



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101657253 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200880012106. 6

(22) 申请日 2008. 03. 07

(30) 优先权数据

0704516. 4 2007. 03. 08 GB

60/894, 920 2007. 03. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2008/050851 2008. 03. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/107860 EN 2008. 09. 12

(73) 专利权人 六号元素有限公司

地址 英国马恩岛

(72) 发明人 C · N · 多德格 R · A · 斯皮茨

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

B01J 3/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1671726 A1, 2006. 06. 21, 说明书第 0022 段, 第 0060 段.

EP 0136408 A1, 1985. 04. 10, 实施例 1.

EP 1671726 A1, 2006. 06. 21, 说明书第 0022 段, 第 0060 段.

CN 88103598 A, 1988. 12. 07, 实施例 1.

JP 第 2932559 号 B2, 1999. 08. 09, 说明书第 2 页实施例.

审查员 丁德宝

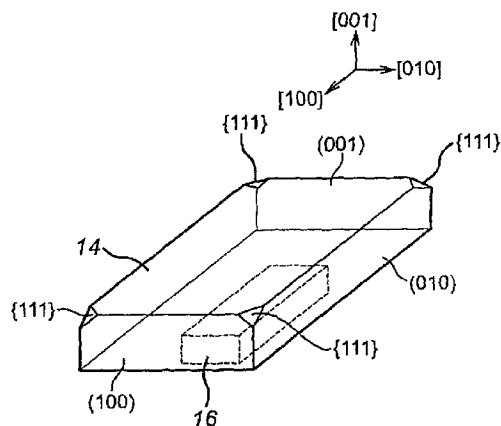
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 7 页

(54) 发明名称

大的单晶金刚石

(57) 摘要

本发明涉及用于合成单晶金刚石的 HPHT 方法, 其中使用具有至少 1.5 的纵横比的单晶金刚石籽晶。具有至少 1.5 的纵横比的单晶金刚石籽晶, 还描述了可通过所述方法获得的合成单晶金刚石。生长表面基本沿着生长表面的平面内的 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向。



1. 合成单晶金刚石的方法,包括:

(a) 选择具有生长表面的单晶金刚石籽晶,该生长表面具有两个正交尺度 a^* 和 b^* ,其中 a^* 是在生长表面的平面内基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长表面的最长尺度,且 b^* 是在与位于生长表面平面内的 a^* 正交的方向上的生长表面的最长尺度,其中由 a^*/b^* 定义的生长表面的纵横比为至少 1.5;

(b) 将籽晶安装在衬底表面之上或之内,使得籽晶的生长表面得到暴露,且籽晶的生长表面基本平行于衬底表面;和

(c) 在高压高温环境下,在使得在籽晶的至少生长表面上产生单晶金刚石的条件下进行晶体生长;

其中,合成的单晶金刚石具有沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的最长尺度 $a^\#$,该最长尺度 $a^\#$ 超过至少 6mm。

2. 权利要求 1 的方法,其中单晶金刚石籽晶的生长表面具有至少 3mm 的尺度 a^* 。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中单晶金刚石籽晶的生长表面具有小于 2mm 的尺度 b^* 。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中单晶金刚石籽晶的生长表面的法线位于 $\langle 100 \rangle$ 方向的 15° 内。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中单晶金刚石籽晶的生长表面的法线位于 $\langle 110 \rangle$ 方向的 15° 内。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 (c) 中,在 1260°C - 1600°C 的温度下,在 5-6GPa 的压力下进行晶体生长。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中选择的金刚石籽晶使得至少 30% 的籽晶生长表面为单一生长扇区。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中单一生长扇区是 $\{100\}$ 生长扇区。

9. 根据权利要求 7 的方法,其中单一生长扇区是 $\{110\}$ 生长扇区。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中选择的金刚石籽晶具有小于 100nm 的表面粗糙度 R_a 。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中选择的金刚石籽晶具有低应变水平,使得在至少 50% 的籽晶生长表面的面积上的双折射小于 5×10^{-3} 。

12. 单晶金刚石籽晶,该籽晶的生长表面具有两个正交尺度 a^* 和 b^* ,其中 a^* 是在生长表面平面内基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长表面的最长尺度,且 b^* 是在与位于生长表面平面内的 a^* 正交的方向上的生长表面的最长尺度,其中由 a^*/b^* 定义的生长表面的纵横比为至少 1.5。

13. 权利要求 12 的单晶金刚石籽晶,其中生长表面具有至少 3mm 的尺度 a^* 。

14. 权利要求 12 或权利要求 13 的单晶金刚石籽晶,其中生长表面具有小于 2mm 的尺度 b^* 。

15. 根据权利要求 12 的单晶金刚石籽晶,其中该金刚石籽晶满足:至少 30% 的籽晶生长表面是单一生长扇区。

16. 根据权利要求 15 的单晶金刚石籽晶,其中单一生长扇区是 $\{100\}$ 生长扇区。

17. 根据权利要求 15 的单晶金刚石籽晶,其中单一晶体生长扇区是 $\{110\}$ 生长扇区。

18. 根据权利要求 12 的单晶金刚石籽晶,其中金刚石籽晶具有小于 100nm 的表面粗糙

度 R_a 。

19. 根据权利要求 12 的单晶金刚石籽晶, 其中选择的金刚石籽晶具有低应变水平, 使得在至少 50% 的籽晶生长表面的面积上的双折射小于 5×10^{-3} 。

20. 权利要求 12-19 中任一项限定的单晶金刚石籽晶在高压高温方法中合成单晶金刚石的用途。

21. 合成单晶金刚石材料, 其在任何表面 $S^\#$ 上具有至少 1.5 的合成状态的纵横比, 其中合成状态金刚石材料的纵横比定义为 $A^\# / B^\#$, 其中 $A^\#$ 和 $B^\#$ 在单晶金刚石材料中限定了基本平行于 $\{100\}$ 平面或 $\{110\}$ 平面的名义表面 $S^\#$, 该名义表面基本平行于合成状态的单晶金刚石材料的籽晶面, 且 $A^\#$ 是合成状态单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内的最长尺度, 且 $B^\#$ 是合成状态单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内与 $A^\#$ 正交的最长尺度, 且其中名义表面 $S^\#$ 可为真实外表面或概念上的内表面; 且

基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向且基本平行于表面 $S^\#$ 的合成状态单晶金刚石材料的最长尺度 $a^\#$ 为至少 6mm。

22. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石, 其是高压高温单晶金刚石材料。

23. 根据权利要求 21 或 22 的合成单晶金刚石材料, 其中 $a^\#$ 位于名义表面 $S^\#$ 上, 使得 $A^\#$ 为 $a^\#$, 且 $B^\#$ 为单晶金刚石材料的与 $a^\#$ 正交的最长尺度。

24. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石材料, 其中合成状态单晶金刚石包含至少 50 体积% 的单一生长扇区。

25. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石材料, 其中表面 $S^\#$ 在至少一点处接触单晶金刚石材料的合成状态的外表面, 所述外表面基本平行于籽晶面。

26. 根据权利要求 25 的合成单晶金刚石材料, 其中最长尺度 $a^\#$ 为至少 6mm, 且在表面 $S^\#$ 上该最长尺度的至少 3mm 位于单一生长扇区内。

27. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石材料, 其中主面边缘的最长尺度为至少 6mm, 且该最长边缘包含至少 3mm 的单一生长扇区。

28. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石材料, 其中沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的最长尺度超过至少 5mm, 所述方向完全位于单一生长扇区内。

29. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石材料, 其包含浓度为至少 5ppm 的单一替位型氮。

30. 根据权利要求 21 的合成单晶金刚石材料, 其中晶体的至少 50% 的表面面积包含 $\{100\}$ 型平面。

31. 根据权利要求 24 的合成单晶金刚石材料, 其中单一生长扇区是 $\{100\}$ 生长扇区。

32. 根据权利要求 24 的单晶金刚石材料, 其中单一生长扇区是 $\{110\}$ 生长扇区。

33. 根据权利要求 21 的单晶金刚石材料, 其是 Ib 型金刚石。

34. 用于制备单晶金刚石产品的方法, 包含: 在平行于最长尺度的方向切割如权利要求 21-33 中任一项所述的合成单晶金刚石材料, 从而制备含有至少 50% 的合成状态的合成单晶金刚石材料的单晶金刚石产品。

35. 单晶金刚石产品, 其是从如权利要求 21-33 中任一项所述的合成单晶金刚石材料切得, 其中所述合成单晶金刚石材料具有最大双折射 Δn , 使得在大于 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上

测得的 $\Delta n < 1 \times 10^{-4}$ 。

36. 根据权利要求 35 的单晶金刚石产品,其中该产品的至少 60%为单一生长扇区。
37. 根据权利要求 36 的单晶金刚石产品,其中单一生长扇区是 {100}。
38. 根据权利要求 36 的单晶金刚石产品,其中单一生长扇区是 {110}。
39. 根据权利要求 21-33 中任一项所述的单晶金刚石材料在机加工应用中的用途。
40. 根据权利要求 21-33 中任一项所述的单晶金刚石材料的用途,其作为通过化学气相沉积法合成同质外延金刚石的衬底。
41. 切割工具,其包含根据权利要求 21-33 中任一项所述的单晶金刚石材料。

大的单晶金刚石

技术领域

[0001] 本发明涉及制备金刚石材料的方法。特别地,本发明涉及大的单晶金刚石和使用高压高温 (HPHT) 方法制备其的方法。

背景技术

[0002] 在本领域中通过温度梯度 HPHT 方法合成金刚石是公知的。

[0003] 金刚石合成的常规方法可以制备高达几克拉 (最大侧向尺度约 6mm) 的单晶金刚石,尽管在 R. C. Burns 等人的 Diamond and Related Materials, 8(1999), 1433-1437 中报道了一些特别大的钻石 (stone), 但因制备中的增加的复杂性而通常不可用。

[0004] 对于从合成宝石级钻石到同质外延生长用衬底的一系列产品,使可用于成品的每种晶体的总体积分数最大化成为在金刚石合成中的重要难题。此外,对于很多这些产品而言,存在如下尺寸要求:使得对于高于特定尺寸阈值的晶体,有利于实现立方或八面体形状。

[0005] 此外,在一些应用中,使成品中的金刚石材料具有均匀光学性质是重要的。已公知,金刚石的光学性质 (例如光学吸收) 可受其氮含量的强烈影响,而该氮含量又对生长晶体中的生长扇区 (sector) 敏感。例如,在 {111} 生长扇区中的单一替位型氮的溶解度可能是 {110} 生长扇区中的 100 倍。因此,对于一些用途包括一些机械用途,通过由一个或主要由一个生长扇区构成的材料提供改善的性能。

[0006] 可通过改变生长温度在一定程度上控制 HPHT 合成的金刚石晶体的形态。但是,仅使用温度控制形态可制备的极度立方或极度八面体晶体的程度是有限的。

[0007] 在通过重构法或温度梯度法生长大的金刚石晶体中,保持籽晶处在温度梯度的较低端是重要的。因此,通常将籽晶 (金刚石晶体由该籽晶生长) 保持在陶瓷承载器中。承载器的存在意味着晶体通常仅可生长成全部立体角的一半,例如在等轴籽晶周围生长成接近半球体积。在生长后,籽晶保持暴露于合成状态的大晶体的籽晶面上。此外,生长中的晶体典型具有“立方”形状。

[0008] 典型地,具有“立方”形状的晶体在三个相互垂直的方向按近似相同的线性生长速率从籽晶生长,使得从垂直于籽晶面观看时端部晶体是近似等轴的刻面晶体。晶体典型受到 {100}、{110}、{111}、{113}、{115} 型主要刻面和其它次要刻面的约束。如果 {100} 或者 {100} 和 {110} 刻面是主要的,则在本领域中将该晶体描述为“立方”的;如果 {111} 刻面是主要的,则在本领域中将该晶体描述为“八面体”的;如果 {100}、{110} 和 {111} 刻面均存在且都不是主要的,则在本领域中将该晶体描述为“十四面体”的。在生长过程期间形成的刻面取决于合成容器中的精确条件。

[0009] 对于各种用途包括机加工丙烯酸类、望远镜的反射镜、树脂模具以及最近的机加工 LCD 面板显示单元而言,存在着对具有 6mm 以上边缘长度的合成金刚石片的持续需求。此外,成形刀具用于各种用途,从切割贵金属到光学产品。在供应市场中,主要问题是可获得性的限制及品质。通常,仅需要单一长边缘,且很多这些产品具有大的纵横比,且从近等轴

片的切割是低效的。

[0010] 为了制备合适尺寸的材料,需要长的合成周期时间,提高了设备控制失效和生长变动的风险。此外,相对于合成较小的钻石,必须显著减少籽晶的数目以便提供足够的生长空间。这种结果的结合效应导致了相对密集的使用工业合成能力和显著降低的市场可获得性。

