



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C01B 32/25 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016151165, 15.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
15.05.2015

Дата регистрации:  
08.10.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
28.05.2014 US 14/120,508

(43) Дата публикации заявки: 02.07.2018 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 08.10.2019 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 28.12.2016

(86) Заявка РСТ:  
US 2015/030963 (15.05.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/183589 (03.12.2015)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ХОДЕС Дэниел (US),  
НЬЮМАН Арнольд Л. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЮНИТ СЕЛЛ ДАЙМОНД ЭлЭлСи (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2012/0040868 A1, 16.02.2012. RU  
2041166 C1, 09.08.1995. RU 2473463 C2,  
27.01.2013. US 2004/0258918 A1, 23.12.2004. US  
2011/0014112 A1, 20.01.2011. Ф. ЛЕЙТВЕЙН,  
Ш. ЗОММЕР-КУЛАЧЕВСКИ,  
Кристаллография, Москва, Высшая школа,  
1968, с.с. 138-140, 178, 179. ОРГАНИЧЕСКИЙ  
СИНТЕЗ И КОМБИНАТОРНАЯ ХИМИЯ,  
ХРОНИКА, Химия гетероциклических  
соединений, 1999, (см. прод.)

## (54) СПОСОБ СИНТЕЗА АЛМАЗА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при  
получении искусственных алмазов. Молекулу со  
структурой тетраэдрана из ряда, включающего  
бензвален, 3,4-диазабензвален или 2,3,4-метинил-  
циклобутанон, подвергают реакции с атомом  
углерода, не содержащим радикальных примесей,  
полученным из углеводородного источника,  
выбранного из группы, включающей алканы,  
циклоалканы и кубан, посредством воздействия  
на указанный углеводород разрядом высокой  
энергии. Реакцию проводят в паровой фазе или в  
твердом состоянии. Для проведения реакции в

паровой фазе указанные потоки реагентов  
формируют в инертном газе-носителе и  
объединяют их непосредственно вблизи  
подложки. Получают структуры алмаза, из  
которых на подложке формируется алмазная  
масса. В твердом состоянии гомогенную смесь  
указанных молекул со структурой тетраэдрана и  
кубана в мольном соотношении примерно 8:1  
помещают в высокоэнергетическую разрядную  
ячейку на период времени, достаточный для  
завершения реакции образования алмаза.  
Изобретения позволяют получить ультрачистый

алмаз без использования высоких давлений и температур, а также без последующей очистки

полученного продукта. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 2 пр.

(56) (продолжение):

по. 5, с. 714. **ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. ПРАКТИКУМ.** Красноярск, ФГОУ ВПО "Сибирский федеральный университет", 2007, с.с. 10-12, рис. 7.

R U 2 7 0 2 5 7 4 C 2

R U 2 7 0 2 5 7 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C01B 32/25* (2018.08)

(21)(22) Application: **2016151165, 15.05.2015**

(24) Effective date for property rights:  
**15.05.2015**

Registration date:  
**08.10.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**28.05.2014 US 14/120,508**

(43) Application published: **02.07.2018 Bull. № 19**

(45) Date of publication: **08.10.2019 Bull. № 28**

(85) Commencement of national phase: **28.12.2016**

(86) PCT application:  
**US 2015/030963 (15.05.2015)**

(87) PCT publication:  
**WO 2015/183589 (03.12.2015)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i  
Partnery"**

(72) Inventor(s):

**HODES, Daniel (US),  
NEWMAN, Arnold, L. (US)**

(73) Proprietor(s):

**UNIT CELL DIAMOND LLC (US)**

(54) **DIAMOND SYNTHESIS METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in production of artificial diamonds. Molecule with a tetrahedrane structure from a series containing benzvalene, 3,4-diazabenzvalene or 2,3,4-methynyl-cyclobutanone, is reacted with a carbon atom, which does not contain radical impurities obtained from a hydrocarbon source selected from a group comprising alkanes, cycloalkanes and a cubane, by exposing said hydrocarbon to high-energy discharge. Reaction is carried out in a vapour phase or in a solid state. To carry out the reaction in the vapour phase, said streams of reagents are formed in an inert carrier gas and are combined directly near the

substrate. Diamond structures are obtained, from which a diamond mass is formed on the substrate. In the solid state, a homogeneous mixture of said molecules with a tetrahedron and cubane structure in molar ratio of approximately 8:1 is placed in a high-energy discharge cell for a period of time sufficient to complete the diamond formation reaction.

EFFECT: invention enables to obtain ultra-pure diamond without using high pressures and temperatures, as well as without subsequent purification of the obtained product.

13 cl, 2 ex

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к синтезу алмаза и к искусственным алмазным массам.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Алмаз является ценным материалом благодаря своим свойствам: твердости (10 по шкале твердости Мооса), термостойкости, высокой теплопроводности при комнатной температуре (приблизительно 2000 Вт/м.К), очень низкой среднеквадратичной вибрации при комнатной температуре (0,002 нм), высокому коэффициенту преломления (2,4), оптической прозрачности от инфракрасной до видимой области и УФ - флуоресценции.

Из-за своей широкой запрещенной зоны (5,45 эВ) алмаз является превосходным электрическим изолятором (10<sup>16</sup> Ом). Найдено, что алмаз с присадкой бора (синий алмаз) является полупроводником р-типа, имеющим высокую дырочную подвижность и устойчивость к электрическому пробое. Такие свойства могут обеспечить алмазу полезность при применении в качестве подложек для микроэлектронных устройств, защитных покрытий против ультрафиолетового света, окон высокоэнергетического лазера и даже алмазных полупроводниковых приборов. Такие применения требуют, чтобы алмаз имел высокий уровень очистки.

