，在衬底表层以下一定深度形成非金刚石层，再在高温中退火后，然后使用电化学腐蚀的方法腐蚀掉非金刚石层，使得金刚石表层从原有金刚石衬底上分离[4, 5]。但是，所需能量约为 3MeV 级的高能离子注入机非常昂贵，离子注入时间也很长，这样使用离子注入的方法分离金刚石在工业应用和科学研究上受到了限制。

参考文献

[1] “High optical quality multicarat single crystal diamond produced by chemical vapor deposition” Yu-fei Meng*, Chih-shiue Yan, Szczesny Krasnicki Phys.Status Solidi A 209, No.1, 101–104(2012)

[2] “Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate

Homoepitaxial growth by microwave plasma CVD” Y. Mokuno *, A. Chayahara, Y. Soda, Y. Horino, N. Fujimori. Diamond & Related Materials 14 (2005) 1743–1746

[3] “A 2-in. mosaic wafer made of a single-crystal diamond” H. Yamada, A.

5 Chayahara, Y. Mokuno, Y. Kato, and S. Shikata. Applied Physics Letters 104, 102110 (2014)

[4] “Fabrication of Ultrathin Single-Crystal Diamond Membranes**”

Barbara A. Fairchild,* Paolo Olivero, Sergey Rubanov. Adv. Mater. 2008, 20, 4793–4798.

10 [5]“Synthesis of large single crystal diamond plate by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process” Y. Mokuno, A. Chayahara, H. Yamada. Diamond & Related Materials 17 (2008) 415–418.

发明内容

15 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足，提供一种金刚石层的分离方法，采用该方法不会破坏金刚石表面，与激光切割技术相比，降低了金刚石切割中的损耗；与离子注入分离技术相比，节约了成本、缩短了加工时间。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是， 金刚石层的分离方
20 法，该方法包括以下步骤：

采用激光对待处理的金刚石内部进行二维扫描，破坏扫描处的金刚石结构，在待处理的金刚石表面以下一定深度形成非金刚石层；去除该非金刚石层，以实现对上述金刚石的上下分离。

进一步地，采用电化学腐蚀的方法腐蚀去除该非金刚石层。

进一步地，在去除该非金刚石层之前，对待处理金刚石在 $\geq 800^{\circ}\text{C}$ 真空中退火，使得非金刚石层石墨化。

进一步地，所使用激光的能量密度为：待处理金刚石的击穿阈值
5 $-1.2\text{J}/\text{cm}^2$ 。

进一步地，所述形成的非金刚石层的深度为表层下 $1\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ，厚度为 $100\text{nm} - 10\mu\text{m}$ 。

进一步地，所述非金刚石层的表面积小于或等于金刚石的表面积。

进一步地，所述金刚石为多晶结构或者单晶结构，同时可以为绝缘的天
10 然金刚石或者绝缘的人造金刚石。

进一步地，所述激光为飞秒激光或者宽脉冲激光。

本发明还提供了金刚石层的分离方法的应用，用于剥离金刚石衬底表
层。

本发明还提供了金刚石层的分离方法的另一种应用，用于剥离金刚石衬
15 底上的外延生长金刚石层，具体是：采用激光对待处理的金刚石衬底内部进行二维扫描，破坏扫描处的金刚石结构，在待处理的金刚石衬底表面以下一定深度形成非金刚石层；在金刚石衬底表面外延生长一定厚度的金刚石层；去除该非金刚石层，以实现对上述金刚石的上下分离，得到非金刚石层以上的金刚石衬底和外延生长金刚石层、以及非金刚石层以下的金刚石衬底。

20 本发明一种用于剥离金刚石的方法，具有如下优点：1. 短时间内可以在超过 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 以上的金刚石上剥离金刚石薄层（即金刚石衬底表层）或者金刚石衬底上的外延生长金刚石层，进而形成大面积单晶金刚石批量生产的能力。2. 不受金刚石晶体结构的影响。3. 与现有激光切割技术相比，大大降

