



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 16/27 (2006.01); C23C 16/455 (2006.01); C23C 16/54 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016134653, 24.08.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.08.2016

Дата регистрации:
04.05.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.08.2016

(43) Дата публикации заявки: 01.03.2018 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 04.05.2018 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

630090, г. Новосибирск, пр. Академика
Лаврентьева, 1, Институт теплофизики им. С.С.
Кутателадзе, Гришина Н.В.

(72) Автор(ы):

Ребров Алексей Кузьмич (RU),
Андреев Марк Нюргунович (RU),
Бьядовский Тимур Тимурович (RU),
Кубрак Константин Владимирович (RU),
Сафонов Алексей Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения
Российской академии наук (ИТ СО РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2158037 C2, 20.10.2000. RU
2572652 C2, 20.01.2016. RU 2041164 C1,
09.08.1995. US 4992082 A1, 12.02.1991.

(54) СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК ИЗ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ГАЗОВ И РЕАКТОР ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения искусственных алмазов методом химического газофазного осаждения, в частности, связано с активацией потока смеси нейтральных газов нагретыми металлическими поверхностями и может быть использовано в электронике, приборостроении, на предприятиях, производящих алмазный инструмент. Способ осаждения алмазных пленок из термически активированной газовой смеси включает активирование газовой смеси, содержащей водород и метан, посредством металлического активатора и осаждение пленки на нагретой подложке. Активирование упомянутой газовой смеси проводят в металлическом активаторе, состоящем из медного охлаждаемого водой полированного изнутри корпуса и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических каналов. Внутренний

цилиндрический канал образован стенками металлической трубки и кварцевой трубки, внешний цилиндрический канал образован стенками омически нагреваемой трубки, изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки, установленной с помощью керамического изолятора в упомянутом корпусе. В пространство между трубками, образующими внешний цилиндрический канал, и корпусом металлического активатора подают аргон, в пространство между трубками, образующими внутренний и внешний цилиндрические каналы, подают водород, а по трубкам, образующим внутренний цилиндрический канал, подают смесь водорода и метана. Активирование упомянутой смеси проводят путем нагрева стенки внешнего цилиндрического канала, образованной упомянутой омически нагреваемой трубкой. Реактор для осаждения алмазных пленок из

термически активированной газовой смеси содержит вакуумную камеру и расположенные в ней металлический активатор и подложкодержатель. Металлический активатор состоит из медного охлаждаемого водой корпуса, внутренняя поверхность которого отполирована, и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических каналов. Внутренний цилиндрический канал образован стенками металлической трубки и кварцевой трубки, внешний цилиндрический канал образован

стенками омически нагреваемой трубки, изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки, установленной с помощью керамического изолятора в медном корпусе активатора. Обеспечивается создание способа и устройства для осаждения алмазных пленок из термически активированной смеси газов, обеспечивающих высокую скорость осаждения, высокое качество получаемых алмазных пленок и максимальное сокращение теплотерь. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 1 пр.

RU 2 6 5 3 0 3 6 C 2

RU 2 6 5 3 0 3 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 16/27 (2006.01); *C23C 16/455* (2006.01); *C23C 16/54* (2006.01)(21)(22) Application: **2016134653, 24.08.2016**(24) Effective date for property rights:
24.08.2016Registration date:
04.05.2018

Priority:

(22) Date of filing: **24.08.2016**(43) Application published: **01.03.2018** Bull. № 7(45) Date of publication: **04.05.2018** Bull. № 13

Mail address:

**630090, g. Novosibirsk, pr. Akademika Lavrenteva,
1, Institut teplofiziki im. S.S. Kutateladze, Grishina
N.V.**

(72) Inventor(s):