Известны многие способы синтеза алмаза. С помощью этих способов получают алмаз либо из элементарного углерода, либо из элементарного углерода, полученного из соединения или соединений углерода, где в этих способах элементарный углерод подвергают воздействию таких условий, при которых углерод формирует кристаллические разновидности, известные как алмаз. Как правило, в этих способах используются высокое давление, высокие температуры, или высокие уровни выделения энергии. Кроме того, для очистки часто необходимы последующие обработки. Однако в большинстве этих способов не производится ультрачистый алмаз.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей настоящего изобретения является синтез алмаза.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение алмаза с помощью синтеза соединения со структурой тетраэдра и атома углерода.

Кроме того, еще одной задачей настоящего изобретения является создание алмазных масс.

### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Настоящее изобретение обеспечивает алмазы и алмазные массы, изготовленные на их основе.

Используемые термины:

Синтез: используемый в настоящем документе означает реакцию соединения со структурой тетраэдра с атомом углерода с образованием алмаза. В настоящем описании слова "тетраэдраноидальная структура" и "структура тетраэдра" используются как синонимы.

Выражение «никакого затравочного кристалла», используемое в настоящем документе, означает, что никакой затравочный кристалл либо из алмаза, либо из другого минерала не используется для производства либо алмаза, либо алмазной массы. Никакой алмазный затравочный кристалл или другой затравочный минеральный кристалл не предлагаются для продукта алмазной массы.

Выражение «гомогенная морфология», используемое в настоящем документе означает, что алмазная масса продукта является, по меньшей мере, пограничной, без твердых частиц в структуре и внешнем виде. Выражение «никакого окрашивания в

результате образования» означает, что настоящая алмазная масса просто не подвергается обесцвечиванию, как следствие формирования с помощью комбинаторного синтеза. Обычные синтетические алмазы, как правило, показывают желтое или желто-коричневое окрашивание, как результат включений окиси азота в кристалл алмаза

5 благодаря условиям чрезвычайно высокого давления/температуры высокого давления (НР/НТ), используемых в обычных способах формирования алмаза в присутствии воздушной атмосферы. Существующая алмазная масса не страдает от этих неблагоприятных условий, в силу того, что условия НР/НТ помогают избежать присутствие какого бы то ни было атмосферного воздуха.

10 Выражение «нет азотных газопоглотителей» означает, что никакие соединения или металлы не добавляются к настоящей алмазной массе во время роста для предотвращения формирования включений оксидов азота. В обычных реакциях формирования искусственного алмаза с использованием условий НР/НТ, протекающих под атмосферой воздуха, азотные газопоглотители должны быть добавлены для того,

15 чтобы поглощать или вступать в реакцию с азотом в воздухе для предотвращения реакции азота и кислорода, формирующих оксиды азота.

Обычно алюминий или титан использовались для удаления азота из процесса роста алмазного кристалла. Напротив, настоящая алмазная масса является свободной от азота. Таким образом, никакое цветное зонирование не присутствует в алмазной массе,

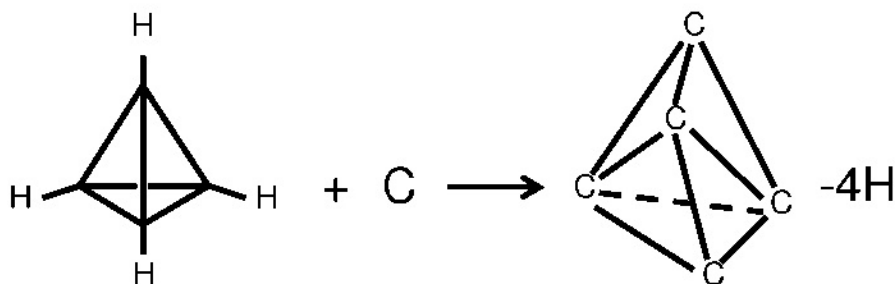
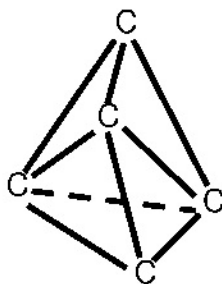
20 полученной с помощью синтеза алмаза.

Выражение «никакого цветного зонирования» означает, что настоящая алмазная масса не содержит никаких отличительных цветных зон из-за присутствия примесей в отличие от натурального и искусственного алмаза, полученного традиционным путем. "Комбинаторный синтез алмаза" (Hodes, заявка на патент США №. 13/204218, поданная

25 5 августа, 2011, исправившая приоритет патентной заявки № 61/344510, поданной 11 августа 2010, включенной в настоящий документ в виде ссылки), направлен на синтез алмаза в газовой фазе, в которой атом углерода (C), не содержащий никаких метастабильных радикальных примесей (метильного радикала  $-CH_3$ -, метиленового ди-радикала  $-CH_2$ -, три-радикала метина  $-CH=$ ), получен из углеводородного источника.

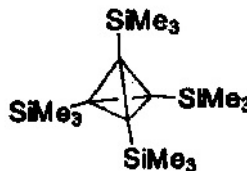
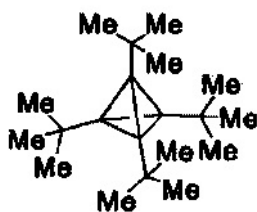
30 Этот атом углерода, полученный таким образом, реагирует с соединениями, полученными с помощью каталитической обработки ацетилена. Комбинаторная реакция этих двух реагентов приводит к получению алмаза, который осаждается из газовой фазы. Не ограничиваясь теорией, полагают, что соединение, полученное с помощью каталитической обработки ацетилена, имеет структуру тетраэдра, хотя это переходное

35 состояние и в низкой концентрации. Специалисту, работающему в данной области техники, будет понятно, исходя из настоящего описания, что продуктом этой реакции является алмаз. Изображения 2D и 3D структур алмаза представлено ниже.