低金刚石切割中的损耗。与离子注入分离技术相比，节约了成本，缩短了加工时间。4.由于能够方便的剥离金刚石层，工业上实现了可以多次重复使用金刚石或外延层，不会造成浪费。5.所优选的飞秒激光利用的是雪崩电离或者多光子电离等非线性效应，其加工过程不会出现熔化过程，可以进行微米甚至是纳米尺度精细加工。

附图说明

图1是本发明中在金刚石内形成非金刚石所选用的激光系统的示意图；

图2是本发明中电化学腐蚀系统；

图3是本发明实施例所得的金刚石内部的非金刚石层的金相图。

10 其中：1.衰减器；2.分光镜；3.功率计；4.聚焦透镜；5.位移平台；6.电动驱动器；7.控制装置；8.激光器；9.再生放大器；10.反射镜，11.容器，12.电极；13 扫描后金刚石样品；14 电源；15.非金刚石层，16 金刚石。

具体实施方式

15 本发明金刚石层的分离方法，该方法包括以下步骤：采用激光对待处理的金刚石内部进行二维扫描，破坏扫描处的金刚石结构，在待处理的金刚石表面以下一定深度形成非金刚石层；去除该非金刚石层，以实现对上述金刚石的上下分离。其中，可以采用电化学腐蚀的方法腐蚀去除该非金刚石层。在去除该非金刚石层之前，对待处理金刚石在 $\geq 800^{\circ}\text{C}$ 真空中退火，使得非金刚石层石墨化。

20 本发明还提供了金刚石层的分离方法的应用，用于剥离金刚石衬底表层。还可用于剥离金刚石衬底上的外延生长金刚石层，具体是：采用激光对待处理的金刚石衬底内部进行二维扫描，破坏扫描处的金刚石结构，在待处理的金刚石衬底表面以下一定深度形成非金刚石层；采用化学气相沉积法等

方法在金刚石衬底表面外延生长一定厚度的金刚石层；去除该非金刚石层，以实现对上述金刚石的上下分离，得到非金刚石层以上的金刚石衬底和外延生长金刚石层、以及非金刚石层以下的金刚石衬底。上述两种应用只是增加了外延生产金刚石层的步骤，其余步骤均相同，同时，本发明同样适用其他工业中需要剥离金刚石层时的应用。

本方明金刚石层的分离方法中：

1.金刚石的选择

金刚石可以是绝缘的天然金刚石，也可以是绝缘的人造金刚石，可以是单晶金刚石也可以是多晶金刚石。在单晶金刚石中，有不同的晶面（100）（111），在晶面处还可以存在倾斜角，本发明都可以适用。

2.非金刚石层的形成

利用激光二维扫描金刚石，通过多光子吸收过程形成大量自由电子，在强光场的条件下，发生光击穿，使得金刚石中 sp^3 键向 sp^2 键转变。

如图 1 所示为一种在金刚石内形成非金刚石所选用的激光系统，包括激光器 8、再生放大器 9、衰减器 1 和聚焦透镜 4，所述激光器 8 用于发射激光，所述激光光路上依次设置有再生放大器 9、反射镜 10 和衰减器 1，所述衰减器 1 的出射光侧设置有分光镜 2，所述出射光照射在分光镜 2 上分为两路，其中一路激光透射进入功率计 3，另一路激光反射进入聚焦透镜 4，聚焦透镜 4 的出光侧设置有用用于放置待处理金刚石的位移平台 5，该路激光经聚焦透镜 4 聚焦于待处理金刚石内部，位移平台 5 还与电动驱动器 6 相连接；激光器 8 还与控制装置 7 相连接。需要说明的是，本发明中并不局限于某一种激光系统，也可以选用其他满足条件的激光系统。

具体如下：掺钛蓝宝石（Ti:sapphire，以下简称钛宝石）激光器产生的

激光在再生放大器放大作用下，单脉冲能量达 3.7mJ，脉冲宽度 50fs，通过选择衰减片，使激光能量达到金刚石的击穿阈值或者以上（天然金刚石光击穿阈值：0.4J/cm²，CVD 金刚石光击穿阈值：0.3J/cm²），再通过聚焦透镜 4 和高精度三维位移平台 5 将激光聚焦到金刚石表面以下一定深度内，并进行 5 二维扫描。

