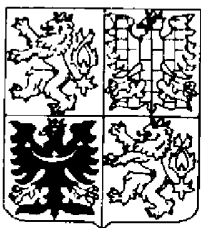


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 2755-92

(13) A3

(51) C 01 B 31/06
B 01 J 3/06

(22) 03.09.92

(32) 03.09.91

(31) 91/753568

(33) US

(40) 14.04.93

(71) International Patent Operation General
ElectricCompany, Bridgeport, Connecticut, US;

(72) Tiemann Jerome Johanson, New York, New York, US;

(54) **Diamantový výrobek a způsob jeho výroby**

(57) Diamantový výrobek se zvýšenou tepelnou vodivostí a zvýšenou odolností proti štípání a proti opotřebení při řezání, vrtání a broušení tvrdých materiálů, obsahující diamantové jádro s obsahem nejméně 1 % hmot. ^{sup.13.n.C} a epitaxiální diamantový povlak na uvedeném jádře s obsahem nejméně o 1 hmot. % méně než ^{sup.13.n.C} než je obsaženo v uvedeném diamantovém jádře. Diamantové jádro může být vytvořeno z přírodního nebo syntetického diamantu, majícího přírodní izotopové složení a povlak může být z ^{sup.12.n.C} nebo ^{sup.13.n.C}. Alternativně může být jádro z ^{sup.13.n.C} a povlaku z ^{sup.12.n.C}. Když je jádro a/nebo povlak tvořeno směsí izotopů, mělo by se jejich složení lišit o nejméně 1 hmot. % ^{sup.13.n.C}, přičemž větší množství izotopu ^{sup.13.n.C} je obsaženo v jádře.

Oblast techniky

Vynález se týká výroby polykrystalického diamantu a zejména polykrystalického diamantu majícího zlepšenou tepelnou vodivost a tvrdost.

Dosavadní stav techniky

Diamant s vysokou tepelnou vodivostí, jako je vysokokvalitní tříděný typ II přírodního diamantu, se vyznačuje velmi vysokým stupněm čistoty a udává se, že má tepelnou vodivost při teplotě 25°C (298°K) okolo 21 W/cm °K. Takový diamant s vysokou tepelnou vodivostí se hodí například jako tepelně jímavý materiál, jako například podklad pro polovodiče. Přes jeho vysoké náklady byl přírodní diamant typu II používán jako tepelně jímavý materiál, protože měl z diamantů nejvyšší tepelnou vodivost. Běžně vyráběné vysokotlakové a vysokoteplotní (HP/HT) syntetické vysokokvalitní diamanty typu II s nízkým obsahem dusíku mohou být vyráběny s podobně vysokou tepelnou vodivostí. Diamanty připravované nízkotlakým nanášením par chemických látek ve většině případů nejsou jednodílné diamanty a mají značně nižší tepelnou vodivost, v typickém případě okolo 12 W/cm °K při teplotě okolo 300°K (dále často označovanou jako "tepelná vodivost při pokojové teplotě").

Jelikož je diamant obvykle elektrický izolátor, t.j. elektricky nevodivý, je teplo vedeno fonony. Všechno co zkracuje střední dráhu fononů (t.j. vibrace mřížky) snižuje tepelnou vodivost. U 98%-ních čistých diamantů (typ Ia) dusíkové nečistoty rozptylují fonony. To snižuje střední volnou dráhu fononů a tím i tepelnou vodivost na okolo 8 W/cm °K. V polykrystalickém diamantu typickém tomu, jaký se získává postupy nanášení par chemických látek (CVD postupy) je mnoho poruch, jako například srostlice, hranice zrn, prázdná místa a posuny, což zmenšuje volnou dráhu fononů. Tepelná vodivost CVD diamantů je pozoruhodná v tom, že činí

okolo 60% tepelné vodivosti vysoce kvalitního diamantu.