Настоящее изобретение ориентировано на синтез алмаза. Формирование алмаза, как описано в данном описании и предыдущем авторском описании, выполняется способом, в целом отличающимся от типичных способов формирования алмаза. Синтез алмаза зависит от химической модификации молекул, имеющих структуры, подобные алмазу. То есть, они являются структурно тетраэдрическими или почти тетраэдрическими, и имеют химическую реакционную способность, которая может быть использована для изменения их структуры с получением алмаза. Стабильные структуры тетраэдрана известны в данной области техники. Их стабильность является артефактом четырех больших заместителей на четырех углеродистых атомах в составе молекулы. Однако именно этот очень большой пространственный объем делает их неподходящими для использования в качестве реагентов в реакции формирования алмаза.

Тетракис-трет-бутил тетраэдран	Тетракис-триметилсилил тетраэдран
--------------------------------	-----------------------------------

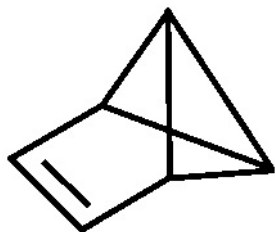


Формирование алмаза этого описания осуществляется реакцией атома углерода, свободного от метастабильных радикальных примесей, который получен от источника углеводородов, со вторым химическим соединением, структура которого тесно связана со структурой тетраэдрана. На самом деле для целей настоящего изобретения сам по

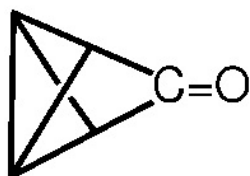
себе тетраэдран рассматривается как структура тетраэдрана. Эти соединения со структурой тетраэдрана обычно понятны, в основном, как тетраэдраны, имеющие 3,4 связи СС, замещенные частицами "вставок".

Примеры трех известных соединений со структурой тетраэдрана, используемых в этой реакции формирования алмаза, показаны ниже (для простоты названы как NON-IUPAC).

Соединение I - Бензвален ( $C_6H_6$ )  $bp=77,558^{\circ}C$  (760 мм рт.ст.) давление паров составляет 106,123 мм рт.ст. при  $25^{\circ}C$ . "Вставленная" частица представляет собой  $-CH=CH-$  (этилен).



Соединение II - 2,3,4-метинил-циклобутанон ("Тетраэдранон", "Карбонильный тетраэдран") ( $C_6H_4O$ )  $bp=-37^{\circ}C$  (имеется некоторое разложение). Вставленной частицей является CO (карбонил, монооксид углерода).



Соединение III - 3,4,5-метинил-дигидро-1,2-пиразол(3,4-диазабензвален)( $C_4H_4N_2$ ); разлагается приблизительно при температуре  $-60^{\circ}C$ . Вставленной частицей является  $-N=N-$  (дiazot), то есть азидная группа.



Три соединения со структурой тетраэдрана, подробно описанные выше, имеют достаточную термодинамическую стабильность, которая будет использоваться в качестве реагента в реакциях формирования алмаза, подробно описанного ниже, при условии, что соответствующее связанное с манипуляциями осторожное обращение используется с учетом их индивидуальных особенностей. Тем не менее, не следует рассматривать эти соединения в основном, как термодинамически стабильные. На самом деле эти соединения очень нестабильны, что используется в синтезах алмаза этого описания. Диазабензвален и 2,3,4-метинил-циклобутанон ("тетраэдранон") разлагаются с выбросом замещающей группы ( $N_2$  и CO, соответственно) к переходной разновидности  $C_4H_4$ , которая может быть обнаружена спектроскопическим способом как димер  $C_8^{3/4}$ , свидетельствующий о начальной стадии формирования циклобутадиена. Присутствие дициклобутадиена в среде реакции формирования алмаза весьма

нежелательно, потому что он также обладает высокой реакционной способностью и будет производить продукты конденсации, которые неизбежно будут загрязнять алмазную массу при формировании. Таким образом, использование этих соединений в синтезах алмаза требует строгих технических приемов манипулирования. В

5 противоположность этому, бензвален ( $C_6H_6$ ) сам по себе не разлагается; скорее он преобразуется в бензол ( $C_6H_6$ ) в условиях синтезов алмаза, описанных в настоящем документе. Несмотря на более предпочтительные свойства бензвалена по сравнению с диазбензваленом или "тетраэдраноном" в синтезах элементарной алмазной ячейки

10 настоящего описания, специалист, работающий в данной области техники, сможет понять, что ослабление строго управляемого осторожного обращения может привести к примеси, которая крайне нежелательна и контакт которой с алмазной массой при формировании последней должен быть предотвращен.