**Rebrov Aleksej Kuzmich (RU),
Andreev Mark Nyurgunovich (RU),
Byadovskij Timur Timurovich (RU),
Kubrak Konstantin Vladimirovich (RU),
Safonov Aleksej Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut teplofiziki im. S.S.
Kutateladze Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj
akademii nauk (IT SO RAN) (RU)**(54) **METHOD FOR DEPOSITION OF DIAMOND FILMS FROM THE THERMALLY ACTIVATED MIXTURE OF GASES AND THE REACTOR FOR ITS IMPLEMENTATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the production of artificial diamonds by the method of chemical gas-phase deposition, in particular, is associated with the activation of the flow of a mixture of neutral gases with heated metallic surfaces and can be used in electronics, instrument-making, in factories producing diamond tools. Method for depositing diamond films from a thermally activated gas mixture comprises activating a gas mixture, containing hydrogen and methane, by means of a metal activator, and depositing the film on the heated substrate. Activation of said gas mixture is carried out in a metal activator, consisting of a copper water-cooled shell polished from within and tubes installed to form two coaxial cylindrical channels. Inner cylindrical channel is formed by the walls of a metal tube and a quartz tube, the outer cylindrical channel is formed by the walls of an ohmically heated tube made of a refractory metal, and a molybdenum tube installed with a ceramic insulator in said housing. Space between

the tubes forming the outer cylindrical channel and the body of the metal activator are fed with argon, in the space between the tubes forming the inner and outer cylindrical channels, hydrogen is supplied, and a mixture of hydrogen and methane is fed through the tubes forming the inner cylindrical channel. Activation of said mixture is carried out by heating the wall of an outer cylindrical channel formed by said ohmically heated tube. Reactor for depositing diamond films from a thermally activated gas mixture comprises a vacuum chamber and a metal activator and a substrate holder disposed therein. Metal activator consists of a copper water cooled body, the inner surface of which is polished, and tubes installed to form two coaxial cylindrical channels. Inner cylindrical channel is formed by the walls of a metal tube and a quartz tube, the outer cylindrical channel is formed by the walls of an ohmically heated tube made of a refractory metal, and a molybdenum tube installed with a ceramic insulator in the copper casing of the activator.

EFFECT: it is possible to provide a method and apparatus for depositing diamond films from a thermally activated gas mixture that provides a high deposition

rate, high quality of the resulting diamond films, and a maximum reduction in heat loss.
2 cl, 1 dwg, 1 ex

R U 2 6 5 3 0 3 6 C 2

R U 2 6 5 3 0 3 6 C 2

Изобретение относится к области получения искусственных алмазов методом химического газофазного осаждения, в частности, связано с активацией потока смеси нейтральных газов нагретыми металлическими поверхностями и может быть использовано в электронике, приборостроении, на предприятиях, производящих алмазный инструмент.

Известные способы получения алмазных покрытий методом газофазного осаждения с активацией нагретой нитью смеси водорода и углеродосодержащего газа можно рассматривать в качестве аналогов предлагаемого способа. Общий принцип их работы состоит в том, что газовая смесь претерпевает активацию в области нагретых до высокой температуры (2000-2300°C) проволок из тугоплавких металлов. Далее продукты активации диффундируют к нагреваемой подложке и осаждаются на ней.

Недостатками данных решений являются: относительно малые скорости осаждения и малая площадь воздействия металлического нагревателя при однократном столкновении углеводородных молекул, ввиду чего не обеспечивается высокая степень разложения газа.

Известен способ выращивания алмазных частиц из метан-водородной смеси (S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tatsumi, N. Setaka, Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, J. Mater. Sci. 17 (1982) 3106-3112), включающий нагрев и активацию газовой смеси водорода и метана на поверхностях металлического активатора, состоящего из вольфрамовых проволочек. Характерные условия осаждения: концентрация метана 1% по объему; температура нагрева подложки - в диапазоне 700-1000°C, а проволочек - 2000°C; давление в камере осаждения 10-100 Торр.

Недостатками этого способа являются:

- 1) малая скорость объемных потоков смеси газов-предшественников, что ограничивает общее количество подводимых к подложке веществ, используемых при образовании алмазных частиц;
- 2) малая площадь воздействия металлического активатора.

Наиболее близким по технической сущности является способ, описанный в работе (Спицын Б.В. Химическая кристаллизация алмаза, дисс. д.х.н. М., 1993), в котором осуществляется подача водорода с объемным расходом 67 ст. см³/мин при давлении 750 Торр через металлический активатор, представляющий собой нагреваемую до 1900-2000°C вольфрамовую трубку, нагрев трубки производится внешним вольфрамовым нагревателем. На выходе из трубки добавляется метан через водоохлаждаемый питатель в таком количестве, чтобы в зоне кристаллизации его концентрация составляла 5% по объему. В способе потери тепла предотвращаются установкой молибденового экрана. Температура нагрева подложки примерно 1050°C.

