



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 143 070

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
(11)	143 070	(44)	30.07.80	3(51) C 01 B 31/00
(21)	WP C 01 B / 212 415	(22)	23.04.79	

(71) siehe (72)

(72) Bewilogua, Klaus, Dr.rer.nat.; Breuer, Klaus, Dr.sc.phil.nat.;
Fabian, Dietmar, Dipl.-Ing.; Schürer, Christian, Dipl.-Phys.;
Reiße, Günter, Dr.rer.nat.; Weißmantel, Christian, Prof.
Dr.rer.nat.habil., DD

(73) siehe (72)

(74) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, BfN/S,
9010 Karl-Marx-Stadt, PSF 964

(54) Verfahren zur Erzeugung von Diamantkristalliten

(57) Das Verfahren zur Erzeugung von Diamantkristalliten findet Anwendung im Verschleißschutz, im Werkzeugmaschinenbau und in der Pulvermetallurgie. Das Ziel der Erfindung besteht darin, Diamantkristallite unter Verwendung billiger Ausgangsmaterialien und einfacher technologischer Verfahren herzustellen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Diamantkristallite ohne Anwendung der Hochdrucksynthese bzw. ohne zusätzliche Keimkristalle, die in der Niederdrucksynthese notwendig sind, herzustellen. Erfindungsgemäß werden Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften, die durch ionengestützte Verfahren hergestellt wurden, entweder freitragend oder auf temperaturbeständigen Substraten einer Temperbehandlung unterzogen. Die Temperbehandlung wird bei Restgasdrücken von 1 bis 10^{-5} Pa und definierter Restgaszusammensetzung, vorzugsweise in Kohlenwasserstoffen und/oder aktivierenden Gasen und/oder Dämpfen, bei Temperaturen von 750 bis 2500 K durchgeführt. Die erfindungsgemäß hergestellten Diamantkristallite sind anwendbar zum Verschleißschutz, zur Lebensdauererhöhung von Werkzeugen, zur elektrischen Isolation, als Keime für die Niederdruckdiamantsynthese, als Feinschleif- oder Poliermittel oder als Ausgangsprodukt für die Pulvermetallurgie.

-4- 212 415

Verfahren zur Erzeugung von Diamantkristalliten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Diamantkristalliten, die anwendbar sind zum Verschleißschutz, zur Lebensdauererhöhung von Werkzeugen, zur elektrischen Isolation, als Keime für die Niederdruckdiamantsynthese, als Feinschleif- oder Poliermittel oder als Ausgangsprodukt für die Pulvermetallurgie.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Allgemein bekannt ist das Verfahren der Diamant-Hochdrucksynthese, bei dem in einer speziellen Hochdruckkammer bei Druckwerten von mehr als $5 \cdot 10^9 \text{ N m}^{-2}$ und Temperaturen über 1500 K aus Graphit oder anderen Kohlenstoffträgern künstliche Diamanten synthetisiert werden.

Die für die Hochdrucksynthese erforderlichen Apparaturen sind sehr aufwendig.

Die Diamant-Niederdrucksynthese (Derjagin und Fedoseev, Uspechi Chimii 39 (1970) 1661; Derjagin u.a. Zh. Fiz. Khim. 47 (1973) 32; Angus u.a., J. Appl. Phys. 39 (1968) 2915; Chauhan u.a., J. Appl. Phys. 47 (1976) 4746) erfordert dagegen Impfkristalle mit Größen von $0,1 \mu\text{m}$ und mehr als Ausgangsmaterial. Auf diesen Impfkristallen wachsen in einer Atmosphäre kohlenstoffhaltiger Gase mit weniger als Atmosphärendruck bei Temperaturen um 1300 K Diamantkristalle epitaktisch auf. Die neben dem Diamant gleichfalls

auf dem Impfkristall wachsenden Nicht-Diamant-Phasen müssen anschließend durch eine Nachbehandlung z. B. in einer Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre beseitigt werden.

Dünne, unter Ioneneinwirkung abgeschiedene Kohlenstoffschichten, deren Eigenschaften oft als "diamantähnlich" bezeichnet werden, enthalten Anteile tetraedrischer Bindungen, wobei diese Schichten aber meist mikrokristallin oder quasiamorph sind (Aisenberg und Chabot, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953; Golyanov und Demidov US-Pat. Nr. 3.840.451; Weißmantel, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Wien 1977, 1533; Whitmell und Williamson, Thin Solid Films 35 (1976) 255; Holland und Ojha, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Wien 1977; Bewilogua u. a., Surface Science (1979)).