在此过程中，选择合适的激光脉冲能量扫描金刚石是关键，能量低于阈值，激光不足以导致光击穿，能量太高，则会损伤金刚石表面。一般选择激光能量密度从阈值到 1.2J/cm² 范围内。

激光聚焦深度由聚焦透镜 4 和位移平台 5 决定，为了实现工业中金刚石 10 多次的重复使用，聚焦深度选取在金刚石表层以下 1μm-10μm 范围。非金刚石层的厚度由能量密度和扫描速度共同决定，非金刚石层的厚度在扫描速度一定时与能量密度成正比；在能量密度一定时与扫描速度成反比。扫描速度根据实验需要，可以选择在 10μm/s -100μm/s。非金刚石层的厚度越薄，对待处理的金钢石的损耗越小，但是由于工艺条件的限制，非金刚石层的厚度可 15 以控制在 100nm-10μm 范围。

在对金刚石聚焦并进行二维扫描后，金刚石中的焦平面处金刚石结构由于光击穿而被破坏，形成非金刚石结构，这样可以利用电化学腐蚀等方法去除金刚石中的非金刚石层。

在激光加工金刚石形成非金刚石层后，将待处理金刚石整体在≥800℃真 20 空中退火后，使得非金刚石层石墨化，从而加快电化学腐蚀速率。

3. 外延生长

当金刚石被激光扫描加工后，在该金刚石上用微波等离子体化学气相沉积技术（MPCVD）外延生长单晶金刚石膜。这里虽然提到微波等离子体外

延生长技术，但是这里并不局限于该技术，比如利用热丝 CVD、直流 CVD 等。作为特例，利用微波等离子体 CVD 来外延生长，在特定的生长条件下，可以外延生长高质量高纯度金刚石单晶薄膜。作为生长气体，可以使用例如氢气和甲烷的混合气体。更进一步来讲，加入适量的氮气，可以大幅度提高生长速率，而且也可以抑制异常成核和异常生长，特别是在单晶金刚石的情况下，可以在短时间内使得单晶生长达到所需的厚度。气体的比例一般为： CH_4/H_2 为 1%-20%； N_2/CH_4 为 0-3%。

这里说明上面提到的特定生长条件，使用的微波等离子体 CVD 的频率，一般情况下为 2.45GHz 或者 915MHz 等，对于功率，这里不作特殊的限定，一般情况下为 0.5 KW -30KW。在此情况下，根据 CVD 的结构调整功率，使得温度达到 900℃-1250℃。维持金刚石在此温度下，可以促进激光加工的非金刚石层石墨化。

4. 电化学腐蚀非金刚石层

按照上述方法，金刚石衬底在激光作用后，将在表面以下一定深度下形成非金刚石层。将该衬底放入盛有电解液的容器中进行电化学腐蚀。具体过程如下：

如图 2 所示，电化学腐蚀系统中包括交流或直流电源 14，石墨或者铂金电极 12、容器 11 及电解液，扫描后金刚石样品 13 竖直放置于电极中间，加入的电解液为高电阻（ $\sim 18\Omega\cdot\text{cm}$ ）溶液，加入量要淹没金刚石样 13。电极 12 上所加电压由电源 14 控制，一般要使得两电极间的电场达到一定值。电场越大，腐蚀速率越快。但是电压太高，可能会导致电极间放电，容易对金刚石表面造成损伤。在电化学腐蚀的过程中，随着时间的推移，电解液吸收空气中的 CO_2 ，使得电解液电阻下降，通过电解液的电流上升，溶液中气泡

增多，气泡会包裹样品，从而无法达到腐蚀的作用。与此同时增大的电流会产生很大热量，使得电解液被加热至沸腾。所以在腐蚀过程中要及时更换电解液，使得电流维持在 0~1A 范围内。