Недостатком этого способа является то, что при боковой подаче углеродосодержащего газа в поток водорода возникает существенная зависимость характера смешения и взаимодействия метана с активированным водородом от параметров осаждения, которая приводит к случайному распределению продуктов синтеза и, как следствие, росту алмазного покрытия.

Известно устройство для получения алмазных пленок методом газофазного синтеза (патент РФ №2158037, 1996 г., H01J 9/02, H01J 1/30), которое включает металлический активатор и подложку, расположенные внутри вакуумной камеры, изготовленной из кварцевой трубы. Металлический активатор включает металлическую нить, сетчатый металлический экран. Экран устанавливается между металлической нитью и подложкой. Металлическую нить нагревают до 1800-2800°C, подложку - до 600-1000°C, сетчатый экран - до 800-2000°C. Концентрация метана 2-8% по объему в газовом потоке. Давление

газовой смеси 5-300 Торр.

Недостатком этого устройства является отсутствие защиты от теплопотерь.

Наиболее близким по технической сущности является устройство, описанное в работе (Спицын Б.В. Химическая кристаллизация алмаза, дисс. д.х.н. М., 1993), содержащее

5 металлический активатор, представляющий собой нагреваемую вольфрамовую трубку, внешний вольфрамовый нагреватель, молибденовый экран, боковой водоохлаждаемый питатель для подачи метана. Осаждение производится при концентрации метана 5% по объему. Температура нагрева подложки примерно 1050°C. Температура активирующей вольфрамовой трубки до 2000°C.

10 Недостатком этого устройства является малая эффективность решений по сокращению теплопотерь.

Задачей заявляемого изобретения является создание способа и устройства для осаждения алмазных пленок из термически активированной смеси газов, обеспечивающих высокую скорость осаждения, высокое качество получаемых алмазных

15 пленок и максимальное сокращение теплопотерь.

Поставленная задача решается тем, что в способе осаждения алмазных пленок из термически активированной газовой смеси, включающем активирование газовой смеси, содержащей водород и метан, посредством металлического активатора и осаждение пленки на нагретой подложке, согласно изобретению активирование упомянутой

20 газовой смеси проводят в металлическом активаторе, состоящем из медного охлаждаемого водой полированного изнутри корпуса и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических каналов, при этом внутренний цилиндрический канал образован стенками металлической трубки и кварцевой трубки, внешний цилиндрический канал образован стенками омически нагреваемой трубки,

25 изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки, установленной с помощью керамического изолятора в упомянутом корпусе, причем в пространство между трубками, образующими внешний цилиндрический канал, и корпусом металлического активатора подают аргон, в пространство между трубками, образующими внутренний и внешний цилиндрические каналы, подают водород, а по

30 трубкам, образующим внутренний цилиндрический канал, подают смесь водорода и метана, причем активирование упомянутой газовой смеси проводят путем нагрева стенки внешнего цилиндрического канала, образованной упомянутой омически нагреваемой трубкой.

Поставленная задача решается тем, что в реакторе для осаждения алмазных пленок

35 из термически активированной газовой смеси, содержащем вакуумную камеру и расположенные в ней металлический активатор и подложкодержатель, согласно изобретению металлический активатор состоит из медного охлаждаемого водой корпуса, внутренняя поверхность которого отполирована, и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических каналов, при этом внутренний

40 цилиндрический канал образован стенками металлической трубки и кварцевой трубки, внешний цилиндрический канал образован стенками омически нагреваемой трубки, изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки, установленной с помощью керамического изолятора в медном корпусе активатора.