[0011] 生长大的金刚石的第二个问题是在形状、尺寸改变和夹杂物的吸留方面控制晶体品质:通常钻石越大,一种或多种这些品质问题发生的可能性越大。

[0012] 研究关注于缓解这些问题上。已进行研究的一种方法是在 HPHT 工艺中使用大的籽晶。然而,遇到了两个问题。第一个问题是当使用大籽晶时,发生复成核,且仅获得了一簇晶体而非具有良好品质的单晶。其次,因为在用于 HPHT 工艺的催化剂中存在金属原子,所以在制备的材料中观察到了金属夹杂物。当使用大籽晶时,发现一旦晶体生长到大于约 2 克拉的尺寸(产生约 4mm 的边缘长度),夹杂物的纳入得到加速使得难以获得具有所需品质的单晶金刚石。

[0013] 在 US 4,836,881 中,发明人试图处理这些问题。报道了这样的方法,其中从具有大于 3mm 直径的大籽晶合成了金刚石。所指直径典型与圆形、圆柱形或球形的物体有关。然而这样的形状对于金刚石籽晶是不太可能的,因此必须假定该术语用于意指籽晶是平面的事实,所述籽晶具有受到一些侧刻面约束的两个主表面以形成接近圆形的棱柱。一个例子可以是具有两个 (001) 主表面的籽晶,其受到四个 {100} 型平面和四个 {110} 型平面约束,侧平面具有大致相等的尺寸,且当沿 [001] 方向观察时籽晶为“等轴”的。籽晶侧向尺度的纵横比将接近 1。

[0014] US 4,836,881 教导,为了避免过多夹杂物形成,必须通过如下方式来仔细控制单晶金刚石的生长:在工艺的早期阶段具有刚好高于籽晶的溶解层,导致刻蚀和随后从籽晶表面除去损伤,以及通过调节溶剂条段(slug)的几何形状和尺度来控制朝向表面的碳流。

[0015] 因此,尽管 4,836,881 解决了使用大籽晶时遇到的一些问题,但提出的方法是复杂且昂贵的。

[0016] 在这方面,存在着对简单方法的需求,通过该简单方法能够制备具有大尺度的高品质单晶金刚石材料,且该方法不会遭受高夹杂物含量的问题。

发明内容

[0017] 本发明提供了合成单晶金刚石的方法,该方法包括:

[0018] (a) 选择具有生长表面的单晶金刚石籽晶,该生长表面具有两个正交尺度 a^* 和 b^* ,其中在生长表面的平面内, a^* 是基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长表面的最长尺度,且 b^* 是在与位于生长表面平面内 a^* 正交的方向上的生长表面的最长尺度,其中由 a^*/b^* 定义的生长表面的纵横比至少为 1 : 5;

[0019] (b) 将籽晶安装在衬底表面之上或之内,使得籽晶的生长表面得到暴露,且籽晶的生长表面基本平行于衬底表面;和

[0020] (c) 在高压高温环境下,在使得在籽晶的至少生长表面上产生单晶金刚石的条件下进行晶体生长;

[0021] 其中,合成的单晶金刚石具有沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的最长尺度 $a^\#$,其超过至少

6mm。

[0022] 本发明人惊讶地发现,通过使边缘长度最大化同时使单晶金刚石籽晶的生长表面的表面积最小化,能够克服现有技术中的问题,具体通过提供其中可以制备具有减少的金属夹杂物含量的大单晶金刚石的简单方法。

[0023] 当使用本发明的方法时观察到的另外优势是,对于单晶生长的给定时期,获得了比通过使用现有技术中公开的方法获得产品具有更大尺度的合成单晶金刚石。

[0024] 有利地,通过使用具有纵横比 a^*/b^* 至少为 1.5 的生长表面的籽晶,能够获得具有显示出高纵横比的合成状态形态的单晶金刚石材料。合成状态金刚石晶体的纵横比定义为 $A^\# / B^\#$, 其中 $A^\#$ 和 $B^\#$ 在金刚石中限定了平行于 $\{100\}$ 面或 $\{110\}$ 面的名义表面 (notional surface) $S^\#$, 该名义表面 $S^\#$ 基本平行于合成状态的单晶金刚石材料的籽晶面, 且 $A^\#$ 是合成状态单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内的最长尺度, 且 $B^\#$ 是合成状态单晶金刚石在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内与 $A^\#$ 正交的最长尺度, 其中最大尺度 $a^\#$ 典型大于先前可能的值。名义表面 $S^\#$ 可以为真实外表面或概念上的内表面, 而概念上的内表面可任选地通过后续加工制备成真实表面。

[0025] 在这方面,本发明在另一方面提供了具有至少约 1.5 的合成状态纵横比 $A^\# / B^\#$ 的单晶金刚石材料,其中基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向且平行于表面 $S^\#$ 的合成状态单晶金刚石材料的最长尺度 $a^\#$ 至少约 6mm, 且优选地,单晶金刚石包含至少约 50 体积%的单一生长扇区。

[0026] 本文中术语“合成状态的金刚石晶体材料的籽晶面”用于意指在生长期间与籽晶接触的合成状态的单晶金刚石材料的面。

[0027] 本发明的另外优点是,其提供了具有至少约 1.5 的合成状态纵横比的单晶金刚石材料,其中当表面 $S^\#$ 是单晶金刚石材料的合成状态的外表面且 $A^\#$ 位于该名义表面 $S^\#$ 上使得 $A^\#$ 是 $a^\#$ 时,最长尺度 $a^\#$ 至少约 6mm, 且在表面 $S^\#$ 上的该最长尺度的至少约 3mm, 优选约 4mm, 优选约 4.5mm 位于单一生长扇区内。表面 $S^\#$ 的最长尺度 $a^\#$ 的至少约 50%, 优选约 60%, 优选约 70%, 优选约 75% 构成单一生长扇区。

[0028] 因为单晶金刚石材料具有高纵横比,在生长进行后所需的处理量得到最小化,因为单晶金刚石具有已适合于大量不同用途的形状和尺度。因此减少了消耗时间的切割步骤,该步骤可导致浪费大量的金刚石材料。

[0029] 此外,令人惊讶地发现,当使用具有至少约 1.5 的纵横比的籽晶时,制备的单晶金刚石具有较低的夹杂物含量。在单晶金刚石有待用于其中提供切割刃且金属夹杂物的暴露可导致被切割的工件的表面光洁度劣化的用途时,这是特别有利的。

[0030] 本发明方法的又一优势在于,其使得能够获得单晶产品,该产品主要包含单一生长扇区,特别是沿着单一切割刃。这是有利的,因为它改善了缺陷的空间均匀性同时降低了 $\{111\}$ 生长扇区的存在,该生长扇区又降低了存在于制备的单晶金刚石中的扩展缺陷的数量。

[0031] 合成状态的钻石的形态可通过其“晶体形态指数”或“CMI”描述。这是在本领域中已使用若干年的标度。基本上,CMI 是在由匹配 $\{111\}$ 面所得图案中可见的在每个立方棱角处的部分缩减,其范围为 0-8。完美立方体 (包含 6 个 $\{100\}$ 刻面) 具有为 0 的 CMI, 且完美八面体 (包含八个 $\{111\}$ 刻面) 具有为 8 的 CMI。完美的十四面体 (包含 6 个 $\{100\}$

刻面和 8 个 {111} 刻面) 具有为 4 的 CMI。受 {100} 和 {111} 型面的混合约束的晶体具有大于 0 但小于 8 的 CMI 值。

[0032] 在本申请人的共同待审申请 ZA2006/05663 中也描述了 CMI 的来历 (derivation)。

[0033] 申请人已实验性地证明, 较大的籽晶引起合成金刚石的 CMI 处于较窄带内。优选地, 合成状态的金刚石晶体具有小于约 3 的 CMI, 优选小于约 2 的 CMI, 优选小于约 1 的 CMI, 优选小于约 0.5 的 CMI。

[0034] 另一方面, 本发明提供了具有纵横比至少约 1.5 的生长表面的单晶金刚石籽晶。

[0035] 在本发明方法中的第一步是选择具有纵横比至少约 1.5 的生长表面的单晶金刚石籽晶。

[0036] 本文所使用的术语“最长尺度”意指最大或最长的尺度, 满足给定的任何附加条件例如晶向。

[0037] 有利地, 发现金属夹杂物的含量得到降低, 其中本发明的单晶金刚石籽晶的生长表面具有小于约 2mm 的尺度 b^* , 优选小于约 1.5mm, 优选小于约 1mm, 更优选小于约 0.5mm。不希望受任何特定理论约束, 认为这是降低复成核发生可能性的结果。

[0038] 该籽晶是单晶金刚石, 优选是合成单晶金刚石。合成单晶金刚石籽晶可以是高压高温 (HPHT) 金刚石或化学气相沉积 (CVD) 金刚石, 但优选 HPHT 金刚石。当使用 HPHT 金刚石时, 可为 Ib 型或 IIa 型或 IIb 型合成金刚石, 但优选为 Ib 型合成金刚石。

[0039] 在说明书全文中使用术语“生长表面”来描述本发明方法中的如下籽晶表面: 在该表面上将产生生长, 因而在该表面会生长新材料。典型地, 籽晶的生长表面将大致平行于通常用以放置衬底的衬底表面, 且该生长表面是呈现于 HPHT 工艺中的溶剂催化剂和碳生长物类的表面。在衬底表面上方, 生长将从籽晶的生长表面在所有方向进行, 尽管在特定方向的生长速率将依赖于生长的生长扇区和生长条件。有利地, 生长表面将是籽晶的主面, 然而这不是本发明的要求。

[0040] 尽管不限制籽晶生长表面的特征, 但优选地选择具有接近 {100} 面的生长表面的单晶金刚石籽晶。在希望制备的单晶金刚石材料具有生长状态的 {100} 面时, 这可为优选的, 在制备的单晶金刚石材料有待用作化学气相沉积 (CVD) 生长的衬底时该 <100> 面是特别有利的。在这方面, 优选地, 单晶金刚石籽晶具有法线在 <100> 方向约 15° 内的生长表面。更优选地, 单晶金刚石籽晶具有法线在 <100> 方向约 10° 内的生长表面。更优选地, 单晶金刚石籽晶具有法线在 <100> 方向约 5° 内的生长表面。

[0041] 在该情形中, 优选 (001) 生长表面的边缘接近 <100> 或 <110> 方向。在 (001) 生长表面的边缘接近 <110> 方向时, 有利地, 制备的单晶金刚石材料特别适合于其中需要耐磨切割刀的用途。在此方面, 优选 {100} 生长表面的边缘在 <100> 或 <110> 方向的约 15° 内。优选地, {100} 生长表面的边缘在 <100> 或 <110> 方向的约 10° 内。优选地, {100} 生长表面的边缘在 <100> 或 <110> 方向的约 5° 内。优选地, 单晶金刚石籽晶的侧刻面在垂直于生长表面的约 15° 内。优选地, 单晶金刚石籽晶的侧刻面在垂直于生长表面的约 10° 内。

[0042] 作为替代, 可优选所选择的单晶金刚石籽晶具有接近于 {110} 面的生长表面。在希望要制备的单晶金刚石具有生长状态的 {100} 和 {110} 面时, 这可为优选的。在此方面, 优选单晶金刚石籽晶具有法线在 <110> 方向的约 15° 内的生长表面。更优选地, 单晶金刚

石籽晶具有法线在〈110〉方向的约 10° 内的生长表面。更优选地,单晶金刚石籽晶具有法线在〈110〉方向的约 5° 内的生长表面。生长表面的边缘在〈100〉或〈110〉方向的 15° 内或者是〈100〉和〈110〉方向的混和方向。单晶金刚石籽晶的侧刻面在垂直于生长表面的约 15° 内。

[0043] 优选地,籽晶生长表面的法线在〈100〉方向或〈110〉方向的约 15° 内,更优选在〈100〉方向的约 15° 内。

[0044] 单晶金刚石籽晶的“纵横比”是本发明的一个重要方面。本文所用的术语“纵横比”意指籽晶的生长表面的最长或最大的长度或尺度的比率 a^*/b^* , a^* 在生长表面的平面内基本沿着〈100〉或〈110〉方向,在生长表面的平面内与 b^* 正交或垂直。本文所用的术语“基本沿着”要求该尺度在平行于所提及方向的约 20° 内,优选在约 10° 内,优选在约 5° 内。

[0045] 通过选择具有高纵横比的籽晶,使籽晶生长表面的边缘长度最大化,并使籽晶生长表面的表面积最小化。边缘长度的最大化提供了如下的良好目标:例如适合用作单点金刚石车削 (turning) 工具的合成单晶金刚石。表面积的最小化显著降低或甚至消除了复成核和夹杂物纳入的问题,所述问题是如现有技术报导和上文所述的与使用大的衬底相关的常见问题。当单晶金刚石籽晶的生长表面具有上述特别小的尺度 b^* 时,尤为如此。

[0046] 不限制籽晶的生长面的形状。然而,通常且优选地,籽晶的生长面是具有基本沿着〈100〉或〈110〉的边缘的矩形,在该情形中 b^* 是籽晶的生长面的最短尺度。可以使用具有截角或其它特征的籽晶,这意味着籽晶生长面不是完美矩形。优选不存在截角。为简便,进一步的讨论将集中于矩形籽晶,但这不降低本发明的一般性。