Соединения I и II являются достаточно стабильными в присутствии кислорода, и имеют хорошую стабильность при температурах окружающей среды. Соединение III

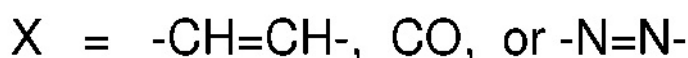
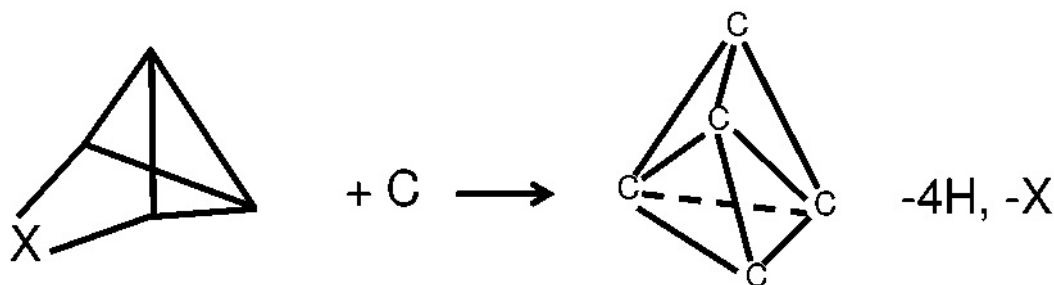
15 разлагается при температуре приблизительно  $-60^\circ C$  и нестабильно в присутствии кислорода. Соединения I и II разлагаются быстро и даже бурно, если они контактируют с заостренными поверхностями. Соединения I и II чувствительны к быстрому нагреву, и скорость нагрева не должна превышать  $5^\circ C$  в минуту. Соединения I, II и III хранятся и используются в инертных атмосферах, таких как гелий или аргон, причем такие газы

20 для проведения научно-исследовательских работ должны использоваться с чистотой, при которой содержание примесей составляет не более чем 10 ppm, и которые можно идентифицировать с помощью газовой хроматографии/массовой спектрометрии (ГХ/МС). Манипуляция с реагентом в анаэробной окружающей среде исключает образование

25 C - индуцированных радикалов, приводящих к примесям в реагентах, которые оказывают негативное влияние на получаемую элементарную алмазную ячейку, формирующуюся в процессе реакций, в которых они используются. Таким образом, поддерживается соответствующий уровень чистоты инертных газов, использованных в реакциях формирования элементарной алмазной ячейки. В одном варианте

30 осуществления чистота поддерживается путем использования техники Шленка (двойной трубопровод).

Все три соединения реагируют с "чистым" атомом углерода для создания алмаза наряду с сопутствующим удалением 4 атомов водорода и "вставкой" разновидностей ( $HC=CH$ ,  $CO$ ,  $N_2$  соответственно для соединений I, II и III).



Алмазы собираются для формирования алмазной массы. Таким образом, алмазная



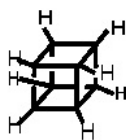
масса формируется с помощью сборки множества молекул алмаза.

Спектральное исследование алмаза, сформированного с помощью этого способа, при использовании эффекта Рамана или отражательной способности инфракрасного излучения, показывает только пики, связанные с алмазом. Например, С-Н полосы

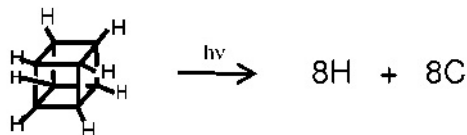
валентных колебаний в районе  $2800-3000\text{ см}^{-1}$ , как правило, наблюдаемых для способа CVD (химического газового отложения) алмаза с использованием газа метана, не наблюдаются. Графитные примеси ( $sp^2$  атома углерода) при  $1580\text{ см}^{-1}$ , которые часто наблюдаются в CVD алмазе, не наблюдаются. Наблюдается заостренный пик при  $1328-1332\text{ см}^{-1}$ , характерный для алмаза.

Источники атомарного углерода могут включать насыщенные углеводороды, такие как метан, этан и циклоалканы. В одном варианте осуществления источником атомарного углерода является кубан.

Кубан ( $C_8H_8$ ), MW=104,1491, Tпл.=131°C, bp=133°C давление паров=1,1 мм @25°C



Кубан, у которого энергия деформации составляет 166 ккал/моль, разлагается полностью в условиях высокого уровня энергии окружающей среды с образованием водорода и углерода, свободного от метастабильных радикальных примесей. В одном варианте осуществления кубан разлагается на водород и углерод, свободный от метастабильных радикальных примесей, с использованием сверхвысокочастотного разряда (1 кВт при соответствующих 12 ГГц).



Другие источники, такие как метан, этан и циклоалканы не разлагаются до атомарного углерода, свободного от метастабильных радикальных примесей, но могут использоваться в качестве таковых источников в газовой фазе реакций, формирующих алмазы, если преодолеваются осложнения, связанные с метастабильными радикальными примесями. Ненасыщенные углеводороды являются непригодными в качестве источников атомов углерода, свободных от метастабильных радикальных примесей.

В одном варианте осуществления реакция формирования алмаза проводится в газовой фазе. В другом варианте осуществления реакция формирования алмаза осуществляется в твердом состоянии. В одном варианте осуществления твердофазной реакции, формирующей алмаз, применяется высокая стехиометрическая степень точности, чтобы гарантировать высокую степень чистоты алмазному продукту. Избыточное количество кубана (источника атомов углерода) вносит примеси графита и аморфного углерода в алмазный продукт. Избыточное количество соединений со структурой тетраэдрана может вводить СН, графит и даже гетероатомные примеси в алмазный продукт.

Стехиометрическое соотношение соединений тетраэдрана-к-кубану составляет 8:1. В

одном варианте осуществления стехиометрическое соотношение соединений тетраэдрана-к-кубану составляет строго 8:1.

Таким образом, в одном варианте осуществления исходные растворы кубана и соединений со структурой тетраэдрана, которые будут использоваться, подготовлены и проанализированы с помощью жидкостной хроматографии для определения концентрации и наличия примесей. Примеси отличаются в зависимости от используемого соединения тетраэдрана. Например, основной примесью в бензвалене является бензол, который печально известен передачей примесей графита в алмаз. "Тетраэдранон" разлагается, выделяя монооксид углерода и, перестраивается до циклобутана, который спектроскопически анализируется в виде димера, дициклобутана.