Для увеличения площади взаимодействия активирующей поверхности и смеси газов

45 металлический активатор выполнен в виде двух соосных цилиндрических каналов с длиной, в три и более раз превышающей диаметр. При параметрах, используемых при осаждении алмазных пленок, происходит интенсивное воздействие металлического активатора на смесь газов. Объемные расходы газов таковы, что скорость газового

потока на выходе из каналов является околосвуковой. Высокая скорость потока газов и большая площадь воздействия металлического активатора обеспечивают высокую скорость осаждения и глубокое разложение газов, что, в свою очередь, повышает качество получаемых алмазных пленок. На качество пленок также влияет

5 дополнительная подача водорода. Сокращение теплотерь осуществляется за счет полировки внутренней поверхности медного корпуса активатора и использования аргона, который подается в пространство между трубками, образующими внешний цилиндрический канал, и корпусом активатора для предотвращения избыточного проникновения водорода и метана в эту область.

10 На фиг. 1 представлен общий вид реактора для осаждения алмазных пленок из термически активированной газовой смеси.

Реактор содержит вакуумную камеру 15 и расположенные в ней металлический активатор и подложкодержатель 13. Металлический активатор состоит из медного корпуса 7 и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических

15 каналов. Внутренний цилиндрический канал образован стенками металлической трубки 1 с рабочим диаметром 2-3 мм и кварцевой трубки 2. Внешний цилиндрический канал образован стенками омически нагреваемой трубки 12 с рабочим диаметром 6 мм, изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки 3. Кварцевая трубка 2 установлена внутри молибденовой трубки 3 с помощью гибкого силиконового

20 изолятора 4. По внутреннему цилиндрическому каналу через вход 16 предусмотрена подача смеси водорода и метана, по внешнему через вход 10 - водорода. Питание осуществляется посредством молибденовых контактных проводов 5, присоединенных к источнику питания. Молибденовая трубка 3 с помощью керамического изолятора 6 установлена в медном полированном изнутри корпусе 7, который охлаждается водой,

25 поступающей по входам 8. В медном корпусе 7 установлен вход 9 для подачи теплоизолирующего аргона. В корпусе 7 в керамической сололке установлена вольфрам-рениевая термopapa 11. В варианте раздельной подачи смесь водорода и метана подается по внутреннему цилиндрическому каналу, а водород - по внешнему. В варианте совместной подачи внутренний цилиндрический канал может быть удален (тем самым

30 можно получать пленки с различными характеристиками). Осаждение производится на подложку 14, закрепленную на подложкодержателе 13.

Способ осуществляется следующим образом.

Вакуумная камера 15, в которой располагается металлический активатор и подложкодержатель 13, откачивается до давления 0,01 Торр. Затем подается питание

35 на металлический активатор и подложкодержатель 13. Выставляются необходимые температуры подложки 14 (от 450 до 1100°C) и трубок 1 и 12 (от 1900 до 2300°C). Далее в пространство между трубками, образующими внешний цилиндрический канал, и корпусом 7 через вход 9 подают теплоизолирующий аргон (300 ст. см³/мин). Далее при требуемых значениях и соотношениях объемных расходов (общий расход до 3000 ст.

40 см³/мин) в металлический активатор подают через входы 16 и 10, соответственно, по внутреннему и внешнему цилиндрическим каналам водород. Затем устанавливается необходимое давление в камере (до 50 Торр).

По достижении стационарных значений температур и давления во внутренний цилиндрический канал дополнительно подают метан при значениях концентрации до

45 5% по объему к расходу смеси газов в канале. Это служит началом процесса осаждения алмазной пленки. По завершении осаждения подача метана прекращается. Производится отжиг пленки в водороде при тех же параметрах, что использовались в эксперименте. Далее производится последовательное отключение питания металлического активатора

и подложкодержателя 13. Камера откачивается до минимального значения давления 0,01 Торр. После установления комнатной температуры на подложке 14 и в металлическом активаторе подложка 14 извлекается.

Пример реализации способа при осаждении алмазной пленки.