[0047] 对于具有最长边缘长度 d 和纵横比 r 的矩形籽晶,由下式给出生长表面的面积 A :

$$[0048] \quad A = d^2/r$$

[0049] 因而,该面积是具有同样的最长边缘长度的正方形籽晶面积的 $1/r$ 。由于本发明人在实验上发现复成核的可能性与面积相关,因此本发明人所做的实验表明,适当地将面积提高到大于 1 的乘幂 (power),然后使籽晶面积最小化通过在关键的生长早期阶段降低金属溶剂的夹杂和复成核的可能性同时保持产生所需长的边缘长度的能力产生了对合成钻石的品质改善。

[0050] 在另一方面,本发明涉及在用于合成金刚石的高压高温方法中使用具有纵横比至少约 1.5 的单晶金刚石籽晶。

[0051] 单晶金刚石籽晶的生长表面具有的纵横比 a^*/b^* 至少为约 1.5,优选至少约 2,优选至少约 2.5,优选至少约 3,优选至少约 4,优选至少约 5,优选至少约 10。

[0052] 更希望单晶金刚石籽晶的生长表面具有大的最长尺度 a^* ,其中 a^* 是基本沿着〈100〉或〈110〉方向的生长表面的最长尺度。优选地,单晶金刚石籽晶的生长表面具有的尺度 a^* 至少约 3mm,优选至少约 3.5mm,优选至少约 4mm,优选至少约 5mm,优选至少约 6mm,优选至少约 8mm,优选至少约 10mm。

[0053] 如果籽晶的纵横比过大,则施加于籽晶上的非静压应力特别在升至合成温度和压力期间能导致籽晶弯曲和 / 或开裂。可通过增加籽晶深度 (即,与在合成期间旨在成为生长表面的表面垂直的方向上的籽晶尺度) 来部分地缓解该效应。即使如此,仍存在生长表面的纵横比的实际上限。生长表面的纵横比优选小于约 30,优选小于约 20。

[0054] 由于缺陷趋于从籽晶传播到在籽晶上生长的材料,因此优选所选籽晶含有最小数

量的缺陷。更具体地,优选当使用光学显微镜以 $\times 10$ 的总放大倍率观察时,将成为籽晶生长表面的表面因夹杂物而具有的表面缺陷的平均计数小于约 $300/\text{mm}^2$,优选小于约 $100/\text{mm}^2$,优选小于约 $80/\text{mm}^2$,优选小于约 $60/\text{mm}^2$,优选小于约 $30/\text{mm}^2$,优选小于约 $10/\text{mm}^2$,优选小于约 $5/\text{mm}^2$,优选小于约 $2/\text{mm}^2$,优选小于约 $1/\text{mm}^2$,优选为 $0/\text{mm}^2$ 。

[0055] 有利地,对单晶金刚石籽晶进行选择,使得当合成开始时将成为生长表面的籽晶表面的面积的至少约 30%,更优选至少约 50%,更优选至少约 75%,更优选至少约 80%,更优选至少约 85%,更优选至少约 90%,更优选至少约 95% 是单一生长扇区。优选地,单一生长扇区是 $\{100\}$ 生长扇区。这是有利的,因为这意味着在籽晶上生长的单晶金刚石将含有更少的扩展缺陷,这是由于这些缺陷典型地从籽晶中的高应变区域特别是从籽晶中邻接生长扇区边界的区域传播。

[0056] 有利地,所选的单晶金刚石籽晶具有低应变水平。这是有利的,因为它降低了复成核发生的可能性,且因此降低了通过在籽晶上生长所制备的单晶金刚石材料中的金属夹杂物的含量。使用偏光显微镜或类似技术(例如,使用例如能够在大面积上确定晶体的光学延迟的“Metripol”的设备)最容易评价金刚石中的应变。由于完美无应变金刚石是立方的,因此当在—对交叉偏振元件之间的透射中观察时,它为黑色的。非均匀应变的添加导致晶体的立方对称性丧失,且样品变为双折射。双折射水平可量化。记录的双折射水平还与材料中存在的金属夹杂物的数量有关。金属夹杂物的含量越多,记录的双折射越高。因此,低的双折射水平是低夹杂物含量的指示。

[0057] 优选地,籽晶在籽晶生长表面的面积的至少约 50%,更优选籽晶生长表面的面积的至少约 60%,更优选籽晶生长表面的面积至少约 70%,更优选籽晶生长表面的面积的至少约 80% 上具有双折射,该双折射小于约 5×10^{-3} ,更优选小于约 1×10^{-3} ,更优选小于约 5×10^{-4} ,更优选小于约 1×10^{-4} ,其中观察方向垂直于籽晶生长表面。

[0058] 在本发明方法的步骤(a)中选择的单晶金刚石籽晶可以按其生长状态使用。作为替代,在本发明方法中,在使用籽晶之前,可对籽晶进行处理步骤。当包含这样的步骤时,可获得表面品质和籽晶边缘的改善。例如,可以包含一个或多个步骤以降低边缘破碎。

[0059] 优选地,在本发明方法步骤(a)中选择的单晶金刚石籽晶的边缘具有低的边缘破碎。更具体地,优选当使用光学显微镜以 $\times 10$ 的总放大倍率观察时,籽晶生长表面的边缘具有的可见边缘破碎或缺陷的平均计数小于约 $30/\text{mm}$,优选小于约 $10/\text{mm}$,优选小于约 $5/\text{mm}$,优选小于约 $3/\text{mm}$,优选小于约 $2/\text{mm}$,优选小于约 $1/\text{mm}$,优选为 $0/\text{mm}$ 。

[0060] 优选地,当使用光学显微镜以 $\times 10$ 的总放大倍率观察时,在本发明方法的步骤(a)中选择的单晶金刚石籽晶是没有裂纹的。

[0061] 优选地,在本发明方法的步骤(a)中选择的单晶金刚石籽晶不是孪晶的。

[0062] 在本发明方法中,如果在使用之前处理籽晶,则处理步骤可包括以下中的一种或多种:抛光机(scaif)抛光和其它机械处理步骤例如研磨、等离子体处理、反应离子刻蚀、高压-高温退火(在高达 2500°C 温度下)、在高真空(即低于约 10^{-4} 毫巴的压力)条件下高温退火,在保护性、非氧化性气氛(例如氩或含 1% 氢的氩)下高温退火。

[0063] 优选地,本发明的单晶金刚石籽晶具有的表面粗糙度 R_a 小于约 100nm ,优选小于约 80nm ,优选小于约 60nm ,优选小于约 50nm ,优选小于约 30nm ,优选小于约 20nm ,优选小于约 10nm 。如果必要,可通过抛光籽晶获得这样的表面粗糙度。

[0064] 在一个实施方案中,本发明提供了具有如下生长表面的单晶金刚石籽晶,所述生长表面具有两个正交的尺度 a^* 和 b^* ,其中 a^* 是在生长表面平面内基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长表面的最长尺度, b^* 是在生长平面内与 a^* 正交方向上的生长表面的最长尺度,其中由 a^*/b^* 定义的生长表面的纵横比至少为 1.5,优选至少约 2,优选至少约 2.5,优选至少约 3,优选至少约 4,优选至少约 5,优选至少约 10,其中在合成开始时将成为生长表面的籽晶表面的面积的至少约 30%,更优选至少约 50%,更优选至少约 75%,更优选至少约 80%,更优选至少约 85%,更优选至少约 90%,更优选至少约 95%是单一生长扇区,且其中本发明的单晶金刚石籽晶的生长表面具有的尺度 b^* 小于约 2mm,优选小于约 1.5mm,优选小于约 1mm,更优选小于约 0.5mm。

[0065] 在选择籽晶后,本发明的方法可包括清洗籽晶的附加步骤。当包括该步骤时,可将热的氧化性酸混合物例如在超过约 150°C 温度下的浓硫酸和硝酸钾的混合物用于此步骤。

[0066] 本发明的方法在第一步骤 (a) 之后且在步骤 (c) 之前包括第二步骤 (b):将籽晶安装在衬底表面之上或之内,使得籽晶的生长表面得到暴露,且籽晶的生长表面基本平行于衬底表面。

[0067] 在单晶金刚石材料的高压高温 (HPHT) 合成中,衬底通常是将籽晶压入其中的籽晶托 (pad),使得将形成籽晶的生长表面的面大致位于籽晶托表面的平面内。本发明人发现,为了制备具有高结晶品质的 HPHT 生长的金刚石材料,有利的是使用具有如下的生长表面的籽晶:该生长表面具有的晶向使得扩展缺陷(例如位错和堆垛层错)在后续生长中不垂直于生长表面传播。当满足该条件时,在籽晶表面成核或穿过籽晶内的任何扩展缺陷将从后续生长材料的中心区域传播开来,使其相对不含扩展缺陷。优选地,籽晶生长表面的取向在 $\{100\}$ 或 $\{110\}$ 平面的约 15° 内,更优选在 $\{100\}$ 平面的约 15° 内。

[0068] 在此步骤中,可以从在 HPHT 合成中常用于制备衬底的任何材料制备安装籽晶的衬底。例如,可以从陶瓷材料例如硅酸铝、铝氧化物、氧化锆或氧化镁制备衬底。其它合适的材料包括盐。

[0069] 为了改善本发明方法的效率,可优选在衬底上安装多于一个单晶金刚石籽晶,因而使得同时生长多个单晶金刚石。

[0070] 当将多于一个籽晶安装于衬底上时,存在很多种使籽晶在衬底上取向的方法。优选地,将籽晶排列成规则阵列,因为这是较为可再现的。在图 1(a) 至 (f) 显示了可能的籽晶排列的例子。可以将籽晶排列成线性列,其可相对于其它列交错,或相对于其它列不交错,或者放射性排列或者排列成放射性和线性列结合的排列。优选的排列是使用交错行的排列,如图 1(b) 所示。

[0071] 籽晶的间距优选使同一行中两个相邻籽晶之间的距离在相邻籽晶行之间的间距的约 25% 以内。间距的绝对值由籽晶的尺寸和所需的钻石最终尺寸决定。应理解,生长后的钻石不应彼此冲突。生长中的钻石不太接近也是重要的,因为这会影响朝向钻石侧面的碳流,并导致形状以不希望的程度变为不规则。

[0072] 如果初始籽晶具有尺度 $a^* \times b^*$,且与相邻籽晶分离的距离为 d ,且最终钻石具有尺度 $A \times B$ (其中测量 A 和 B 的方向分别为与 a^* 和 b^* 相同的方向),且必须分开至少等于 D 的距离以确保良好的生长,则

[0073] $d \geq D - (A - a^*)$ 且 $d \geq D - (B - b^*)$ 。

[0074] 本发明方法的步骤(c)包括在高压高温(HPHT)环境下在制备单晶金刚石的条件下实施晶体生长。

[0075] 通常在 HPHT 工艺中,安装籽晶的衬底被组装到具有碳源(优选高纯石墨或金刚石)和溶剂-催化剂金属合金的合成容器中。在将金刚石用作碳源时,该金刚石通常为细碎金刚石。使用金刚石作为碳源与几个优点有关。首先,在将石墨用作碳源时,在 HPHT 工艺期间存在显著的体积变化。相比之下,这可通过使用其中在 HPHT 工艺期间没有体积净改变的金金刚石作为碳源而得以避免。其次,在将金刚石用作碳源时,合成单晶金刚石材料的杂质得到降低。

[0076] 本领域技术人员将清楚,籽晶托、碳源和溶剂催化剂的精确布置对于所使用的特定高压-高温装置将是具体的。

[0077] 溶剂-催化剂可以是本领域已知的任何种类,但优选包括锰、钴、铁和镍。还可以使用主要包含钴、镍和铁中两种或更多种的合金。更优选地,溶剂-催化剂是铁-镍合金。优选地,通过本领域技术人员已知的方法制备、纯化且预合金化溶剂-催化剂组分,以便确保具有足够透明度(特别在消除金属夹杂物方面)的金刚石晶体的生长。

[0078] 在制备单晶金刚石的条件下进行步骤(c)的 HPHT 工艺,该单晶金刚石优选在基本平行于籽晶生长表面的平面内具有最长尺度至少为约 6mm 的面。HPHT 方法可为温度驱动或借助于重构(在本领域中也称为“重构法”)。有利地,在约 5-6GPa 的压力下,且在约 1260°C-约 1600°C(但更优选约 1280°C-约 1330°C)的温度下,采用在工艺期间用于稳定压力和温度的合适系统进行 HPHT 工艺。生长时间可从几十个小时延长至几百个小时,取决于所需晶体的尺寸,但典型在约 50-约 200 小时的范围内。

[0079] 本领域技术人员将理解,精确的操作条件取决于要合成的金刚石的类型。例如,尽管上述条件适合于合成 Ib 型金刚石,然而,用于合成 IIa 型和 IIb 型金刚石的工艺窗口在窗口位置和窗口尺寸两方面可能不同。

[0080] 在本发明方法的步骤(c)中完成晶体生长之后,合成的单晶金刚石通常可以简单地从衬底脱离。或者,本发明的方法可任选地在步骤(c)后包括将单晶金刚石从衬底分离的可选步骤。