Pokud jde o polykrystalický diamant (ve formě filmu, elisovaného výrobku nebo jiné formě), je známo, že tepelná vodivost může být ovlivněna například nečistotami, izotopovým efekty a rozptylováním na hranicích zrn, abychom jmenovali pouze několik jevů. U rozptylování na hranicích zrn se skutečně předpokládalo, že bylo dominantní při ovlivňování nižší tepelné vodivosti polykrystalického diamantu ve srovnání s jednokrystalovým diamantem.

Bylo zjištěno, že izotopicky čistý ^{12}C a ^{13}C mají zlepšenou tepelnou vodivost ve srovnání s přírodním diamantem, bez ohledu na to, je-li takový izotopicky čistý diamant ve formě jediného krystalu nebo v polykrystalické formě. Bylo by z ekonomického hlediska užitečné, kdyby zlepšené tepelné vlastnosti izotopicky čistého diamantu mohly být použity pro podporování diamantu (jak přírodního, tak i syntetického) s rozložením přírodního izotopu. Bylo by ekonomicky ještě prospěšnější, kdyby tvrdost a jiné vlastnosti diamantu s rozložením přírodního izotopu mohly být zlepšovány spolu s tepelnými vlastnostmi.

Podstata vynálezu

Vynález je obecně zaměřen na diamantový výrobek obsahující jádro diamantu s obsahem alespoň okolo 1 hmot.% ^{13}C a epitaxiální diamantový povlak na uvedeném jádře s obsahem nejmeně o 1 hmot.% ^{13}C menším, než je obsaženo v uvedeném diamantovém jádře. Diamantové jádro bude mít mřížkový parametr, který je menší, než je mřížkový parametr diamantového povlaku. Když je povlak nucen epitaxiálně růst tak, že musí mít stejnou mřížkovou konstantu jako diamantové jádro, bude povlak vystaven stlačování. Jelikož diamant ^{13}C má nejmenší známý mřížkový parametr a mřížkový parametr je funkcí izotopového složení, mělo by diamantové jádro obsahovat více ^{13}C než je obsaženo v povlaku, aby povlak mohl být vystaven stlačování.

Diamantové jádro proto může být vytvořeno z přírodního

nebo syntetického diamantu majícího přírodní izotopové složení a povlak může být obohacen ^{13}C . Alternativně může být jádro obohaceno ^{13}C a povlak může být z přírodního diamantu nebo obohacen o ^{13}C . Když jádro a/nebo povlak tvoří směs izotopů, jejich složení by se mělo lišit o nejméně 1 hmot.% ^{13}C s větším výskytem izotopu ^{13}C umístěným v jádře.

Při výrobě nového diamantového výrobku podle vynálezu může jádro obsahovat diamantové částice nebo může být tvořeno polykrystalickým slisovaným útvarem v různých tvarech. Dále může jádro obsahovat vrstvu diamantu z nanášení par chemické látky. Povlak bude s výhodou nanášen postupem nanášení par chemických látek za účelem jeho epitaxiálního růstu na diamantovém jádře pro získání povlaku upevněného k jádru vystaveného stlačování. V tomto ohledu nemusí být jádro zcela obaleno povlakem, takže povlak může být neúplný nebo částečný a přes to byl získán nový výrobek se zlepšenými vlastnostmi. Z tohoto hlediska je třeba si povšimnout toho, že důsledkem použití diamantového výrobku podle vynálezu bude zlepšený přenos tepla na řezných hranách vystavených extrémnímu teplu. Dojde také ke zvýšené tvrdosti, když se použije výrobek podle vynálezu pro stříhání, oděr, řezání pilou a tvorbu drátu (průtažnou maticí) a pro podobné účely.