实验举例：

- 5 本实施例中，具体选用一尺寸为 $3 \times 3 \times 0.3 \text{mm}^3$ 商业化单面抛光单晶金刚石衬底，首先将其进行酸煮处理，清理抛光面。然后对金刚石衬底用酒精、丙酮、去离子水超声清洗。然后，使用飞秒激光加工系统将激光聚焦在金刚石表面下一定深度内，并进行二维扫描。焦点处激光光斑直径约 $8 \mu\text{m}$ ，焦点在表面下 $10 \mu\text{m}$ 处，样品表面处激光平均功率约 9mW ，扫描速度 $40 \mu\text{m/s}$ ，扫描间距为 $7 \mu\text{m}$ 。扫描后金刚石的颜色由浅黄变成黑色，用电子扫描显微镜对其截面进行观察，在焦平面处发现了明显的界面层，如图 3，这说明了在金刚石 16 中发生了光击穿，形成了非金刚石层 15。

- 15 经过飞秒激光加工后的金刚石放入微波等离子体 CVD 腔中进行外延生长。生长前，在氢等离子体氛围中，将衬底表面温度调整到 1000°C 进行五分钟退火，一方面清洁金刚石衬底表面，另一方面促使非金刚石层的石墨化，然后进行外延生长。微波功率在 5kW 左右，腔体压强设定为 150torr ，氢气流量为 500sccm ，甲烷为 50sccm ，为了加快生长速度，在生长中人为的加入一定量的氮气，这里加入量为 1.0sccm ，生长温度控制在 1200°C 左右。生长 12h 后，外延生长厚度达到 0.58mm 。

- 20 然后，将外延生长后的金刚石样品放入电化学腐蚀系统中。使用铂金作为电极，样品与铂金电极垂直，电极的间距在 1cm 左右。用去离子水作为电解液，加入的量要淹没金刚石样品。在电极上接上 1000V 的交流电源，进行腐蚀。在腐蚀中要定时更换去离子水。在腐蚀 5h 后，样品中黑色退去，

外延金刚石层与金刚石衬底分离。

权 利 要 求 书

1. 金刚石层的分离方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

采用激光对待处理的金刚石内部进行二维扫描，破坏扫描处的金刚石结构，在待处理的金刚石表面以下一定深度形成非金刚石层；

5 去除该非金刚石层，以实现对上述金刚石的上下分离。

2.按照权利要求1所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，采用电化学腐蚀的方法腐蚀去除该非金刚石层。

3.按照权利要求2所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，在去除该非金刚石层之前，对待处理金刚石在 $\geq 800^{\circ}\text{C}$ 真空中退火，使得非金刚石层石
10 墨化。

4.按照权利要求1或2或3所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，所使用激光的能量密度为：待处理金刚石的击穿阈值 $\sim 1.2\text{J}/\text{cm}^2$ 。

5.按照权利要求1或2或3所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，所述形成的非金刚石层的深度为表层下 $1\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ，厚度为 $100\text{nm} - 10\mu\text{m}$ 。

15 6.按照权利要求1或2或3所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，所述非金刚石层的表面积小于或等于金刚石的表面积。

7. 按照权利要求1或2或3所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，所述金刚石为多晶结构或者单晶结构，同时可以为绝缘的天然金刚石或者绝缘的人造金刚石。

20 8. 按照权利要求1或2或3所述的金刚石层的分离方法，其特征在于，所述激光为飞秒激光或者宽脉冲激光。

9. 如权利要求1至8任一所述的金刚石层的分离方法的应用，其特征在于，用于剥离金刚石衬底表层。

10.如权利要求 1 至 8 任一所述的金刚石层的分离方法的应用,其特征在于,用于剥离金刚石衬底上的外延生长金刚石层,具体是:

采用激光对待处理的金刚石衬底内部进行二维扫描,破坏扫描处的金刚石结构,在待处理的金刚石衬底表面以下一定深度形成非金刚石层;

5 在金刚石衬底表面外延生长一定厚度的金刚石层;