[0081] 本发明的方法还可以在步骤(c)之后包括除去残余溶剂-催化剂的可选步骤。这可以通过例如在热的王水中溶解或通过本领域已知的任何其它技术实施。

[0082] 本发明还提供了具有至少约 1.5 的合成状态纵横比 $A^{\#}/B^{\#}$ 的合成单晶金刚石材料,其中单晶金刚石材料的最长尺度至少为约 6mm。优选地,单晶金刚石包含至少约 50 体积%的单一生长扇区。

[0083] 优选地,合成的单晶具有基本平行于籽晶生长表面的主面,其主面平面内具有基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的最长尺度,该尺度超过至少约 6mm。

[0084] 在另一方面,本发明提供了具有主面和至少约 1.5 的合成状态纵横比 $A^{\#}/B^{\#}$ 的合成单晶金刚石材料,其中主面的边缘的最长尺度为至少约 6mm 且最长边缘含有至少约 3mm 的单一生长扇区。优选地,最长边缘含有至少约 3mm 的单一生长扇区,优选含有至少约 3.6mm 的单一生长扇区,优选含有至少约 4.2mm 的单一生长扇区,优选含有至少约 4.5mm 的单一生长扇区。优选地,最长边缘含有至少约 50%的单一生长扇区,优选含有至少约 60%的单一生长扇区,优选含有至少约 70%的单一生长扇区,优选含有至少约 75%的单一生长扇区。

优选地,主面基本平行于籽晶生长面。

[0085] 通过 HPHT 方法制备了本发明的合成单晶金刚石材料。作为由 HPHT 方法合成的结果,本发明的单晶金刚石材料典型包含至少约 5ppm,优选至少约 10ppm,优选至少约 20ppm,优选至少约 50ppm,优选至少约 100ppm,优选至少约 250ppm,优选至少约 500ppm 的氮,通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR 光谱) 或通过二次离子质谱 (SIMS) 测得。这意味着该金刚石材料将具有黄颜色。

[0086] 由 HPHT 方法制备的合成金刚石具有可通过荧光 (PL) 光谱鉴定的独特特征。这些特征与单个金属原子从溶剂催化剂金属纳入金刚石晶格有关。在本发明的材料中观察到了这样的独特特征。

[0087] 例如,据文献报道,在 325nm 激发下,在 523.8、544.5、561.7、580.7nm 处观察到认为与 Co 有关的 PL 特征。采用在 632.8nm 的激发,还认为在 657.7、669.2、720.8、722.8、793.2、807.6、863.9、868.8、882.6、884.7、887.4 和 992.3nm 处的其它峰与 Co 有关。

[0088] 使用含镍溶剂催化剂合成的金刚石在 632.8nm 下的激发显示,在 657.7、722.8、793.2、807.6、868.8、882.6 和 884.7nm 处的与镍有关的特征。在 532nm 激发下,在 728、707、751nm 处观察到了其它与镍有关的特征。据认为,在 881nm 处存在归因于处在间隙位置的 Ni^+ 的特征。HPHT 合成金刚石的 FTIR 光谱在 1332cm^{-1} 处可具有归因于 N^+ (离子化的单一替位型氮) 的吸收特征;认为这是通过产生 N^+ 和 Ni^- 的 Ni 和 N 之间的电荷传递形成的。由于这二者之间存在关联,因此在 1332cm^{-1} 处的吸收系数可用于确定 Ni^- 的浓度。在一些现有技术中已报道,局部 Ni 浓度在特定钻石中大于 100ppm。

[0089] 有利地,本发明的单晶金刚石材料具有出人意料的低夹杂物含量。HPHT 工艺总是涉及使用包含金属原子的催化剂,此外,在其中安装籽晶的衬底通常包括金属组分。因此,在单晶金刚石生长期间几乎不可避免的是,在生长中的金刚石中包括入溶剂催化剂的小片,从而产生“夹杂物”。

[0090] 有几种不同类型的夹杂物可存在于 HPHT 合成的金刚石材料中。第一类型存在于籽晶和合成的单晶之间的界面附近。第二和第三类型夹杂物分别为“云状”和“棒状”夹杂物。发现这些通常在合成金刚石的较深处,常常在 {111} 生长扇区内或者沿着或接近生长扇区之间的边界 (例如沿着 {100} 和 {110} 生长扇区之间的边界)。

[0091] 本发明人特别关注降低第一类型夹杂物的含量,且认为通过降低在生长钻石中的 {111} 生长扇区的量和生长扇区边界的量,云状和棒状夹杂物的含量也得到降低。

[0092] 当单晶金刚石用于切割用途时,夹杂物的存在特别成为问题。这是因为,在金刚石用于这样的用途时,表面将可能磨损,显露出位于金刚石切割表面附近的任何金属夹杂物。如果在切割表面显露出夹杂物,则被切割的表面可能会受到损害。因此,降低存在的夹杂物的数量且因此降低在切割操作期间会被显露的夹杂物的可能性是有利的。

[0093] 可以按很多方式评估夹杂物含量。例如,催化剂金属典型为过渡金属,且因此至少在一定程度上是磁性的,所以测量金刚石的磁敏感性的方法可用作夹杂物数量的量度。然而,优选方法是光学方法。对钻石的上部主表面提供“整形抛光 (cosmetic polish) 使得可观察其内部。在立体显微镜 (例如 Zeiss DV4) 下用透射光以 $10\times$ 放大倍率观察钻石。在该放大倍率下,具有大于约 $30\mu\text{m}$ 尺寸的夹杂物是可见的,通常为金刚石内的黑斑点。在显微镜的目镜之一内使用约 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的栅格在测微尺 (graticule) 上计数在约 $1\times 1\text{mm}$ 面积

内的所有夹杂物。约 $1 \times 1\text{mm}$ 面积内计数的夹杂物的数量至少为 5, 且覆盖了至少约 20% 的钻石上部表面积。通过在数目上除以钻石厚度 (mm) 计算了至少五个夹杂物计数的算术平均以给出每 mm 厚度的上表面平均夹杂物含量 $/\text{mm}^2$ (即每 mm^3)。

[0094] 由上述方法测量的平均夹杂物含量低于约 $1000/\text{mm}^3$, 优选低于约 $500/\text{mm}^3$, 优选低于约 $200/\text{mm}^3$, 优选低于约 $100/\text{mm}^3$, 优选低于约 $50/\text{mm}^3$, 优选低于约 $20/\text{mm}^3$, 优选低于约 $10/\text{mm}^3$, 优选低于约 $5/\text{mm}^3$, 优选低于约 $2/\text{mm}^3$ 。

[0095] 替代方法是检测单晶金刚石材料的双折射, 因为这会受到夹杂物含量的影响, 因为经常存在局部晶格应变。在此方面, 高的双折射水平是夹杂物高含量的指示。下文提供了双折射测量的其它细节。

[0096] 有利地, 本发明的单晶金刚石材料具有主要为立方的外部形态, 换言之, 生长状态钻石的表面积的至少约 50%, 优选至少约 60%, 优选至少约 70%, 优选至少约 75%, 包含 {100} 型平面。表面的其余部分包含 {110} 型、{111} 型、{113} 型和 {115} 型平面的混和。优选地, 在非 {100} 型平面的面积中, 既不是 {110} 又不是 {111} 的比例小于表面积的约 20%, 优选小于约 15%, 优选小于约 10%。通过制备具有主要为立方的外部形态的单晶金刚石, 使需要将金刚石材料处理成可用于目标用途的形式的步骤数目最小化。

[0097] 本发明的单晶金刚石材料具有的合成状态的纵横比至少约 1.5, 优选至少约 2, 优选至少约 2.5, 优选至少约 3, 优选至少约 4, 优选至少约 5, 优选至少约 10。术语“合成状态的纵横比”用于意指纵横比 $A^\# / B^\#$, 其中 $A^\#$ 和 $B^\#$ 在单晶金刚石材料中定义了基本平行于 {100} 或 {110} 平面的名义表面 $S^\#$, 该表面 $S^\#$ 基本平行于合成状态单晶金刚石材料的籽晶面, 且 $A^\#$ 是合成状态单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内的最长尺度, 且 $B^\#$ 是合成状态单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内与 $A^\#$ 正交的最长尺度。名义表面 $S^\#$ 可为真实外表面或概念上的内表面。

[0098] 本文所用术语“基本平行”要求方向或平面在平行于参照方向或参照平面的约 20° 内, 优选在约 10° 内, 优选在 5° 内。

[0099] 本文所用术语“基本垂直”要求方向或平面在垂直于参照方向或参照平面的约 20° 内, 优选在约 10° 内, 优选在 5° 内。

[0100] 术语“合成状态”要求单晶金刚石材料具有该生长状态的纵横比且无需其它处理步骤以获得所述纵横比。

[0101] 本发明的合成单晶金刚石材料具有基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向且基本平行于表面 $S^\#$ 的最长尺度 $a^\#$, 其至少约 6mm, 优选至少约 7mm, 优选至少约 8mm, 优选至少约 9mm, 优选至少约 10mm, 优选至少约 11mm, 优选至少约 12mm。优选地, 该最长尺度位于名义表面 $S^\#$ 上使得 $A^\#$ 为 $a^\#$ 且 $B^\#$ 为与 $a^\#$ 正交的金刚石材料的最长尺度。优选地, 该最长尺度平行于主面, 且更优选位于主面内。本文所用的术语“主面”意指具有最大表面积的材料的面。材料的 (一个或多个) 主面通常将在包括最长尺度且基本平行于籽晶 (在该籽晶上合成了金刚石) 的生长表面的平面内。

[0102] 具有这样的尺度的单晶金刚石对于切割用途是特别需要的。

[0103] 本发明的单晶金刚石材料的特征还在于包含一个主要生长扇区。有利地, 在合成状态的单晶金刚石材料的最长尺度位于名义表面 $S^\#$ 上时, 表面 $S^\#$ 在至少一个点处接触单晶金刚石材料的合成状态的外表面, 所述外表面基本平行于籽晶面, 且优选最长尺度 $a^\#$ 含有

至少约 3mm, 优选至少约 4mm, 优选至少约 5mm, 优选至少约 6mm, 优选至少约 8mm 的单一生长扇区。有利地, 合成状态金刚石的最长尺度的长度的至少约 50%, 优选至少约 60%, 优选至少约 70%, 优选至少约 75%, 优选至少约 80% 构成单一生长扇区。

[0104] 在一些情形中, 关键尺度是单一生长扇区内的最长尺度, 即使该尺度并不沿着合成状态金刚石的最长尺度。有利地, 全部位于单一生长扇区中的沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的最长尺度超过至少约 5mm, 优选至少约 6mm, 优选至少约 8mm, 优选至少约 10mm, 优选至少约 12mm。

[0105] 优选地, 如果用于生长单晶金刚石材料的籽晶具有 $\{100\}$ 生长表面, 则主要生长扇区是 $\{100\}$ 生长扇区, 或者如果籽晶具有 $\{110\}$ 生长表面, 则主要生长扇区是 $\{110\}$ 生长扇区。

[0106] 优选的生长扇区的比例可以由例如使用紫外荧光显微镜例如 DiamondView™ 设备确定。当暴露于基本相同生长环境时, 不同的生长扇区以不同的速率纳入与氮相关的缺陷, 因而归因于与氮相关缺陷的荧光强度在生长扇区之间不同。因此, 在荧光图像中可鉴定不同的生长扇区。从通过大致 (即在约 20° 内) 沿着生长表面法线进行观察获得的荧光图像并将图像中生长扇区面积与图像中钻石的总面积对比来确定主要生长扇区的比例。

[0107] 本发明的合成状态单晶金刚石包含至少约 50%, 优选至少约 60%, 优选至少约 70%, 优选至少约 80%, 优选至少约 85%, 优选至少约 90%, 优选至少约 95%, 优选至少约 98% 的单一生长扇区, 以体积计。

[0108] 由本发明的合成状态单晶金刚石制备的产品优选包含至少约 60%, 优选至少约 70%, 优选至少约 80%, 优选至少约 85%, 优选至少约 90%, 优选至少约 95%, 优选至少约 98% 的单一生长扇区, 以体积计。

[0109] 有利地, 本发明的单晶金刚石材料优选具有低的扩展缺陷密度, 特别是当主要生长扇区是 $\{100\}$ 生长扇区时。在 HPHT 合成中, 位错和堆垛层错 (即扩展缺陷) 趋于分别在 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 生长扇区内生长, 而非 $\{100\}$ 生长扇区。在申请人的共同待审申请 PCT/IB2006/003531 中描述了计数方法和表征扩展缺陷 (位错和堆垛层错) 的方法。

[0110] 更具体地, 扩展缺陷密度可以由 X 射线形貌术表征, 在如下条件下进行: 在其中单个扩展缺陷的 Burgers 矢量可被确定或在其中单个扩展缺陷可被辨别, 例如使用 0.25mm 狭缝宽度, 在 Ilford L4 核乳剂上使用来自于 Marconi GX20 旋转阳极 X 射线发生器的 $\text{Mo K}\alpha_1$ 辐射 (波长为 0.070926nm)。使用适当反射的形貌图进行该测量。可适用于进行该测量的反射的例子包括 $\{533\}$ 和 $\{111\}$ 。