Výhody vynálezu tedy zahrnují schopnost vytvářet diamantový výrobek mající povrchový film, který bude odolnější proti štípání. Jinou výhodou je tenký film, který může být z izotopově čistého diamantu a bude mít vyšší tepelnou vodivost než běžný diamant, a bude tak schopen odvádět teplo účinnějším způsobem. Další výhodou je diamantový výrobek mající vnější vrstvu, která je odolnější tvorbě mikroskopických trhlin v důsledku zabudovaných tlakových pnutí ve vnější epitaxiálně narostlé vrstvě. Tyto a jiné výhody budou zřejmé odborníkům v oboru na základě popisu v tomto spisu.

Příklady provedení vynálezu

V patentové přihlášce USA č.07/536 371 z 11.6.1990 jsou

uváděný izotopově čistě ^{12}C a ^{13}C . Na uvedenou patentovou přihlášku se zde výslovně odvoláváme. U izotopově čistého ^{12}C a ^{13}C bylo zjištěno, že ^{13}C má nižší mřížkový parametr a vyšší pružnou konstantu než diamant složený z ^{12}C . Mřížkový parametr diamantu je totiž funkcí izotopového složení, jak je zřejmé z následující tabulky:

Izotopové složení	Mřížkový parametr (Å)
99,9% ^{12}C	3,56713
62% ^{12}C	3,56696
32% ^{12}C	3,56679
1% ^{12}C	3,56669

Tvrдость materiálu je úměrná pojivové energii na jednotku objemu. Náhrada ^{13}C za ^{12}C neovlivňuje pojivové síly, jelikož chemická povaha kovalentních vateb se nemění, takže čistý výsledek je to, že se jednotkový objem stává menší a hustota pojivové energie se zvětšuje. V důsledku toho bude mít diamant na bázi ^{13}C vyšší hustotu pojivové energie než jakýkoli jiný diamant a bude mít tak nejvyšší atomovou hustotu z jakýchkoli známých materiálů. Očekává se tak, že ^{13}C bude tvrdší, než jakýkoli přírodní diamant. Podobně také vyšší mřížková konstanta povede k vyššímu modulu pro ^{13}C diamant.

Bylo zjištěno, že jednokrystalový izotopově čistý ^{12}C a ^{13}C mají zlepšenou tepelnou vodivost. Neočekávaně bylo také zjištěno, že polykrystalové izotopově čisté ^{12}C a ^{13}C mají podstatně vyšší tepelnou vodivost než by se dalo očekávat vzhledem k rozptylu na hranici zrn a jiným okolnostem. To je popsáno v patentové přihlášce USSN č. 727 016 z 8.7.1991, na kterou se zde výslovně odvoláváme.

Pokud jde o nový diamantový výrobek, izotopově čistý povlak šíří teplo vzhledem ke svým lepším tepelným vlastnostem rychleji, takže teplo vytvářené na řezných hranách obsahujících diamantové částice se bude šířit po větším objemu diamantu a bude odváděno s menším celkovým vzestupem teploty. Jelikož je povlak vystaven stlačení, bude dále

diamantový výrobek podle vynálezu odolnější vůči štípání. Diamantové slisované výrobky obsahující stlačenou vrstvu diamantu by se měly opotřebovávat pomaleji a měly by snášet vyšší přírodní rychlosti, než běžné diamantové slisované výrobky, a to vzhledem k vyšší tepelné vodivosti a větší odolnosti proti štípání ve srovnání s běžnými diamantovými slisovanými výrobky. V konstrukci diamantové průtažné matrice potlačí zabudované tlakové pnutí ve vnější, epitaxiálně narostlé vrstvě tvorbu mikroskopických trhlin a bude mít za následek lepší vlastnosti průtažných matic na výrobu drátu.