"Тетраэдранон" может быть отделен от этой примеси с помощью медленной и осторожной сублимации при  $-78^{\circ}\text{C}$ , погружением в охлаждающий термостат (метод "холодного пальца") и извлечением в атмосфере инертного газа. Специалист-практик поймет, что осторожное обращение должно осуществляться для этих соединений со структурой тетраэдрана, исходя из их ранее описанных свойств: бензвален и "тетраэдранон" должны нагреваться осторожно, как ранее описано, а диазабензвален должен использоваться приблизительно ниже  $-60^{\circ}\text{C}$ , полностью в анаэробных условиях. Коммерчески доступные измерительные приборы жидкостной хроматографии применимы для количественных и качественных анализов, необходимых для изучения исходных растворов реагентов. Кроме того, компьютерные базы данных доступны совместно с такими приборами для качественного анализа примесей (если таковые имеются), и такие измерительные приборы могут обеспечить четырехзначную точность измерения (и даже выше) для количественных анализов в этих реакциях. Это позволяет найти предпочтительные уровни точности реакций формирования элементарной алмазной ячейки.

Чистота алмаза, полученного в твердой фазе реакции формирования алмаза, является артефактом чистоты использованных реагентов. Таким образом, процесс начинается с использования очищенных реагентов. Более определенно, очищены источник атомов углерода и соединения со структурой тетраэдрана. В одном варианте осуществления растворы индивидуальных реагентов приготавливаются для анализа и стандартизации с помощью жидкостной хроматографии или с помощью спектроскопического анализа. Если анализ подтверждает требуемую чистоту, необходимую для реакции, тогда приготавливаются стандартизированные исходные растворы с точно определенной концентрацией.

В одном варианте осуществления соединение со структурой тетраэдрана (в этом примере, бензвален) надлежащим образом очищается, путем помещения его в сосуд Шленка (с двойным коллектором), имеющим резьбовой широкий входной порт, порт перегородки и клапанные переключки газ/вакуум, функционально связанные с аппаратом двойного действия, связанного с потоком инертного газа (аргона). Сосуд охлаждается до температуры между  $-20^{\circ}\text{C}$  и  $-45^{\circ}\text{C}$  и затем вакуумируется до удаления бензола (если таковой имеется). Вводится инертный продувочный газ и отбирается определенное количество пробы для анализа с помощью ГХ/МС для определения присутствия примесей. При отсутствии примесей растворитель, такой как дихлорметан (в одном варианте осуществления, по меньшей мере, растворитель высокой чистоты) перегоняется в атмосфере аргона от  $\text{CaH}_2$ , добавляется, чтобы приготовить исходный раствор, определенное количество которого анализируется с помощью жидкостной хроматографии для проверки концентрации раствора. Исходные растворы "тетраэдранона" и кубана приготавливаются подобным образом. Кубан также может

быть очищен путем сублимации в вакууме. Повторные сублимации кубана, как известно, обеспечивают в целом продукт очень высокой чистоты с малым количеством потерь.

В другом варианте осуществления, по способу Шленка (множественные магистрали) используются линии передачи раствора для доставки реагентов к соответствующим реакционным приемникам. Растворы охлаждаются, и затем удаляется растворитель под вакуумом. Подтверждение полного удаления растворителя осуществляется путем ГХ/МС анализа инертного продувочного газа. В качестве альтернативы соединения со структурой тетраэдрана I и II очищаются с использованием коммерчески доступного прибора количественной жидкостной хроматографии.

Растворы источника атомов углерода (например, кубана) и соединение со структурой тетраэдрана затем комбинируются и переносятся в реакционный сосуд. Этот раствор освобождается от растворителя при пониженном давлении и температуре. Более конкретно, растворы охлаждаются, и растворитель выпаривается при пониженном давлении медленно, чтобы предотвратить кипение с бурлением (толчками). Как только станет ясно, что растворитель, полностью удален, по остающемуся твердому осадку пропускается поток инертного газа с последующим отбором пробы последнего для анализа с помощью ГХ/МС с целью проверки, что никакое количество остаточного растворителя не осталось. Если растворитель остается, процесс повторяется (перекачивается и отбираются пробы) до тех пор, пока не остается никакой остаточный растворитель. Вслед за этим сосуд заполняется инертным газом, герметически закрывается и переносится в сухую камеру для передачи реакционного сосуда в высокоэнергетическую разрядную ячейку. В одном варианте осуществления высокоэнергетическая разрядная ячейка представляет собой микроволновую электропечь, устройство электростатического разряда, или другое обладающее большой энергией разрядное устройство, известное в области технологии расщепления связи. Ячейка герметизируется, удаляется из сухой камеры, подключается к аппарату с двойным коллектором, приспособленным с помощью линий хладагента для циркуляции последнего через систему охлаждения плиты, и выходной порт соединяется с приборами для проведения анализа ГХ/МС, а также любыми дополнительными портами по мере необходимости. После соответствующего охлаждения твердой реакционной смеси в пределах реакционного сосуда, помещенного на плиту с системой охлаждения, подключался электрический разряд для инициирования реакции формирования алмаза, в то время как выходящий поток газа контролировался с помощью ГХ/МС. В одном варианте осуществления этот процесс проводился под вакуумом. В другом варианте осуществления этот процесс проводился в инертном газе. Когда больше продуктов выброса не наблюдалось, что контролировалось с помощью спектроскопии, подвод энергии к разрядной ячейке прекращался, и реакционный сосуд переносился к спектрометру для анализа продукта.