[0111] 为了对金刚石样品的扩展缺陷含量进行更详细研究, 可进行 x 射线投影形貌术。这给出了样品的全部体积内的关于位错含量的更完全的信息。该信息包括位错的空间分布和其线性方向。通过对比由使用不同 X 射线反射产生的形貌图中的单个位错引起的对比度, 还能够以其 Burgers 矢量表征位错。对于样品内的位错的 Burgers 矢量分析, 对于四个不同 $\langle 111 \rangle$ 反射中的每一个记录 X 射线投影形貌。金刚石中的位错通常具有沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的 Burgers 矢量。由沿着两个不同类型 $\{111\}$ 平面相交的线给出六个不同的 $\langle 110 \rangle$ 方向。为了良好近似, 如果位错的 Burgers 矢量平行于衍射 X 射线的原子平面, 则在给定形貌图中位错不是可见的。这意味着, 对于一组四张形貌图 (每个均由不同的 $\langle 111 \rangle$ 反射产生), 给定的位错应存在于两张形貌图中但不存在于其它两张形貌图中, 对于不存在位错的两张形

貌图,由衍射平面的交线给出 Burgers 矢量。

[0112] 金刚石晶体中的堆垛层错位于 $\{111\}$ 平面内且引起晶体的 $\{111\}$ 原子平面畸变。通过对四个 $\{111\}$ 反射中的每一个记录 x 射线投影形貌图以可确信,这些结果将显示来自晶体中所有堆垛层错的对比度。

[0113] 在本工作中,使用 $\{111\}$ 衍射具有以下附加优势。它是强反射且允许使用四个不同的 $\{111\}$ 反射记录的平行侧 (001) 片样品的四个等效视图。采用 $\text{Mo K}\alpha_1$ 辐射给出了近平面视图,其允许在接近于其直线方向的方向观察到单个螺位错。

[0114] 典型地,使用 $\{111\}$ 投影 x 射线形貌图测量的位错密度小于约 $500/\text{mm}^2$ 。典型地,优选的 $\{100\}$ 生长扇区具有小于约 $10^4\text{mm}/\text{mm}^3$ 的堆垛层错线段长度,其由 $\{111\}$ 投影 x 射线形貌图确定。

[0115] 就孪晶表面或非孪晶表面之间的相对能量差和开放晶格的性质而言, $\{111\}$ 生长扇区的特征在于高的点缺陷密度以及较高的扩展缺陷密度。因此,大量的 $\{111\}$ 生长扇区不是优选的,而 $\{100\}$ 生长扇区相对于 $\{110\}$ 生长扇区是优选的。

[0116] 本文所用的金刚石中的“点缺陷”是氢或碳之外的原子或原子团,或是晶格位置或非晶格位置上的孤立空位。因向生长环境有意加入物类产生的点缺陷可被称为“掺杂剂”或“掺杂原子”。因向生长环境无意加入物类产生的点缺陷可被称为“杂质”或“杂质原子”。当所述原子位于晶格位置时,点缺陷可被称为“替位型缺陷”或“替位型原子”或“替位型杂质”。当所述原子位于非晶格位置时,点缺陷可被称为“间隙型缺陷”或“间隙型原子”或“间隙型杂质”。

[0117] 术语“扩展缺陷密度”用于意指堆垛层错和 / 或位错。当堆垛层错不与表面相交时,则其边界受到单一位错环的限定。当堆垛层错与表面相交时,则该位错环断开。

[0118] 在一些情形中,这些扩展缺陷因其对晶格带来畸变的性质还可使用双折射进行成像。

[0119] 对于各向同性介质例如无应力金刚石,折射率取决于入射光的极化方向。如果金刚石样品因内生应力或局部缺陷或因为外部施加的压力而受到非均匀应力,则折射率是各向异性的(即,该材料可变为光学各向异性)。折射率随极化方向的改变可通过称为光折射椭球的表面表示,其具有椭球体的一般形式。任何两个椭球轴之间的差别是对于沿着第三椭球轴的光的线性双折射。这可表示为涉及无应力材料折射率、材料的应力和光弹性系数的函数。

[0120] 能够以很多方式测量材料的双折射。例如,可使用偏振法 LP-S-LA(线性偏振器-样品-线性分析器)的常规技术测量双折射,其中将偏振器和补偿光学元件插入光路,但这样的技术的分辨率相对低。

[0121] 已开发了具有显著更高分辨率的更精密技术, RLP-S-CA(旋转线性偏振器-样品-圆形分析器),其中在具有线性偏振光(优选单色光)的透射中照射样品,其中该偏振光的偏振面是旋转的。在穿过各向异性样品后,使用由偏振器和四分之一波长片构成的圆形分析器对光进行分析。用 CCD 照相机使样品成像,可对其数字输出进行进一步的处理。RLP-S-CA 已经以“Metripol”(Oxford Cryosystems) 商业化实施,且公开于 GB2310925 中。RLP-S-CA 与“Metripol”给出了关于在给定波长下的折射率如何依赖于在垂直观察方向平面内的极化方向的信息。在 A. M. Glazer et al. in Proc. R. Soc. Lond. A (1996) 452,

2751-2765 中给出了“Metripol”如何具体工作和对 RLP-S-CA 的说明。

[0122] 在“Metripol”中使用的 RLP-S-CA 方法决定着“慢轴”的方向,慢轴即在垂直于观察方向的平面内的极化方向,在该方向折射率最大。还测量了 $|\sin \delta|$,其中 δ 是由下式给出的相移:

$$[0123] \quad \delta = (2\pi/\lambda) \Delta nL$$

[0124] 其中 λ 是光的波长, L 是样品的厚度,且 Δn 是平行于慢轴和快轴极化的光的折射率之差,即双折射。 ΔnL 称为“光学延迟”。 ΔnL 是材料的特定样品的性质(因为其取决于样品的厚度)。 Δn 是材料的性质(因为其取决于样品的厚度)。因此可从 $|\sin \delta|$ 数据推算出样品的 ΔnL 以及因此推算出材料的 Δn 。

[0125] 例如,对于第一级延迟, $L = 0.6\text{mm}$,且 $\lambda = 589.6\text{nm}$,则:

[0126] 当 $\sin \delta = 1$ 且 $\Delta nL = \lambda/4$ 时,可推算出 $\Delta n = 2.45 \times 10^{-4}$ 。

[0127] 当 $\sin \delta = 0.5$ 且 $\Delta nL = \lambda/12$ 时,可推算出 $\Delta n = 0.819 \times 10^{-4}$ 。

[0128] 由于本发明的单晶金刚石材料是块体材料而非极小厚度的膜,因此从样品上给定点获得的 Δn 的值实际上是沿着相关光程穿过样品的所有即时值的平均值。为强调该区别, Δn 可被称为 $\Delta n_{[\text{平均}]}$ 。应清楚, $\Delta n_{[\text{平均}]}$ 不是对于垂直于光程的区域的平均值。

[0129] 在“Metripol”中使用的 RLP-S-CA 方法可产生显示样品上 $|\sin \delta|$ 的空间变化且因此显示 ΔnL 的分布图。如果样品的厚度是已知的,则可推算出任何点的 Δn 。 $|\sin \delta|$ 分布图具有大于约 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 且小于约 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的像素尺寸。

[0130] 通过在样品上抛光一对平行表面制备了用于双折射测量的样品,然后测量其厚度。抛光的表面优选平行于合成状态金刚石的 $\{100\}$ 表面。将待测量的样品置于 RLP-S-CA 双折射测量系统中且在至少约 1mm^2 ,且优选至少约 4mm^2 ,且更优选至少约 12mm^2 的面积上进行分析。这可需要多个区域的分析。在由用于“Metripol”的 RLP-S-CA 法产生的 $|\sin \delta|$ 分布图,记录整个分析面积上的 $|\sin \delta|$ 最大值。

[0131] 仪器分辨率和噪声对 $|\sin \delta|$ 值设定了下限,且因此设定了可通过例如“Metripol”测量的最小光学延迟 ΔnL 。这进而对可测量的双折射设置了下限,尽管对该参数的极限还取决于样品厚度。为了说明,如果 $|\sin \delta|$ 的下限为 0.03,则对于 550nm 波长的光,这对应于 500 微米厚样品的 $\Delta n = 5.25 \times 10^{-6}$ 的可测量双折射的下限;或者 3500 微米厚的样品的 $\Delta n = 7.5 \times 10^{-7}$ 的可测量双折射的下限。因而,具有给定 Δn 的材料的薄样品将能够具有低于目前可能的分辨率极限的 $|\sin \delta|$ 值,但较厚样品是可测量的。

[0132] 因此,本发明的材料具有最大双折射 Δn ,使得:

[0133] 在大于约 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上,但更优选在大于约 $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上,或更优选在大于约 $3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上,或更优选在大于约 $5\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的面积上,或最优选在大于约 $8\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的面积上, $\Delta n < 1 \times 10^{-4}$ 。

[0134] 优选地,在大于约 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上,但更优选在大于约 $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上,或更优选在大于约 $3\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的面积上,或更优选在大于约 $5\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的面积上,或最优选在大于约 $8\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的面积上, $\Delta n < 5 \times 10^{-5}$ 。

[0135] 作为替代,本发明的材料具有最大双折射 Δn ,使得:

[0136] 在合成状态金刚石的生长主表面 $\{100\}$ 的大于约 50%,优选大于约 60%,优选大于约 70%,优选大于约 75%的面积上, $\Delta n < 1 \times 10^{-4}$ 。

[0137] 优选地,在合成状态金刚石的生长主表面 {100} 的大于约 50%,优选大于约 60%,优选大于约 70%,优选大于约 75%的面积上, $\Delta n < 5 \times 10^{-5}$ 。

[0138] 如上所述,本发明的合成单晶金刚石材料的优点在于,其具有合成状态的尺寸和形状,这意味着,其适合于直接用于很多用途而无需进一步的加工。作为替代,如果其目标用途需要,则可将本发明的单晶金刚石材料切割或锯切成片。

[0139] 由于本发明的单晶金刚石材料具有长于另外两个尺度的单一尺度,因此如果对其进行切割,则通常在平行于最长尺度的方向进行切割。当切割金刚石时,可使用本领域已知的方法。例如,通过使用常规金刚石锯工刀刃(带有细金刚石颗粒的磷青铜盘片)和通过典型使用在 1.06 μm 波长工作的 Nd:YAG 激光器的激光锯切系统。典型地,将生长状态的钻石进行锯切以除去籽晶面(即平行且接近于籽晶生长表面进行锯切)。

[0140] 在一个实施方案中,本发明提供了合成的单晶金刚石材料,其在任何表面 $S^\#$ 上具有至少约 1.5,优选至少约 2,优选至少约 2.5,优选至少约 3,优选至少约 4,优选至少约 5,优选至少约 10 的合成状态的纵横比,其中合成状态金刚石晶体的纵横比定义为 $A^\# / B^\#$,其中 $A^\#$ 和 $B^\#$ 在单晶金刚石材料中限定了基本平行于 {100} 或 {110} 平面的名义表面 $S^\#$,所述名义平面基本平行于合成状态单晶金刚石材料的籽晶面,且 $A^\#$ 为合成状态单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内的最长尺度,且 $B^\#$ 为合成单晶金刚石材料在基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向的表面 $S^\#$ 内的与 $A^\#$ 正交的最长尺度,且其中名义表面 $S^\#$ 可为真实外表面或概念上的内表面;

[0141] 合成状态单晶金刚石材料的最长尺度 $a^\#$ 基本沿着 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向,且基本平行于表面 $S^\#$,其至少为 6mm,优选至少约 7mm,优选至少约 8mm,优选至少约 9mm,优选至少约 10mm,优选至少约 11mm,优选至少约 12mm;

[0142] 最长尺度 $a^\#$ 含有至少约 3mm,优选至少约 4mm,优选至少约 5mm,优选至少约 6mm,优选至少约 8mm 的单一生长扇区;且其中合成的单晶金刚石包含至少 5ppm 浓度的单一替位型氮。

[0143] 有利地,本发明还提供了制备单晶金刚石产品的方法,其中在平行于最长尺度的方向切割本发明的合成单晶金刚石材料以制备单晶金刚石产品,该单晶金刚石产品包含至少约 50%,优选至少约 60%,优选至少 70%的合成状态的合成单晶金刚石材料。

[0144] 在另一方面,本发明提供了从本文所述的合成单晶金刚石材料切割出的合成单晶金刚石产品。

[0145] 与使用纵横比接近于一的籽晶制备的相似尺寸的现有技术材料相比,在本发明的合成单晶金刚石材料中的较低密度和较小尺寸的夹杂物意味着在锯切期间几乎不会遇到问题。在激光锯切期间,遇到金属夹杂物的激光束可导致钻石被锯裂,或甚至更糟糕地破碎。在常规机械锯切期间,后果往往不会如此严重,但遇到夹杂物可导致刀刃损伤,切割线偏移,且可能对钻石造成损伤。因此,可将本发明的材料制成适用于切割工具的工件。