Diamantové abrazivní částice mající stlačenou diamantovou vrstvu zajistí delší životnost při použití jako leštících materiálů pro dekorativní kameny, jako leštěný mramor, žula, onyx apod. Použití pro leštící účely zahrnují dále drahokamy a polodrahokamy, jako safír, topas, citrin, opál, YAG, spinel, peridot, granát, titaničitán strontnatý, achát, sodalit, lazurit, haematit, jade, obsidián, ametyst, smaragd, rubín a rutil. Dále budou mít abrazivní kola pro ostření nástrojů, zejména používaná pro ostření pil a hrotů z karbidu wolframu, budou mít při použití diamantového výrobku podle vynálezu zlepšené vlastnosti a životnost. Při použití pro diamantové pily toto platí tam, kde se používají diamantové pily obsahující diamantový výrobek podle vynálezu pro řezání křemíku, safíru, GaAs nebo germania na plátky.

Výrobek podle vynálezu dále přináší zlepšené vlastnosti a životnost u diamantových rýsovacích jehel, jaké se používají pro řezání okenního a zrcadlového skla, jakož i pro orýsovávání polovodičových plátek. Výrobek podle vynálezu bude také mít zlepšené vlastnosti a životnost při vrtání do skal, jako je jádrové vrtání, vrtání naftových vrtů a řezání dlažby. Rovněž se při použití diamantového výrobku podle vynálezu zlepší broušení a leštění čoček a hranolů, kde se diamantu používá primárně pro tvarování a leštění optické plochy. Dále se při leštění jiného diamantového materiálu bude diamantový výrobek podle vynálezu v ostrohranné formě opotřebovávat podstatně pomaleji, čímž se zvýší rych-

lost účelu a sníží se náklady při takových pochodech. Konečně může být diamantový výrobek podle vynálezu v listině 1 formě použit jako přívodní materiál při vysokotlakové a vysokoteplotní výrobě polykrystalických diamantových slisovaných výrobků. Výše uvedené aplikace představují pouze několik použití a výhod, kterých se dosáhne při použití diamantového výrobku podle vynálezu, jak bude zřejmé odborníkům v oboru na základě studia tohoto popisu.

V jedné formě má diamantový výrobek podle vynálezu jádro složené z diamantu přirozeně se vyskytujícího izotopového složení (buď přírodního nebo syntetického diamantu) a povlak sestávající v podstatě z izotopově čistého ^{12}C . V jiné formě je jádro vytvořeno z izotopově čistého ^{13}C a povlak je složen z izotopově čistého ^{12}C . V tomto případě přebírá přídatně diamantový výrobek výhodu samotného jádra z ^{13}C s jeho zlepšenými vlastnostmi, jak bylo uvedeno výše. Konečně může být jádro a povlak vytvořeny z izotopových směsí ^{12}C a ^{13}C , kde obsah ^{13}C bude nejméně o 1 hmot.% vyšší, než je obsah ^{13}C v jádru, takže mřížkový parametr jádra bude nižší, než je mřížkový parametr povlaku. S výhodou jsou rozdíly v obsahu ^{13}C mezi jádrem a povlakem nejméně okolo 10% a nejvýhodněji nejméně okolo 50%. Je dávana přednost tenkým vrstvám, takže povlak neuvádí jádro pod napětí dostatečné pro roztažení jádra v jeho rovinách štěpení. Z tohoto důvodu nejsou s výhodou roviny štěpení exponovány na povrchu diamantového jádra.

Pokud jde o diamantové jádro, může sestávat z diamantových částic vytvořených buď vysokotlakovými a vysokoteplotními postupy dobře známými v oboru, nebo může být vytvořeno postupy nanášení par chemických látek, také dobře známými v oboru. Z tohoto hlediska může být polykrystalický slisovaný výrobek nebo vrstva tvarovány v nejrůznějších tvarech včetně válcového a prstencového v případě pružných matic pro tažení drátů. Dále může být polykrystalická vrstva nebo slisovaný výrobek v nepodporované nebo podporované formě, kde nosič je tvořen kovem, jinou diamantovou

vrstvou podobného nebo odlišného izotopového složení, spojeného karbidu kovu (například karbidu wolframu, s výhodou spojeného kobaltu) nebo jiný materiál známý v oboru.