В одном варианте осуществления реакционный сосуд, содержащий твердые продукты реакции, помещали на плиту с системой охлаждения и охлаждали до температуры между  $-20^{\circ}\text{C}$  и  $-45^{\circ}\text{C}$  в микроволновой разрядной ячейке в атмосфере инертного газа. При более высоких температурах соединение (я) со структурой тетраэдрана имеет достаточное давление пара, что может изменить точность стехиометрии.

В другом варианте осуществления в ячейку подавали напряжение для осуществления реакции, которая продолжалась приблизительно от трех до пяти секунд, для реакции масштаба 1 ммоль. В одном варианте осуществления реакция проводилась под вакуумом. В другом варианте осуществления реакцию контролировали с помощью ГХ/МС в порту выходящих потоков газа, чтобы определить момент, когда продукты

выброса больше не обнаруживаются. В варианте осуществления, в котором диазабензвален является реагентом тетраэдрана, плиту с системой охлаждения выдерживали при температуре приблизительно от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $-78^{\circ}\text{C}$  или даже ниже.

Описав, в общем, настоящее изобретение, ниже делается ссылка на конкретные примеры, которые приводятся исключительно для целей иллюстрации и не предназначены, чтобы быть ограничительными.

#### Пример 1:

Реакция формирования твердого состояния алмаза была выполнена следующим образом.

Стекланный цилиндр с тефлоновым покрытием, имеющий диаметр 2 см и высоту стенки 5 см помещали в сосуд Шленка, имеющий резьбовой широкий входной порт, клапанный канал газ/вакуум и порт перегородки, к которому был присоединен с электронным управлением шприцевой насос. Сосуд был герметично закрыт и вакуумирован с последующей подачей аргона и охлаждением в бане с сухим льдом/хлорбензолом при температуре ( $-45^{\circ}\text{C}$ ).

С помощью шприцевого насоса первый, точно стандартизованный раствор 1 ммоль бензвалена в сухом дихлорметане был помещен в содержащийся цилиндр. Второй, точно стандартизованный раствор, содержащий 0,125 ммоль кубана в сухом дихлорметане, был помещен в содержащийся цилиндр, чтобы получить смесь бензвалена и кубана в дихлорметане в соотношении 8:1 (мольных). Трубка шприца (игла) была удалена, и поток аргона был остановлен. Вакуумирование осуществляли медленно, чтобы минимизировать бурление (толчки), затем растворитель был удален под полным вакуумом (приблизительно в течение 10 минут).

Повторно продували аргоном до тех пор, пока визуальное наблюдение за цилиндром не указало, что в нем содержится сухое (растворитель отсутствует) твердое вещество. Часть потока аргона отбирали и анализировали с помощью ГХ/МС для подтверждения полного удаления дихлорметана и отсутствия бензола. Холодная баня затем была удалена. Сосуд переносился через загрузочный шлюз в стерильную камеру с перчатками, имеющую атмосферу аргона, и цилиндр с содержанием гомогенной смеси твердых кубана и бензвалена удалялся из сосуда Шленка и переносился в микроволновую разрядную ячейку. Ячейка затем герметично закрывалась, удалялась из стерильной камеры с перчатками, снабженная линиями хладагента к охлаждающей плите, на которую был установлен реакционный цилиндр, присоединенный к линии Шленка, присоединенный к прибору ГХ/МС на выходном порту ячейки, и хладагент циркулировал через охлаждающую плиту для поддержания реакционной смеси при температуре  $-45^{\circ}\text{C}$ . Подача потока аргона через ячейку была осуществлена с началом мониторинга выходящего потока газа с помощью ГХ/МС. В ячейку было подано напряжение для инициирования реакции формирования алмаза. Когда контроль выходящего потока газа с помощью ГХ/МС показал полное отсутствие в нем водорода или ацетилена (приблизительно в течение 5 секунд), прекращали подачу энергии к разрядной ячейке и циркуляцию хладагента, ячейку открывали для удаления реакционного сосуда. Стекловидный диск, полученный внутри ячейки, переносился к прибору FT-IR для определения коэффициента отражения, который подтвердил, что это алмаз ( $1328\text{--}1332\text{ см}^{-1}$ ). Не было обнаружено никакого графита, аморфного углерода или СН пиков. Масса диска составляла 59,12 мг (выход 98,4% от теоретического).

#### Пример 2:

Реакция формирования алмаза из газообразной фазы была выполнена следующим образом.

Стекланный цилиндр с тефлоновым покрытием, имеющий диаметр 2 см и высоту стенки 5 см был помещен в сосуд Шленка, имеющий резьбовой широкий порт, клапанный канал газ/вакуум и порт перегородки, к которому был прикреплен с электронным управлением шприцевой насос. Сосуд герметично был закрыт и вакуумирован с последующей подачей аргона и охлаждением в бане с сухим льдом/хлорбензолом при температуре (-45°C). С помощью шприцевого насоса раствор 2 ммоль бензвалена в дихлорметане был помещен в контейнерный цилиндр. Второй стекланный цилиндр с тефлоновым покрытием, имеющий диаметр 2 см и высоту стенки 5 см помещался в во второй сосуд Шленка, имеющий резьбовой широкий порт, клапанный канал газ/вакуум и порт перегородки, к которому был прикреплен с электронным управлением шприцевой насос. Сосуд герметично был закрыт, вакуумирован с последующей подачей аргона и охлаждением в бане с сухим льдом-хлорбензолом (при температуре -45°C). С помощью шприцевого насоса раствор 0,125 ммоль кубана в дихлорметане был помещен в контейнерный цилиндр. Линии шприцов (иглы) были удалены из обоих сосудов. Подача потока аргона была прекращена к обоим сосудам. Вакуумирование двух сосудов осуществляли медленно, чтобы минимизировать бурление, затем растворитель был удален под полным вакуумом (приблизительно в течение 10 минут). Аргон повторно пропускался через оба сосуда до тех пор, пока визуальное наблюдение за цилиндрами не указало, что в обоих содержится сухое (растворитель отсутствует) твердое вещество. Часть потока аргона отбирали и анализировали с помощью ГХ/МС для подтверждения полного удаления дихлорметана и отсутствия бензола. Затем была удалена холодная баня. Сосуды были перенесены через загрузочный шлюз в стерильную камеру с перчатками, имеющую атмосферу аргона, цилиндр с кубаном был помещен в испаритель, находящийся в пределах микроволновой разрядной ячейки, и герметизирован. Цилиндр, содержащий бензвален, был перенесен в камеру испарения, имеющую клапанные фитинги газ/вакуум, которые были закрыты. Обе ячейки были перенесены в реактор CVD, присоединены к фитингам газ/вакуум и сконфигурированы для реакции алмазного формирования CVD.