[0146] 作为最终步骤,当本发明的合成单晶金刚石材料已被切割或锯切时,对于存在的良好限定的生长扇区,包括从选定的籽晶生长表面生长的优选扇区,可使用紫外荧光显微镜例如 DiamondView™ 设备检测锯开的片。

[0147] 本发明的合成单晶金刚石材料特别适用于其中需要单一的长切割刃以获得必要的工件表面光洁度的机加工用途,例如机加工液晶显示器屏幕,机加工贵金属部件(珠宝、

艺术品 (objets d' art) 等), 光学部件例如镜子或分束器。

[0148] 在此方面, 本发明在另一方面提供了包含本文所述的合成单晶金刚石材料的切割工具。

[0149] 本发明的合成单晶金刚石材料还可有利地用作通过化学气相沉积工艺合成同质外延金刚石的衬底。

附图说明

[0150] 下文通过参考如下附图和实施例描述本发明, 所述附图和实施例绝不意图限制所要求保护的范围。

[0151] 图 1(a)-(f) 图解了安装到衬底上的籽晶的不同排列;

[0152] 图 2(a) 是籽晶示意图, 其显示了观察到的典型刻面;

[0153] 图 2(b) 是在籽晶上的合成晶体的示意图, 其显示了观察到的典型刻面;

[0154] 图 2(c) 是穿过籽晶上的合成晶体的短侧的横截面示意图, 其显示了观察到的典型刻面;

[0155] 图 2(d) 是穿过籽晶上的合成晶体的长侧的横截面示意图, 其显示了观察到的典型刻面;

[0156] 图 3(a) 图解了在穿过于小籽晶上生长的合成金刚石晶体的竖直截面内观察到的生长扇区, 该小籽晶具有 (001) 生长表面;

[0157] 图 3(b) 图解了在穿过于根据本发明的籽晶上生长的合成金刚石晶体的竖直截面内观察到的生长扇区, 该小籽晶具有 (001) 生长表面;

[0158] 图 4 是显示在相同工艺条件和运行时间下从小籽晶和大籽晶生长的标准化速率的坐标图;

[0159] 图 5 是本发明的合成状态的单晶金刚石材料的照片;

[0160] 图 6 是从本发明的合成单晶金刚石材料加工的单晶金刚石片的透射光学显微图;

[0161] 图 7 是通过使用紫外成像系统 (例如 DiamondView™) 获得的根据本发明的合成单晶金刚石材料的光致发光图像;

[0162] 图 8 是使用本发明的合成单晶金刚石材料的交叉偏振元件获得的光学显微图;

[0163] 图 9 是根据本发明的合成单晶金刚石材料片的 X 射线投影形貌图; 和

[0164] 图 10(a) 和 (b) 是本发明的合成单晶金刚石材料的 535 μm 厚的片的双折射灰度图。

具体实施方式

[0165] 如上所述, 图 1(a)-(f) 图解了在衬底 (3) 上的籽晶 (2) 的不同排列。在所有的这些实施例中, 衬底 (“籽晶托”) 是接近圆柱形的, 而籽晶排列在两个平坦表面之一上。在这些实施例中, 将籽晶镶嵌成棋盘格状 (tessellate) (使籽晶之间以及籽晶行之间具有合适的间距) 以基本覆盖基材的整个表面。在图 1(a) 中, 将籽晶排列成行, 其中在给定行中的籽晶与相邻行中的籽晶对齐。

[0166] 在图 1(b) 中, 将籽晶排列成行, 其中在一行中的籽晶相对于在相邻行中的籽晶在位置上发生偏移。

[0167] 在图 1(c) 中,排列籽晶,使得在衬底上从中心点向外径向延伸。

[0168] 在图 1(d) 中,在衬底 (3) 上将籽晶排列成四个分离的区域 (4)。在区域中将籽晶排列成行 (6),其中在区域中的给定行中的籽晶与该区域中相邻行中的籽晶对齐。在给定区域中的所有籽晶与相邻区域中的籽晶成 90° 角。

[0169] 在图 1(e) 中,在衬底 (3) 上将籽晶 (2) 排列成行。每行籽晶与另外两行籽晶相邻。排列是这样的:在任何给定行 (8) 中的籽晶与一个相邻行 (12) 中的籽晶对齐,而相对于另一行 (10) 中的籽晶偏移。

[0170] 在图 1(f) 中,将籽晶 (2) 环绕圆形衬底 (3) 进行周向排列。

[0171] 图 2(a) 是根据本发明的籽晶的示意图,所述籽晶具有 (001) 生长表面。出于阐明观察到的不同刻面的目的包含了该图。

[0172] 图 2(b) 是在根据本发明的籽晶 (16) 上生长的单晶金刚石材料 (14) 的示意图。该籽晶具有 (100) 生长表面,且合成的单晶金刚石材料显示出主要的 (001) 主面, {100} 侧面和在棱角上的次要 {111} 面。

[0173] 图 2(c) 是在籽晶 (20) 上的合成晶体 (18) 的短侧的示意性侧视图,具体地,该侧具有最小表面积。可以清楚地看到 {111} 棱角刻面 (22)。

[0174] 图 2(d) 是在籽晶 (26) 上的合成晶体 (24) 的长侧的示意性侧视图,具体地,该侧具有最大的表面积。可以清楚地看到 {111} 棱角刻面 (28)。

[0175] 图 3(a) 是穿过在籽晶 (30) 上生长的合成晶体金刚石的竖直截面示意图,该籽晶 (30) 具有纵横比小于 1.5 的 (001) 生长表面。可以看到很多不同的生长扇区,具体地, {111} 生长扇区 (32)、{100} 生长扇区 (34)、{111} 生长扇区 (36)、{113} 生长扇区 (38) 和 (001) 生长扇区 (40)。

[0176] 图 3(b) 是穿过在籽晶 (42) 上生长的合成金刚石晶体的竖直截面,该籽晶具有纵横比大于 1.5 的 (001) 生长表面。可以看到很多不同的生长扇区,具体地, {111} 生长扇区 (44,48), {110} 生长扇区 (46) 和 (001) 生长扇区 (50)。可见,在使用根据本发明的籽晶时,特别是具有纵横比为大于 1.5 的生长表面的籽晶,相对于使用不满足该标准的籽晶获得的单晶金刚石材料, (001) 生长扇区形成了显著更大体积比例的合成状态单晶金刚石材料,其中在每一情形,单晶金刚石材料生长到籽晶生长表面上方的同样高度。

[0177] 图 4 是显示分别在具有纵横比小于 1.5 的生长表面的籽晶 (“小籽晶”合成操作) 和具有纵横比大于 1.5 的生长表面的籽晶 (“大籽晶”合成操作) 上的 HPHT 单晶金刚石生长的标准化生长速率 (以 mg/hr 计) 的坐标图。生长速率相对于四次 “小籽晶” 模式的平均值已进行标准化。在每种情形下分别在相同的条件下制备合成单晶金刚石材料,且单晶生长均进行相同的时间段。可见,在使用根据本发明的籽晶时,对于给定时间段的单晶生长,与通过使用具有纵横比小于 1.5 的生长表面的籽晶相比获得了具有更大尺度的合成单晶金刚石。平均而言,使用具有纵横比大于 1.5 的生长表面的籽晶获得的产品比通过使用具有纵横比小于 1.5 的生长表面的籽晶获得的产品大 98%。

[0178] 图 5a 是根据本发明方法的合成状态的金刚石的光学显微照片。钻石的尺度为 $8.20\text{mm} \times 3.50\text{mm} \times 1.92\text{mm}$ 。上表面 (52) 是 (001) 表面且侧表面是 {100} 表面。在钻石的棱角上可见四个 {111} 刻面 (54)。具有任何重要性的其它刻面均是不可见的。

[0179] 图 5b 是根据本发明方法的合成状态的金刚石的光致发光图像。使用紫外成像系

统例如 DiamondView™ 设备获得该图像。该荧光（其赋予金刚石绿色）与 H3 氮-空位缺陷有关。

[0180] 图 6 是本发明的单晶金刚石材料片 (58) 的透射光学显微图。朝向片的左上方的小的暗区域 (56) 是在合成期间引入的金属夹杂物。该片具有 $7.86 \times 2.78 \times 0.44 \text{ mm}$ 的尺度。除了在棱角 (60) 处的 {111} 生长扇区, 该片是均匀的颜色。

[0181] 图 7 是通过使用紫外成像系统（例如 DiamondView™ 设备）获得的与图 6 中相同的片的光致发光图像。颜色的改变归因于在不同生长扇区中的来自 H3 缺陷（H3 是与氮相关的缺陷）的绿色荧光的不同强度。该图像显示了, 钻石的主要部分包含一个大的 (001) 生长扇区 (62)（图像上的淡灰色）以及在棱角处的较小的大致三角形 {111} 生长扇区 (64)（图像上的黑色）和沿边缘的次要生长扇区（可能为 {110} 或 {113}）(66)（图像上的暗灰色）。

[0182] 图 8 是使用交叉偏振元件获得的与图 6 中相同的片的光学显微图, 其显示了在本发明的合成单晶金刚石材料中的应变图案。图像的亮度与双折射水平相关, 因此, 在材料中的应变水平为: 暗（黑）区域是无应变或极低应变的区域, 灰区域低应变, 白区域具有最高应变。该图像显示出, 最高应变与中央 (001) 生长扇区和棱角 {111} 生长扇区之间的边界相关。

[0183] 图 9 是本发明的合成单晶金刚石材料片（与图 6 中的片相同）的 X 射线投影形貌图。暗线是与扩展缺陷（位错、位错束和堆垛层错）相关的迹线。中央 (001) 生长扇区具有比棱角 {111} 生长扇区显著更低的扩展缺陷密度。

[0184] 图 10(a) 和 (b) 是本发明的合成单晶金刚石材料的 $535 \mu \text{ m}$ 厚的片的灰度图。使用“Metripol”双折射测量系统获得该图。穿过片的厚度测量双折射。在图 10(a) 中的最大双折射为约 2×10^{-5} , 且典型双折射为约 1×10^{-5} 。图 10(b) 中的最大双折射为约 5×10^{-5} （在圆圈 68 中的暗区域）且典型双折射小于 2×10^{-5} 。

[0185] 实施例

[0186] 本领域技术人员将理解制备本发明的材料的准确细节具体在于所使用的准确高压-高温装置, 例如需要的过多石墨的量或需要的溶剂催化剂金属的量。

[0187] 实施例 1

[0188] 选择由 HPHT 金刚石制备的一组 40 个籽晶。所述籽晶具有抛光的上（生长）表面（小于 100 nm 的使用触针轮廓仪测得的 R_a ）和使用 Nd:YAG 激光从较大片进行激光切割。籽晶具有 $5.0 \text{ mm} \times 0.58 \text{ mm} \times 0.58 \text{ mm}$ 的尺度。籽晶的几何形状为: 生长表面在 (001) 的 10° 内且籽晶边缘在 $\langle 100 \rangle$ 方向的 10° 内。

[0189] 根据以下标准选择籽晶:

[0190] ● 夹杂物含量（没有尺寸大于 0.2 mm 的夹杂物, 且最大边缘长度的每线性毫米平均少于 1 个夹杂物）

[0191] ● 不存在裂纹（在 $10 \times$ 下观察）

[0192] ● 表面光洁度 ($R_a < 80 \text{ nm}$)

[0193] ● $> 60\%$ 的单一扇区生长习性

[0194] ● 尺度公差 - 所有的尺度在所需尺寸的 0.1 mm 内。

[0195] 使用如图 1a 所示的布局将籽晶排列在籽晶托上, 籽晶之间的间距为 5.75 mm , 且行

之间的间距为约 4.75mm。

[0196] 将装有籽晶的籽晶托与镍-铁合金溶剂催化剂金属 (70wt% Ni, 30wt% Fe) 以及为生长过程提供所需碳的足够高纯度的石墨粉末组装入 HPHT 压机的容器中。

[0197] 将组装的容器装入 HPHT 压机中, 并升压到 5.5GPa 的合成压力且升温到 1400℃ 的温度。过快升压将导致籽晶损伤 (例如裂成两片或更多片), 而过快升温将导致籽晶在不存在稳定化压力时暴露于高温并导致籽晶的完全石墨化。一旦容器处于生长温度下, 保持压力, 压头移动以在石墨转化为金刚石时保持压力。

[0198] 将容器的内含物保持在合成操作持续期的温度和压力下。在合成操作结束时, 压力和温度缓慢降低, 以便避免损害合成状态的钻石。在 60-70℃ 的温度下, 通过使金属溶于王水 (以 1 : 3 体积比的浓硝酸和浓盐酸) 中从溶剂催化剂金属中回收钻石。