Bez ohledu na tvar jádra nebo zda je v částicové nebo polykrystalické formě, je povlak nanášen na alespoň část povrchů diamantu, přičemž vrstva je izotopově rostlá. Jak bylo uvedeno výše, nutí epitaxiální povaha povlaku povlak k tomu, aby měl stejný mřížkový parametr jako jádro. Jelikož má povlak přirozeně větší mřížkový parametr než má jádro, bude povlak vystaven stlačení. Tvorba epitaxiální povlakové vrstvy obsahující méně ^{13}C než jádro se provádí s výhodou postupy nanášení par chemických látek.

Pokud jde o běžné CVD postupy použitelné podle vynálezu, přivádí se v počátečním pochodu plynné směsi uhlovodíku a vodíku do reaktoru pro CVD postupy. Zdroje uhlovodíků mohou zahrnovat plyny řady methanu, například methan, ethan, propan; nenasycené uhlovodíky, jako například ethylen, acetylen, cyklohexen a benzen; apod. Nejvýhodnější je však methan. Používá se buď uhlíku-12, uhlíku-13 nebo směsi uvedené výše pro tyto uhlovodíkové zdroje se v souladu se zásadami vynálezu. Molární poměr uhlovodíku k vodíku se pohybuje v širokém rozmezí od okolo 1:10 do okolo 1:1000, přičemž je dávana přednost 1:100. Tato plynná směs může být případně ředěna inertním plynem, například argonem. Plynná směs se alespoň částečně tepelně rozkládá jedním nebo více postupy známými v oboru. Jeden z těchto postupů spočívá v použití horkého vlákna, které je normálně vytvořeno z wolframu, molybdenu, tantalu nebo jejich slitin. Takový postup je popsán v patentovém spisu USA č. 4 707 384.

Částečný rozklad plynné směsi může být také prováděn s pomocí výboje stejnosměrného proudu nebo vysokofrekvenčního elektromagnetického záření pro vytváření plazmatu, jak je navrhováno v patentových spisech USA č. 4 749 587, č. 4 767 608 a 4 830 702, a patentovém spisu USA č. 4 434 188 pokud jde o mikrovlny. Podklad může být bombardován během rozkladného postupu CVD nanášení par chemické látky v

souladu s patentovým spisem USA č. 4 740 263.

Bez ohledu na obzvláštní způsob použitý pro vytvoření čístečně rozložené plynné směsi, je diamantové jádro udržováno při zvýšené teplotě tvorby diamantu nanášením par chemických látek, která je typicky v rozmezí od okolo 500°C do 1100°C a s výhodou v rozmezí od okolo 850°C do 950°C, kde je růst diamantu nejrychlejší, za účelem minimalizování velikosti zrna. Jsou doporučovány tlaky v rozmezí od okolo 1,33 Pa do 133,32 kPa, s výhodou od 13,33 do 106,65 kPa, přičemž menšímu tlaku je dáвана přednost. Podrobnosti o CVD postupech jsou dále uvedeny v článku Anguse a kol., "Low-Pressure Metastable Growth of Diamond and 'Diamondlike' Phases" ve Science, sv.241, str.913 až 921, 19.08.1988 a Bachmanna a kol. "Diamond Thin Films" v Chemical Engineering News, str.24-39, 15.05.1989. Na tuto literaturu se zde odvoláváme.

Jak je uvedeno výše, může se diamantové jádro nechat růst postupy CVD nanášením par chemických látek, nebo se nechá růst vysokotlakými a vysokoteplotními postupy zahrnujícími přímý růst polykrystalického diamantu nebo růst polykrystalického diamantu a potom slinování do tvorby vhodného dílu. Vysokotlaké a vysokoteplotní postupy jsou v oboru dobře známy. V této souvislosti se odvoláváme na patentové spisy USA č. 3 141 746, 3 381 4281, 3 609 828, 3 745 623 a 3 831 428, poskytující podrobnosti takových lisovacích postupů. Na tyto spisy se zde odvoláváme jak na součást popisu.