- 5 Омически нагреваемая трубка выполнялась из вольфрамовой фольги толщиной 0,03 мм и длиной 30 мм. Ее нагрев производился до температуры 2300°C током порядка 110 А при напряжении порядка 5 В. Медный корпус охлаждался водой с расходом 5000 ст. см³/мин. В пространство между трубками, образующими внешний цилиндрический
- 10 канал и корпусом подавался аргон с расходом 300 ст. см³/мин. Температура омически нагреваемой трубки оценивалась предварительной тарировкой при установке вольфрам-рениевой термопары с диаметром проводов 0,1 мм. В качестве подложки использовалась молибденовая шайба диаметром 25 мм и толщиной 2 мм. Температура подложки при осаждении - 1000°C. Расстояние от выхода канала до поверхности подложки 10 мм.
- 15 Расход водорода по внешнему цилиндрическому каналу составлял 1500 ст. см³/мин, по внутреннему - 1500 ст. см³/мин. Концентрация метана в смеси - 1% по объему. Давление в камере 20 Торр.

В результате образовалась микро- и нанокристаллическая алмазная пленка. Данные по структуре пленки были получены методами электронной микроскопии,

20 комбинационного рассеяния света и рентгеновской спектроскопии.

Использование данного изобретения позволяет обеспечить высокую скорость осаждения, высокое качество получаемых алмазных пленок и максимальное сокращение теплотер.

25 (57) Формула изобретения

1. Способ осаждения алмазных пленок из термически активированной газовой смеси, включающий активирование газовой смеси, содержащей водород и метан, посредством
- 30 металлического активатора и осаждение пленки на нагретой подложке, отличающийся тем, что активирование упомянутой газовой смеси проводят в металлическом активаторе, состоящем из медного охлаждаемого водой полированного изнутри корпуса и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических каналов, при этом внутренний цилиндрический канал образован стенками металлической трубки и кварцевой трубки, внешний цилиндрический канал образован стенками омически
- 35 нагреваемой трубки, изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки, установленной с помощью керамического изолятора в упомянутом корпусе, причем в пространство между трубками, образующими внешний цилиндрический канал, и корпусом металлического активатора подают аргон, в пространство между трубками, образующими внутренний и внешний цилиндрические каналы, подают водород, а по трубкам, образующим внутренний цилиндрический канал, подают смесь водорода и
- 40 метана, причем активирование упомянутой смеси проводят путем нагрева стенки, образованной упомянутой омически нагреваемой трубкой.

2. Реактор для осаждения алмазных пленок из термически активированной газовой смеси, содержащий вакуумную камеру и расположенные в ней металлический активатор и подложкодержатель, отличающийся тем, что металлический активатор состоит из
- 45 медного охлаждаемого водой корпуса, внутренняя поверхность которого отполирована, и трубок, установленных с образованием двух соосных цилиндрических каналов, при этом внутренний цилиндрический канал образован стенками металлической трубки и кварцевой трубки, внешний цилиндрический канал образован стенками омически

нагреваемой трубки, изготовленной из тугоплавкого металла, и молибденовой трубки, установленной с помощью керамического изолятора в медном корпусе активатора.

5

10

15

20

25

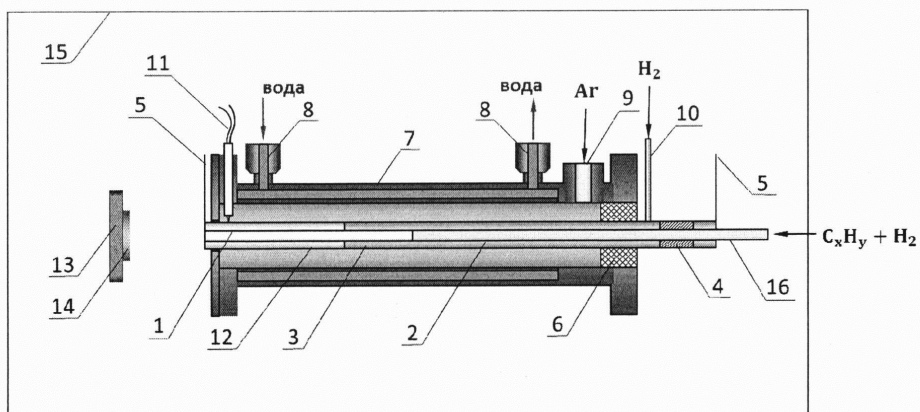
30

35

40

45

**СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК ИЗ ТЕРМИЧЕСКИ
АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ГАЗОВ И РЕАКТОР ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ**



Фиг. 1