[0199] 在回收期间, 籽晶通常将从合成金刚石的底部脱离, 或者如果不是这样则通过简单的机械手段去除。

[0200] 在表 1 中显示了合成结果以及来自对比方法 1 (使用标准籽晶, 尺寸为约 0.45×0.45×0.45mm) 和对比方法 2 (使用较大的等轴籽晶, 尺寸为约 2×2×1mm) 的结果。本发明方法产生的金刚石 (例如如图 5 所示的) 具有 8.2×3.5×1.9mm 的典型尺度。由对比方法 1 和 2 产生的金刚石为近似等轴的, 具有显著较小的最大尺度。由于所有合成操作具有同样的持续期, 因此可以计算出制备具有大于 8mm 的最长尺度的金刚石所需要的相对合成持续期, 且发现所述相对合成持续期对于对比方法 1 为 2.14, 而对于对比方法 2 为 1.7。

[0201] 表 1

[0202]

	对比方法 1	对比方法 2	本发明的方法
籽晶尺寸, mm	0.45×0.45×0.45	2×2×1.0	5.×0.58×0.58
合成状态的金刚石的平均质量, mg	89-120	182-204	221
获得 8mm 最大尺度的相对运行时间, hrs	2.14	1.7	1

[0203] 实施例 2

[0204] 选择由 HPHT 金刚石制备的一组 59 个籽晶。所述籽晶具有抛光的上 (生长) 表面 (小于 100nm 的用触针轮廓仪测得的 R_a) 且使用 Nd:YAG 激光从较大片进行激光切割。所述籽晶具有 3.5mm×1.0mm×1.0mm 的尺度。籽晶的几何形状为: 生长表面在 (001) 的 10° 内, 且籽晶边缘在 <100> 方向的 10° 内。

[0205] 根据以下标准选择籽晶:

[0206] ● 夹杂物含量 (没有尺寸大于 0.2mm 的夹杂物, 且最大边缘长度的每线性毫米平均少于 1 个夹杂物)

[0207] ● 不存在裂纹 (以 10× 放大倍率观察)

[0208] ● 表面光洁度 ($R_a < 80\text{nm}$)

[0209] ● > 60% 的单一扇区生长习性

[0210] ● 尺度公差 - 所有的尺度在所需尺寸的 0.1mm 内。

[0211] 使用如图 1a 所示的布局将籽晶排列在籽晶托上, 籽晶之间的间隔为约 5.75mm, 且行之间的间隔为约 4.75mm。

[0212] 然后如实施例 1 所述将籽晶托组装到容器中。工艺条件和工艺的持续时间与用于实施例 1 的大致相同。

[0213] 在合成操作结束时, 如实施例 1 所述从合成容器中回收钻石。在回收期间, 籽晶通常从合成的金刚石底部脱离, 或者如果不是这样, 则可以通过简单的机械手段去除。

[0214] 从合成操作中回收了 59 块钻石。回收的钻石具有从 5.5mm×3.0×1.8mm 到 8.5×5.0×2.3mm 的尺寸范围。通过钻石的平行于<100>的最长边缘长度, 将钻石分为如下类别:

[0215] $\geq 5.5\text{mm}, < 6.0\text{mm}$

[0216] $\geq 6.0\text{mm}, < 6.5\text{mm}$

[0217] $\geq 6.5\text{mm}, < 7.0\text{mm}$

[0218] $\geq 7.0\text{mm}, < 7.5\text{mm}$

[0219] $\geq 7.5\text{mm}, < 8.0\text{mm}$

[0220] $\geq 8.0\text{mm}, < 8.5\text{mm}$

[0221] $\geq 8.5\text{mm}, < 9.0\text{mm}$

[0222] 边缘长度分布的峰值属于 $\geq 7.0\text{mm}, < 7.5\text{mm}$ 类别。典型的生长状态的钻石尺度为 7.0mm×4.3mm×1.8mm。所有合成状态的钻石具有 > 1.5 的纵横比 (即长度 ÷ 宽度)。

[0223] 实施例 3

[0224] 选择从 HPHT 金刚石制备的一组 34 个籽晶。所述籽晶具有抛光的上 (生长) 表面 (小于 100nm 的用触针轮廓仪测得的 R_a) 且使用 Nd:YAG 激光从较大的片进行激光切割。所述籽晶具有 7.0mm×1.0mm×1.0mm 的尺度。籽晶的几何形状为: 生长表面在 (001) 的 10° 内, 且籽晶边缘在 <100> 方向的 10° 内。

[0225] 根据以下标准选择籽晶:

[0226] ● 夹杂物含量 (没有尺寸大于 0.2mm 的夹杂物, 且最大边缘长度的每线性毫米平均少于 1 个夹杂物)

[0227] ● 不存在裂纹 (以 10× 放大倍率观察)

[0228] ● 表面光洁度 ($R_a < 80\text{nm}$)

[0229] ● > 60% 的单一扇区生长习性

[0230] ● 尺度公差 - 所有的尺度在所需尺寸的 0.1mm 内。

[0231] 使用如图 1a 所示的布局将籽晶排列在籽晶托上, 籽晶之间的间隔为约 5.75mm, 且行之间的间隔为约 4.75mm。

[0232] 然后如实施例 1 所述将籽晶托组装到容器中。工艺条件和工艺的持续时间与用于实施例 1 的大致相同。

[0233] 在合成操作结束时, 如实施例 1 所述从合成容器中回收钻石。在回收期间, 籽晶通常从合成的金刚石底部脱离, 或者如果不是这样则可以通过简单的机械手段去除。

[0234] 从合成操作中回收了 34 块钻石。回收的钻石具有从 9.5mm×3.5mm×1.8mm 到

12.0mm×4.8mm×2.2mm 的尺寸范围。通过钻石的平行于〈100〉的最长边缘长度,将钻石分为如下类别:

[0235] $\geq 9.0\text{mm}$, $< 9.5\text{mm}$

[0236] $\geq 9.5\text{mm}$, $< 10.0\text{mm}$

[0237] $\geq 10.0\text{mm}$, $< 10.5\text{mm}$

[0238] $\geq 10.5\text{mm}$, $< 11.0\text{mm}$

[0239] $\geq 11.0\text{mm}$, $< 11.5\text{mm}$

[0240] $\geq 11.5\text{mm}$, $< 12.0\text{mm}$

[0241] $\geq 12.0\text{mm}$, $< 12.5\text{mm}$

[0242] 边缘长度分布的峰值属于 $\geq 11.0\text{mm}$, $< 11.5\text{mm}$ 类别。典型的生长状态的钻石尺度为 $11.0\text{mm} \times 4.5\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 。所有合成状态的钻石具有 > 2.0 的纵横比(即长度 $\div$ 宽度)。

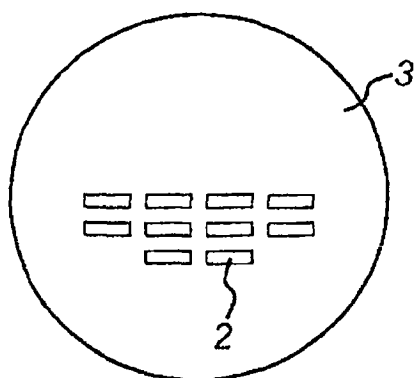


图 1a

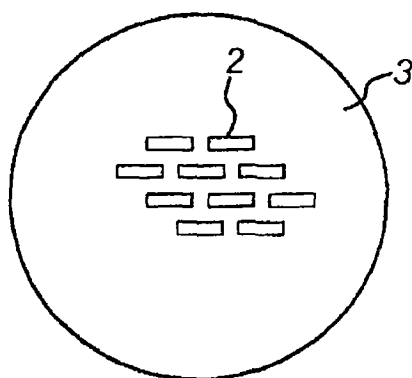


图 1b

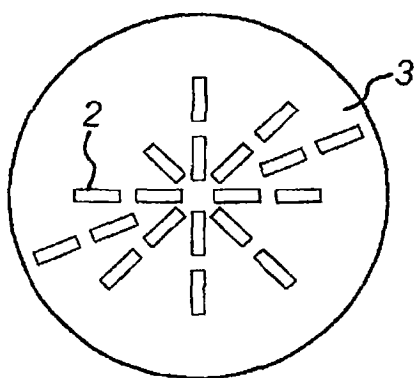


图 1c

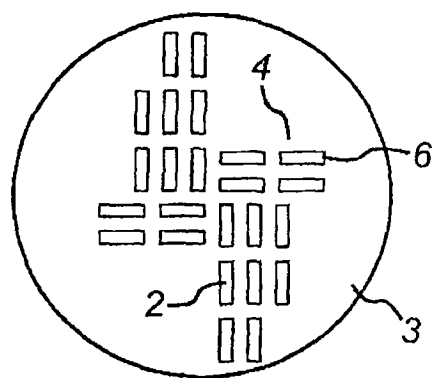


图 1d

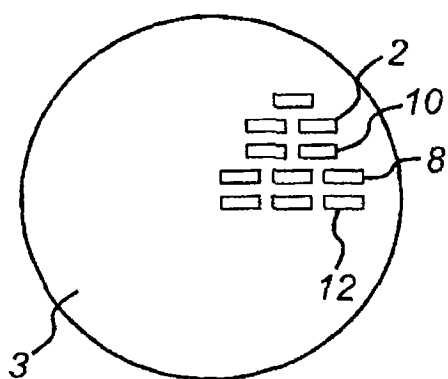


图 1e

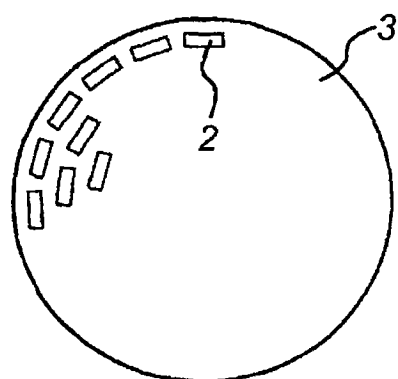
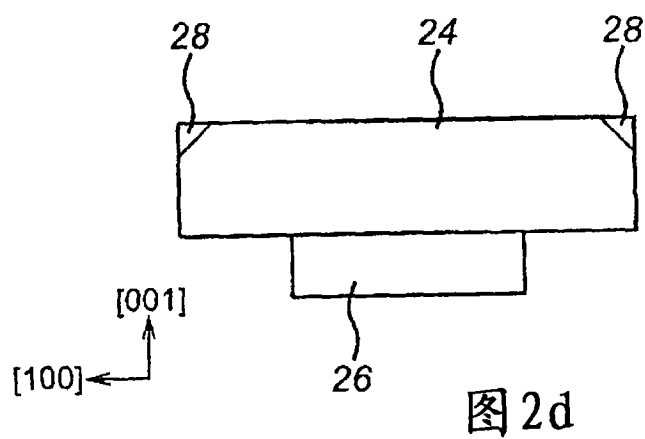
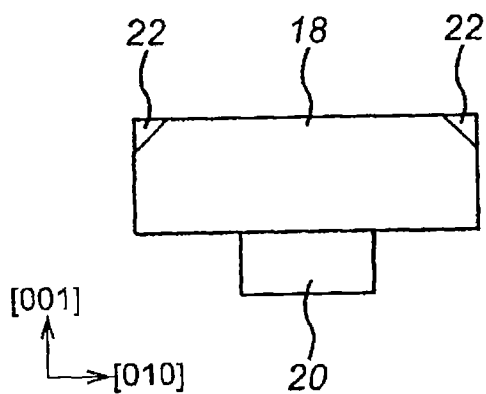
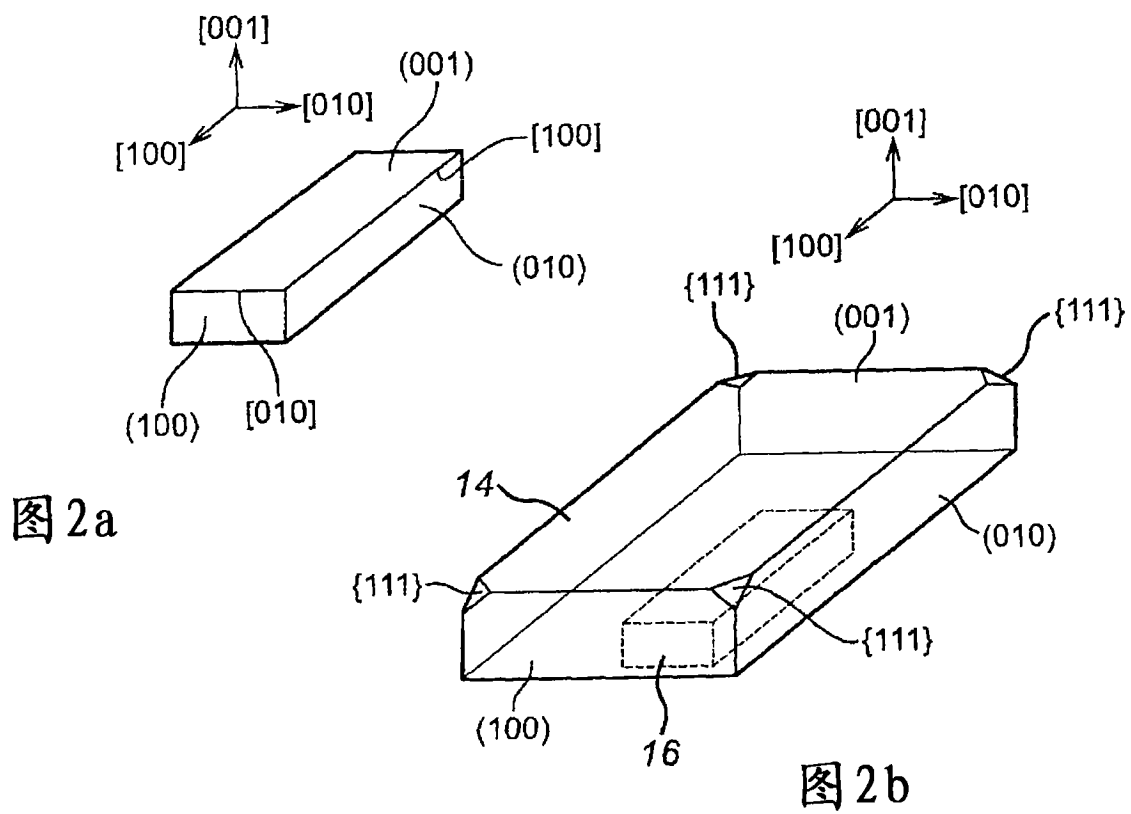