JUDr. Otakar ŽVORČÍK
advokát

0 5 0 9 7 9	č.j.
0 3 . I X . 9 2	došlo
ÚŘAD PRO VYHLEDÁVÁNÍ A OBJEVY	

1. Diamantový výrobek vyznačený tím, že obsahuje diamantové jádro s obsahem nejméně okolo 1 hmot.% ^{13}C a epitaxiální diamantový povlak s obsahem nejméně o 1 hmot.% ^{13}C méně, než je obsaženo v uvedeném diamantovém jádru.
2. Diamantový výrobek podle nároku 1 vyznačený tím, že uvedené jádro obsahuje diamant přírodního izotopového složení a uvedený povlak je zvolen z izotopově čistého diamantu ^{12}C nebo diamantu ^{13}C .
3. Diamantový výrobek podle nároku 1 vyznačený tím, že uvedené jádro je diamant ^{13}C a uvedený povlak je diamant ^{12}C .
4. Diamantový výrobek podle nároku 1 vyznačený tím, že je v částicové formě.
5. Diamantový výrobek podle nároku 1 vyznačený tím, že uvedené jádro obsahuje polykrystalickou vrstvu nebo polykrystalický slisovaný materiál.
6. Diamantový výrobek podle nároku 5 vyznačený tím, že uvedené jádro je vytvořeno jedním nebo více vysokotlakými a vysokoteplotními postupy nebo nanášením par chemických látek.
7. Diamantový výrobek podle nároku 1 vyznačený tím, že uvedený povlak je vytvořen nanášením par chemických látek.
8. Diamantový výrobek podle nároku 5 vyznačený tím, že jádro je prstencové.
9. Diamantový výrobek podle nároku 8 vyznačený tím, že uvedené prstencové jádro je podporováno prstencem z kovového karbidu.
10. Diamantový výrobek podle nároku 1 vyznačený tím, že uvedený povlak obsahuje alespoň o okolo 10 hmot.% méně diamantu ^{13}C , než je obsaženo v uvedeném jádře.
11. Způsob výroby diamantového výrobku vyznačený tím, že se nechá na jádru diamantu epitaxiálně růst diamantový povlak, přičemž tento diamantový povlak obsahuje nejméně o okolo 1 hmot.% méně diamantu ^{13}C než je obsaženo v uvedeném

diamantového jádra.

12. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že uvedený povlak je zcela obaleno nanášením par chemických látek.

13. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že se uvedený povlak nechá růst na jádře zvoleném z částicového diamantu a polykrystalického slisovaného materiálu nebo vrstvy.

14. Způsob podle nároku 13 vyznačený tím, že uvedený polykrystalický slisovaný materiál nebo vrstva je vytvořen vysokoteplotními a vysokotlakými postupy nebo nanášením par chemických látek.

15. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že uvedený povlak obsahuje nejméně o okolo 10 hmot. % méně diamantu ^{13}C než obsahuje uvedené jádro.

16. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že uvedené jádro obsahuje diamant přirozeného izotopového složení a uvedený povlak se volí z izotopově čistého diamantu ^{12}C nebo diamantu ^{13}C .

17. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že jádro je vytvořeno z diamantu ^{13}C a uvedený povlak je vytvořen z diamantu ^{12}C .

18. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že diamantový výrobek je v částicové formě a je potom vystaven podmínkám vysokotlakého a vysokoteplotního zpracování pro vytvoření polykrystalického slisovaného výrobku.

19. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že uvedený povlak pokrývá pouze část uvedeného jádra.

20. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že uvedené jádro je zcela obaleno uvedeným povlakem.

JUDr. Ota ŠVORČÍK
advokát