In einigen Fällen wird von Diamantkristalliten mit Größen von einigen Mikrometern berichtet, wobei allerdings keine Angaben über die Flächendichte der Kriställchen sowie über die Reproduzierbarkeit des Verfahrens vorliegen (Spencer u.a., Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 118).

In der Literatur wird auf Diamantanteile verwiesen, die beim Tempern von Kohle-Aufdampffilmen entstehen, über deren Größe keine Angaben vorliegen (z. B. Grigorovici u.a., J. non-crystalline Solids 8 - 10 (1972) 793; Morisaki u.a., J. non-crystalline Solids 18 (1975) 149).

Zusammenfassend wird zum Stand der Technik festgestellt, daß es keines der bisher bekannten Verfahren gestattet, reproduzierbar Diamantkristallite mit Größen von 0,1 µm und mehr mit einfachen technischen Mitteln und ohne Verwendung von Diamant-Impfkristallen herzustellen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Diamantkristallite herzustellen unter Verwendung billiger Ausgangsmaterialien und einfacher technologischer Verfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Diamantkristallite ohne Anwendung der Hochdrucksynthese bzw. ohne zusätzliche Keimkristalle, die in der Niederdrucksynthese notwendig sind, herzustellen. Die Hochdrucksynthese erfordert kostspielige, technologisch komplizierte Hochdrucksynthese-Anlagen, in denen eine Graphit-Diamant-Umwandlung abläuft. Ein wesentlicher Mangel der Niederdrucksynthese besteht darin, daß stets Diamantkristalle, z. B. natürliche Diamanten, als Ausgangsmaterialien verwendet werden müssen.

Erfindungsgemäß werden Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften, die durch ionengestützte Verfahren hergestellt wurden, entweder freitragend oder auf temperaturbeständigen Substraten einer Temperbehandlung unterzogen. Die Temperbehandlung wird bei Restgasdrücken von 1 bis 10^{-5} Pa und definierter Restgaszusammensetzung, vorzugsweise in Kohlenwasserstoffen und/oder aktivierenden Gasen und/oder Dämpfen, bei Temperaturen von 750 bis 2500 K durchgeführt. Das Aufheizen der Schicht kann durch Widerstandserwärmung, Induktionserwärmung, Elektronen- oder Ionenbeschuss oder durch Lichtstrahlung erfolgen. Als Folge der Temperbehandlung entstehen in der Schicht Diamantkristallite, deren Größe von der Restgaszusammensetzung, dem Druck und dem Temperatur-Zeit-Verlauf des Temperprozesses abhängen. Die Diamantkristallite können mittels bekannter Verfahren von den Nicht-Diamant-Anteilen der Kohlenstoffschicht getrennt werden. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Lösung gelingt es, Diamantkristallite reproduzierbar herzustellen.

Ausführungsbeispiel

Mit Hilfe eines Gas-Ionenplattierverfahrens nach DD-WP 133688 werden Kohlenstoffschichten von ca. $0,2\text{ }\mu\text{m}$ Dicke auf NaCl-Spaltflächen abgeschieden, in destilliertem Wasser vom Substrat abgelöst und auf einer Unterlage aus Molybdän-Blech aufgebracht. Diese Probe wird bei einem Restgasdruck von

10^{-3} Pa einer Temperbehandlung durch Widerstandsheizung unterzogen, wobei die Temperatur nach jeweils 20 min. Temperzeit stufenweise von Raumtemperatur bis auf 1300 K erhöht und nach 20 min. Temperzeit bei 1300 K in 10 min auf Raumtemperatur erniedrigt wird. Dabei wachsen Diamantkristallite mit Größen von wenigstens 0,1 μm , die in einer verbleibenden Kohlenstoffmatrix eingebettet sind.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erzeugung von Diamantkristalliten in Kohlenstoffschichten, die durch ionengestützte Verfahren abgeschieden wurden, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten auf temperaturbeständigen Substraten oder freitragend bei Restgasdrücken von 1 bis 10^{-5} Pa und definierter Restgaszusammensetzung, vorzugsweise in Kohlenwasserstoffen und/oder aktivierenden Gasen und/oder Dämpfen, und bei Temperaturen von 750 bis 2500 K einer Temperbehandlung nach einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Verlauf unterzogen werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Diamantkristallite reproduzierbar ist.