Мишень осаждения, представляющая собой диск кремниевой фольги, была нагрета до температуры 85°C. Затем использование предварительно запрограммированных значений, газового потока, нагрева обоих испарителей и применение энергии к микроволновому разряду, было начато с контролем выходящего потока газа с использованием ГХ/МС. Когда продукты реакции не были обнаружены с помощью ГХ/МС, проведение реакции прекратили, и субстрат привели к комнатной температуре, после чего удалили и взвесили. Выход составлял 59,77 мг (99, 5% от теоретического). Коэффициент отражения, измеренный с помощью FTIR, подтвердил, что стекловидная пленка, осажденная на подложке, является алмазом, при этом она не показала наличие графита, аморфного углерода или СН пиков.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ РЕАКЦИИ

Для газовой фазы реакции точная стехиометрия не требуется. Скорее одобряется избыток соединения со структурой тетраэдрана. То есть, используется отношение соединения со структурой тетраэдрана к кубану равное или больше чем 8:1. Предпочтительно, чтобы отношение составляло 16:1 (или более), чтобы гарантировать, что весь атомарный углерод прореагирует в газовой фазе с осаждением алмаза на подложку. Соединениями со структурой тетраэдрана, которые могут использоваться для этого, являются бензвален и 2,3,4-метинил-циклобутан ("тетраэдранон"). Бензвален имеет преимущество перед тетраэдраном, поскольку он более стабильный и более легко и экономично получается. Примесью, полученной вследствие аутогенной

перегруппировки, для бензвалена является бензол, а примесью, полученной вследствие аутогенного разложения для тетраэдрана, является дициклобутadiен, который гораздо труднее удерживать в газовой фазе, по сравнению с бензолом. Бензол может ввести графитовые примеси в алмаз, полученные его осаждением в ходе реакции формирования алмаза, если ему будет позволено войти в контакт с отложением на подложке. Бензолу, если он присутствует, можно препятствовать загрязнять алмаз, осажденный на подложке реакцией формирования алмаза (в газовой фазе), двумя способами. Первый заключается в необходимости только нагреть держатель подложки (следовательно, и подложку) приблизительно до температуры 80-85°C, при этом передавая значительное количество тепла в зону реакции, в газовую фазу соседнюю с подложкой осаждения, чтобы "прогнать" любой бензол, который может присутствовать. В качестве альтернативы второй поток нагретого газа-носителя может быть обеспечен вдоль поверхности подложки для осаждения, чтобы поддержать "тепловую зону заграждения" против бензола, если он присутствует. Такие меры предосторожности могут не обязательно требоваться в случае, если бензвален должным образом обработан, особенно во время его испарения. Таким образом, если быстрое нагревание бензвалена до температуры его испарения избегают, то можно избежать образования бензола.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции формирования алмаза могут быть проведены в твердом состоянии с использованием гомогенной смеси кубана и любого из цитируемых выше соединений со структурой тетраэдрана. Молекулярное отношение соединений структуры тетраэдрана к кубану этой гомогенной смеси составляет 8:1. Молекула кубана разлагается, чтобы обеспечить восемь атомов углерода и восемь атомов водорода. Квалифицированному специалисту будет понятно, что требуется высокая точность стехиометрического расчета при приготовлении гомогенной смеси кубана и соединений структуры тетраэдрана, если должен быть получен алмазный продукт высокой степени чистоты с помощью реакции формования алмаза. Избыток кубана (источник атомов углерода) вводит примеси графита и аморфного углерода в алмазный продукт. Избыток соединений структуры тетраэдрана может вводить графитовые, карбеноидные и даже примеси гетероатомов в алмазный продукт.

Гравиметрическими способами вряд ли можно добиться такого уровня точности, и это трудно выполнить с чувствительными к контакту материалами, такими как бензвален и 2,3,4-метинил-циклобутанон; 3,4-диазабензвален, который является неустойчивым выше -60°C.

Формирование исходных растворов индивидуальных реагентов (кубана и соединений структуры тетраэдрана) может достигнуть необходимой точности с использованием оборудования жидкостной хроматографии в тандеме с масс-спектрометрическими приборами (HPLC-MS). Такое оборудование коммерчески доступно, и с ним можно достигать пяти десятичных знаков точности (и даже выше для некоторых моделей спецификации и исследования). С помощью этого оборудования можно легко идентифицировать и отделять примеси, характерные для молекул соединений структуры тетраэдрана. Для бензвалена примесью, которая наблюдается, является бензол. Для 3,4-диазабензвалена и 2,3,4-метинил-циклобутанона ("тетраэдрана") примесью является дициклобутadiен, который является результатом выброса диазота или монооксида углерода, соответственно из этих. Эти компоненты, имеют четыре углерода, которые вероятно образуют бутadiен, димеризующийся до конечной примеси дициклобутadiен. Таким образом, предпочтительно использовать бензвален в качестве реагента структуры тетраэдрана для реакции формирования твердотельного алмаза.