图 1f



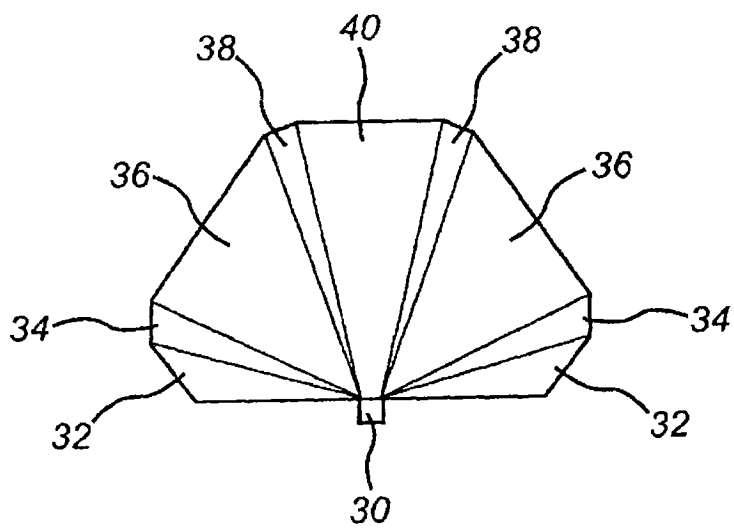


图 3a

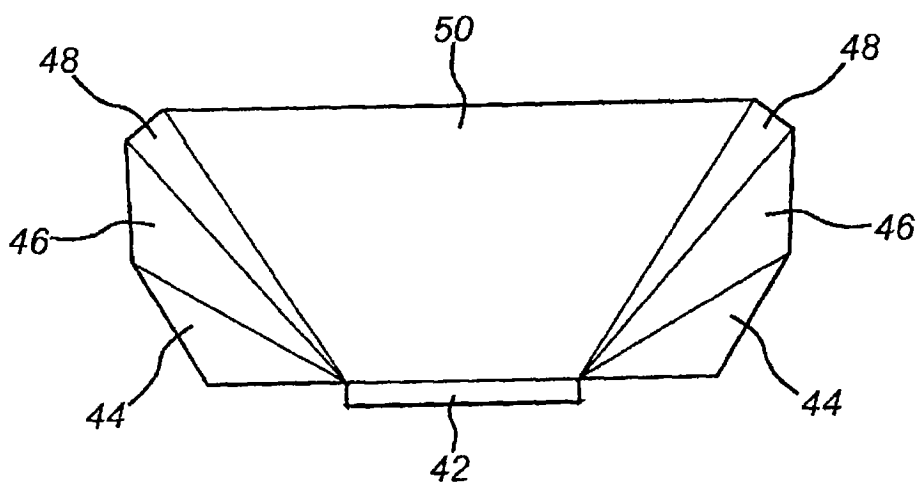


图 3b

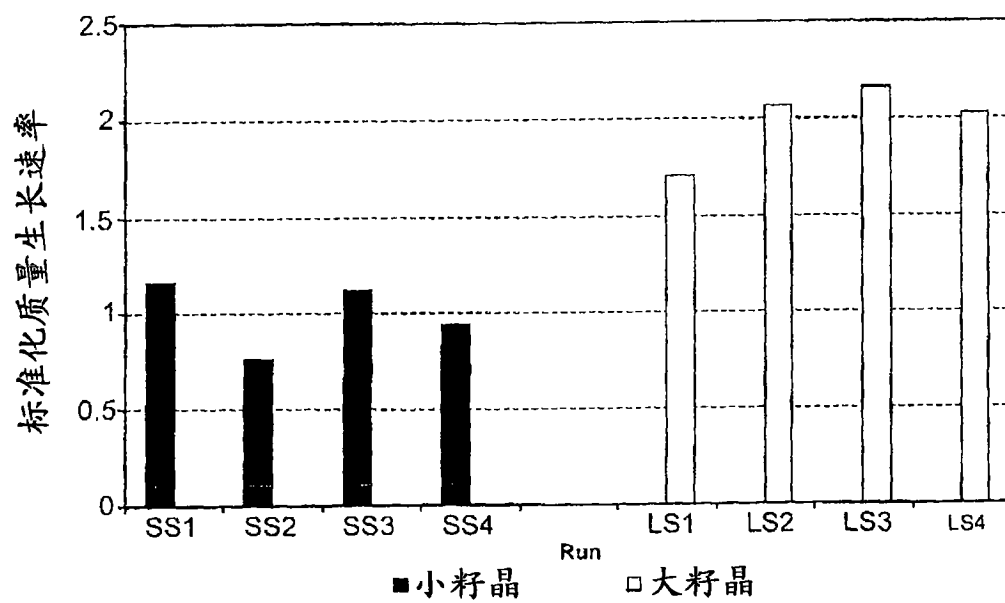


图 4

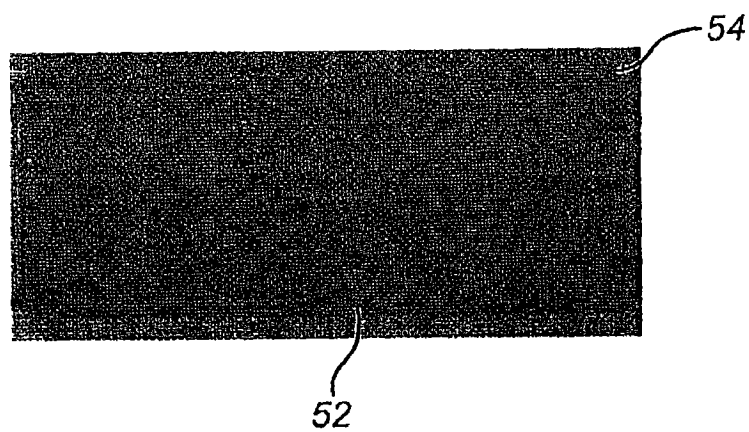


图 5a



图 5b

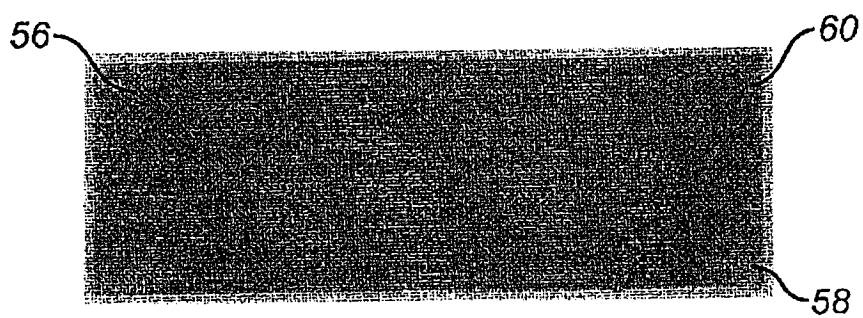


图 6

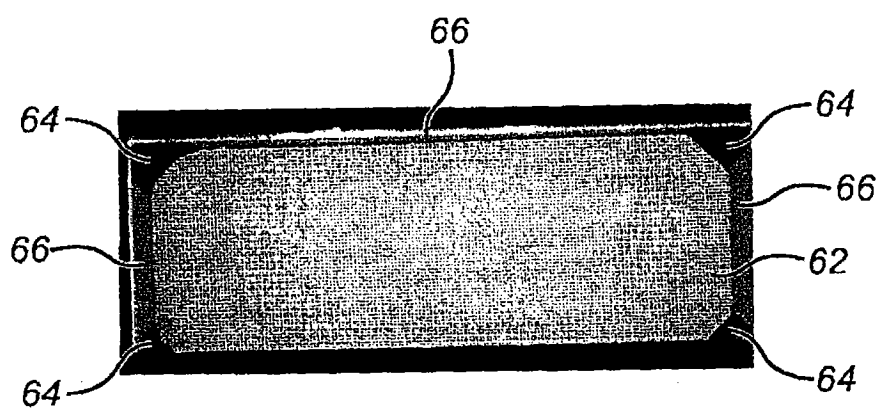


图 7

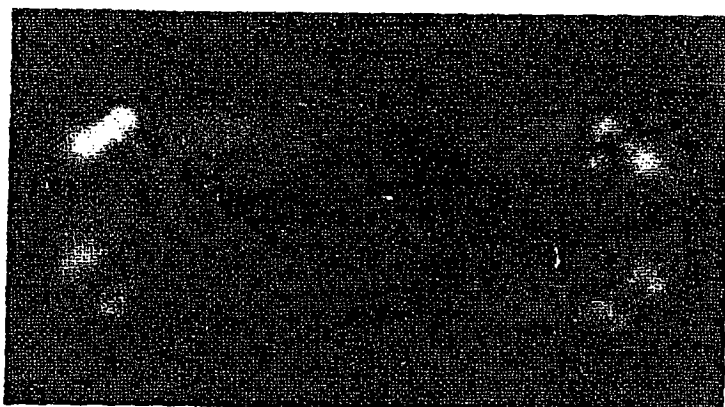


图 8

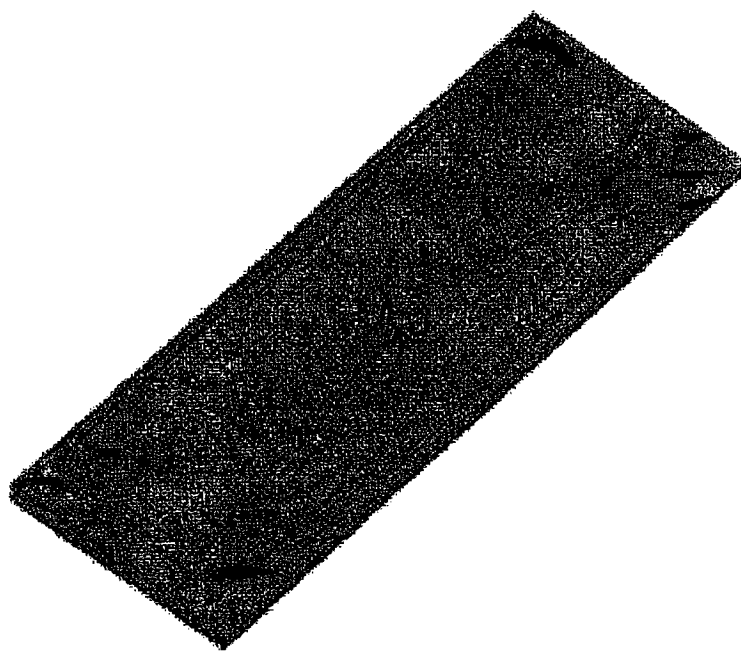


图 9



图 10a

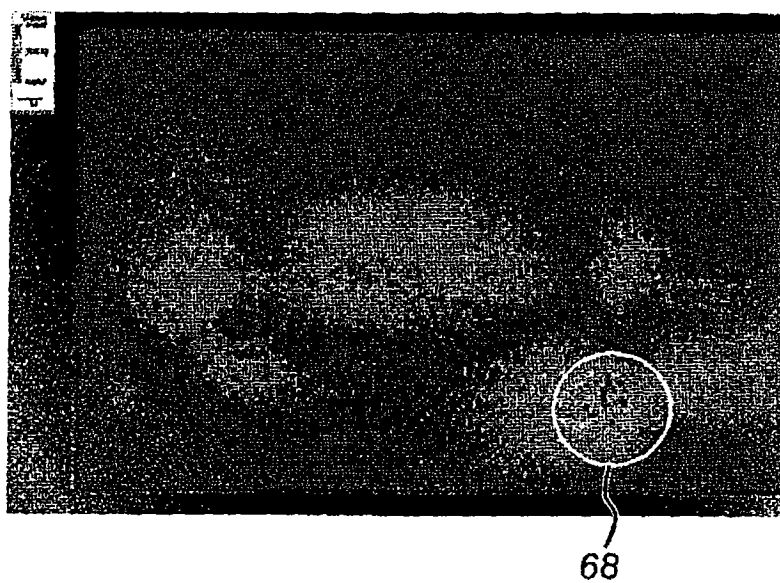


图 10b