去除该非金刚石层,以实现对上述金刚石的上下分离,得到非金刚石层以上的金刚石衬底和外延生长金刚石层、以及非金刚石层以下的金刚石衬底。

说明书附图

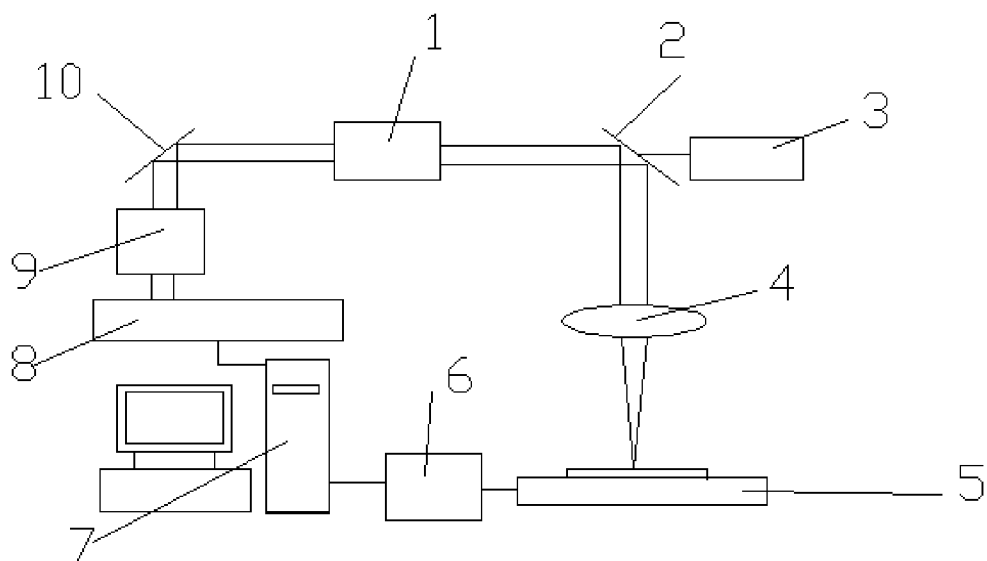


图 1

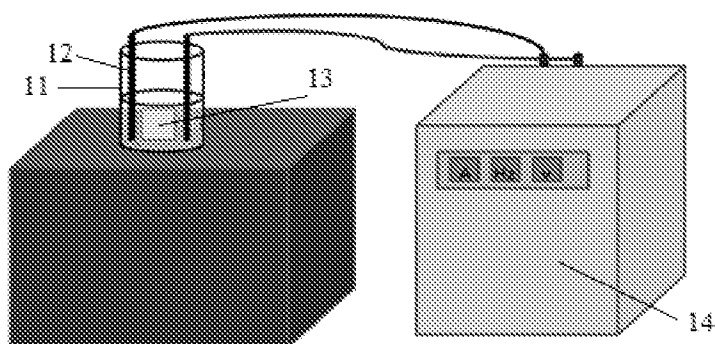


图 2

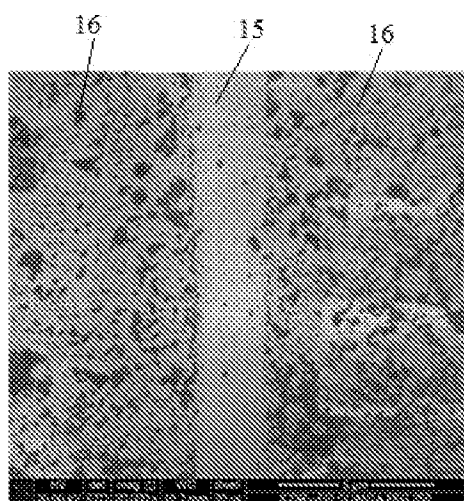


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/077120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 33/04 (2006.01) i; C30B 29/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; PAJ; CNKI; CPRS; CNTXT, diamond, electrochemistry, galvanic chemistry, annealing, graphite, graphitization, graphitizing, greying, graphitize, separate, carve, W up, partition, layer, membrane, pellicle, laser