Он является наиболее стабильным из трех соединений структуры тетраэдрана, и достаточно экономичен в использовании, так как может быть легко подготовлен с помощью стандартных органических синтезов из недорогих реагентов.

Использование точно калиброванных исходных растворов индивидуальных реагентов, использующих HPLC-МС аппаратуру также обеспечивает средства для поддержания стехиометрической точности, которая необходима для получения алмаза с помощью реакции формирования в твердом алмаза. Два раствора комбинируются и освобождаются от растворителя осторожно при пониженном давлении и при пониженной температуре в реакционном сосуде, в котором проходит реакция образования алмаза. Смесь твердых реагентов выдерживается при низкой температуре в инертной атмосфере, так как величина пара отдельных реагентов достаточна при температуре окружающей среды (бензвалена: 106,12 мм Hg; кубана: 1,1 мм Hg), чтобы изменить стехиометрическую точность гомогенной смеси из-за потерь при испарении. Сочетание двойных манипуляций линии коллектора и HPLC-МС аппаратуры упрощает задачу приготовления смеси точно по стехиометрии из очищенных реагентов, а также поддержание их чистоты и стехиометрического состава. В алмазных массах, полученных с помощью настоящего изобретения, нет никаких обнаруживаемых примесей, включая аморфный углерод, не алмазных аллотропных форм углерода, гидрокарбеноидов, гетероатомов и несущих гетероатом материалов. Например, алмазные массы настоящего изобретения в соответствии со спектроскопией не содержат примеси графита, не изменяют цвет из-за включений оксида азота или не изменяют цвет из-за включений разновидностей, в том числе оксидов азота. Настоящие алмазные массы также не содержат никаких газопоглощающих азот примесей.

Кроме того, настоящие алмазные массы не имеют ни цветового, ни кристаллического зонирования, и показывают гомогенную морфологию кристалла.

Гидрокарбеноиды являются реакционными промежуточными продуктами углеводородно-карбенового типа. Гетероатом означает атомы, отличные от углерода.

В то время как различные варианты осуществления настоящего изобретения были описаны выше, следует понимать, что они были представлены только в качестве примера, а не ограничения. Специалисту в данной области техники, очевидно, что различные изменения по форме и в деталях могут быть сделаны в настоящем документе без отступления от сущности и объема изобретения. Таким образом, охват и объем настоящего изобретения не должны быть ограничены никакими вышеописанными вариантами осуществления.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ синтеза алмаза, включающий: взаимодействие молекулы со структурой тетраэдрана и атома углерода, где молекула со структурой тетраэдрана включает бензвален, 3,4-диазабензвален или 2,3,4-метинил-циклобутанон и где указанный атом углерода получен из углеводородного источника, выбранного из группы, включающей алканы, циклоалканы и кубан, причем указанный углерод получают посредством воздействия на указанный углеводород разрядом высокой энергии с получением указанного углерода, не содержащего радикальных примесей.

2. Способ по п.1, который проводят в паровой фазе.

3. Способ по п.2, где указанный углеводород представляет собой кубан.

4. Способ по п.2, где используется стехиометрический избыток молекулы со структурой тетраэдрана по отношению к атомам углерода, не содержащего радикальных примесей, чтобы гарантировать, что все указанные атомы будут израсходованы в

реакции образования структуры алмаза.

5. Способ по п.1, включающий формирование первого потока атомов углерода, не содержащего радикальных примесей, в инертном газе-носителе, образование второго потока молекул со структурой тетраэдра в инертном газе-носителе, и объединение указанных первого и второго потоков реагентов в указанных инертных газах-носителях непосредственно вблизи у подложки для осаждения с получением структур алмаза, которые осаждаются из паровой фазы на указанную подложку для осаждения с образованием алмазной массы.

6. Способ по п.5, где указанные молекулы со структурой тетраэдра в инертном газе-носителе представляют собой бензвален или 2,3,4-метинил-циклобутанон.

7. Способ по п.5, где первый поток атомов углерода, не содержащего радикальных примесей, в инертном газе-носителе образуется из углеводородного источника, выбранного из группы, включающей алканы, циклоалканы и кубан, путем испарения указанного углеводородного источника в поток указанного инертного газа с образованием смеси, и пропускание полученной таким образом смеси в высокоэнергетическую разрядную ячейку, где указанная парообразная смесь подвергается воздействию разряда высокой энергии с получением указанного потока атомов углерода, не содержащего радикальных примесей, в инертном газе-носителе.

8. Способ по п.1, где образуется алмазная масса, не имеющая примесей графита, определяемых спектрометрическими методами.

9. Способ синтеза алмаза, включающий: взаимодействие молекулы со структурой тетраэдра и атома углерода в твердом состоянии, где гомогенную смесь молекул со структурой тетраэдра и кубана в мольном соотношении примерно 8:1 помещают в высокоэнергетическую разрядную ячейку и подвергают воздействию разряда высокой энергии на период времени, достаточный для того, чтобы обеспечить завершение реакции образования структуры алмаза.

10. Способ по п. 9, где упомянутое соотношение составляет 8:1.

11. Способ по п. 9, где молекула со структурой тетраэдра выбрана из группы, включающей бензвален, 3,4-диазабензвален или 2,3,4-метинил-циклобутанон.

12. Способ по п. 9, где разряд высокой энергии представляет собой микроволны (СВЧ).

13. Способ по п. 9, где образуется алмазная масса, не имеющая примесей графита, определяемых спектрометрическими методами.