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007112637 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 10 May 2007 (10.05.2007) claim 1, description, paragraphs [0013], [0014], and figure 1	1, 2, 4-10
Y	JP 2007112637 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 10 April 2007 (10.04.2007) claim 1, description, paragraphs [0013], [0014], and figure 1	3
Y	Y. Mokuno et al. "Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process." Diamond & Related Materials. no.17, 12 January 2008 (12.01.2008) pages 415-418	3
X	CN 102947493 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 27 February 2013 (27.02.2013) claims 1-8	1, 6, 8
A	CN 103703552 A (MIRONOV A V et al.) 02 April 2014 (02.04.2014) the whole document	1-9
A	JP 5142282 B2 (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 13 February 2013 (13.02.2013) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 August 2015	Date of mailing of the international search report 09 September 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Bei Telephone No. (86-10) 62084557

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/077120

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007112637 A	10 May 2007	JP 4742800 B2	10 August 2011
CN 102947493 A	27 February 2013	EP 2521806 A1	14 November 2012
		TW 201207927 A	16 February 2012
		US 2013089969 A1	11 April 2013
		DE 102010030358 B4	22 May 2014
		WO 2011160977 A1	29 December 2011
		DE 102010030358 A1	22 December 2011
		US 8796114 B2	05 August 2014
CN 103703552 A	02 April 2014	EP 2732461 A1	21 May 2014
		US 2014206178 A1	24 July 2014
		JP 2014527709 A	16 October 2014
		RU 2469433 C1	10 December 2012
		WO 2013009222 A1	17 January 2013
JP 5142282 B2	13 February 2013	JP 2010064909 A	25 March 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/077120

A. 主题的分类

C30B 33/04(2006.01)i; C30B 29/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C30B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPDOC;PAJ;CNKI;CPRS;CNXT: 金刚石, 晶体, 扫描, 击穿, 激光, 分离, 剥离, 分开, 层, 退火, 电化学, 腐蚀, 刻蚀, 石墨, 阂, diamond, electrochemistry, galvano chemistry, anneal???, graphite, graphitization, graphitizing, greying, graphitize, grpahitizing, separat+, carve??? W up, partition, layer?, membrane?, pellicle?, laser

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JP 2007112637 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 2007年 5月 10日 (2007 - 05 - 10) 权利要求1, 说明书第[0013]-段[0014], 说明书附图1	1、2、4-10
Y	JP 2007112637 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 2007年 5月 10日 (2007 - 05 - 10) 权利要求1, 说明书第[0013]-段[0014], 说明书附图1	3
Y	Y. Mokuno et al. "Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process." Diamond & Related Materials., 第/卷, 第17期, 2008年 1月 12日 (2008 - 01 - 12), 第415 - 418页	3
X	CN 102947493 A (欧司朗光电半导体有限公司) 2013年 2月 27日 (2013 - 02 - 27) 权利要求1-8	1、6、8
A	CN 103703552 A (尤里 杰奥尔杰维奇 施赖特尔等) 2014年 4月 2日 (2014 - 04 - 02) 全文	1-9

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 8月 10日

国际检索报告邮寄日期

2015年 9月 9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

孙蓓

电话号码 (86-10)62084557

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 5142282 B2 (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/077120

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
JP	2007112637	A	2007年 5月 10日	JP	4742800	B2	2011年 8月 10日
CN	102947493	A	2013年 2月 27日	EP	2521806	A1	2012年 11月 14日
				TW	201207927	A	2012年 2月 16日
				US	2013089969	A1	2013年 4月 11日
				DE	102010030358	B4	2014年 5月 22日
				WO	2011160977	A1	2011年 12月 29日
				DE	102010030358	A1	2011年 12月 22日
				US	8796114	B2	2014年 8月 5日
CN	103703552	A	2014年 4月 2日	EP	2732461	A1	2014年 5月 21日
				US	2014206178	A1	2014年 7月 24日
				JP	2014527709	A	2014年 10月 16日
				RU	2469433	C1	2012年 12月 10日
				WO	2013009222	A1	2013年 1月 17日
JP	5142282	B2	2013年 2月 13日	JP	2010064909	A	2010年 3月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)