



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98909** (13) **C2**
(51) МПК (2012.01)**B82B 3/00****C23C 14/35** (2006.01)**C23C 14/24** (2006.01)**C23C 14/56** (2006.01)**B01J 19/08** (2006.01)**B01J 3/03** (2006.01)**H05H 1/16** (2006.01)**H05H 1/24** (2006.01)**H05H 1/30** (2006.01)**H05H 1/32** (2006.01)**H05H 1/40** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

- (21) Номер заявки: **а 2011 09966**
(22) Дата подання заявки: **11.08.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.06.2012**
(41) Публікація відомостей про заяву: **27.02.2012, Бюл.№ 4**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.06.2012, Бюл.№ 12**

- (72) Винахідник(и):
**Панарін Валентин Євгенович (UA),
Свавільний Микола Євгенович (UA),
Хомінич Анастасія Іванівна (UA)**
- (73) Власник(и):
**ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В.
КУРДЮМОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,**
бульвар Вернадського, 36, м. Київ-142,
МСП, 03680 (UA)
- (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
EP 1452486 A2, 01.09.2004
US 20090294273 A1, 03.12.2009
KR 20090002519 A, 09.01.2009
JP 8217430 A, 27.08.1996
C. Jourmet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes. // Appl. Phys. A67. 1998, p. 1-9
Панарін В.Є., Свавільний М.Є., Хомінич А.І., Білий М.М. Вакуумна технологія вирощування вуглецевих наноструктур на промисловій установці типу "Булат" // Металознавство та обробка металів, 2010, № 2 - С. 27-33

UA 98909 C2

(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВАКУУМНОГО СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР**(57) Реферат:**

Винахід належить до області нанотехнологій і може бути використаний для вирощування вуглецевих нанотрубок. Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур містить джерело вуглецевмісної плазми, плазмовід у вигляді вакуумної труби, що під'єднана до джерела плазми, магнітний сепаратор потоку плазми, який складається з котушок, що розміщені повздовж плазмоводу з забезпеченням можливості повороту потоку плазми на 90°, підкладку, закріплену на підігрівному столику, який встановлений на виході плазмоводу перпендикулярно потоку плазми і з'єднаний з джерелом живлення, вимірювально-технологічний модуль. Перед підкладкою на виході потоку плазми встановлені одна або

декілька струмопровідних сіток, ізольованих одна від одної і з'єднаних з окремими джерелами живлення, з розмірами комірок, більшими, ніж товщина іонного шару, що утворюється навколо них при подачі потенціалу, нижчого, ніж власний потенціал плазми в цьому місці, а відстані між сітками та між останньою сіткою і підкладкою є більшими, ніж розміри комірок найбільш розрідженої сітки. Застосування винаходу дає можливість регулювання інтенсивності потоків іонізованого вуглецю чи інших твердофазних речовин на підкладки, де відбувається CVD-синтез вуглецевих нанотрубок, що дає можливість керувати параметрами наноструктур, що синтезуються.

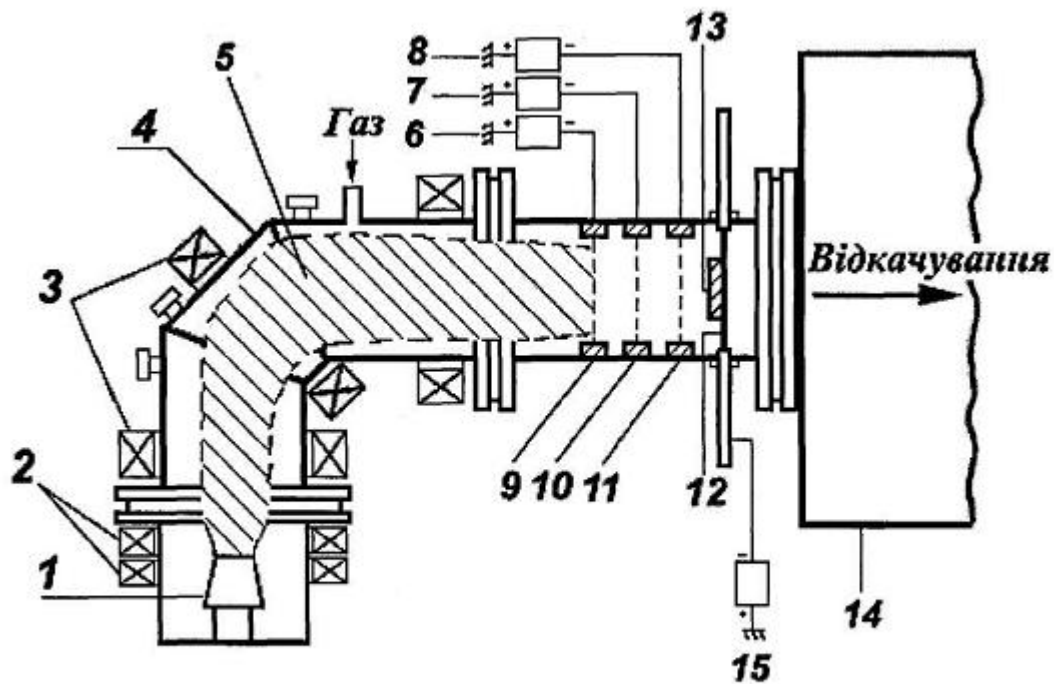


Fig. 2

Винахід належить до області нанотехнологій і може бути використаний для вирощування вуглецевих нанотрубок.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають цілий ряд унікальних властивостей, зокрема, надзвичайно високі міцність і пружність. Структура окремих трубок, загальний вигляд вуглецевого нанопокриття на підкладці (стовпчасте, острівкове, повстяне і т.п.) залежать від багатьох чинників: матеріалу підкладки, на якій вирощуються нанотрубки, способу і температурного режиму вирощування, складу робочої речовини, з якої отримують вуглець як будівельний матеріал для нанотрубок, та цілого ряду інших факторів. В залежності від завдань, які мають бути вирішені з використанням ВНТ, вибирають ту чи іншу технологію їх отримання та обладнання для її реалізації.

Широке застосування мають установки, на яких ВНТ синтезують на спеціально приготовлених каталітичних центрах, які являють собою невеликі острівці (лінійним розміром від одиниць до сотень нанометрів) з перехідних металів (найчастіше Ni, Fe, Co, Y), що формуються на підкладках, які не вступають в хімічну взаємодію з цими металами. Підкладками часто слугують SiO_2 , Al_2O_3 , кварц, Si, покритий хімічно нейтральним шаром TiN, та інші [1, 2]. На вищезазначених каталітичних центрах методом осадження з газової фази (в науковій літературі загальноприйнятим є англійський термін Chemical Vapor Deposition, або скорочено CVD), тобто каталітичної дисоціації вуглецевмісних летючих газів (ацетилен, метан, дихлоретан, етилен і інші) вирощуються або, інакше, синтезуються одношарові (інколи вживається термін "одностінні") та багатошарові нанотрубки (ОВНТ та БВНТ) діаметром від одиниць до багатьох десятків нанометрів [3, 4, 5].

Синтез ВНТ методом CVD на підкладках здійснюється в умовах, коли підкладки або нагріваються до достатньо високих температур (500-1000 °C), або на підкладку тим чи іншим чином одночасно попадають крім молекул вуглецевмісного газу прискорені електричним полем іонізовані атоми вуглецю. В останньому випадку синтез відбувається при більш низьких температурах підкладки, це так званий плазмово-стимульований синтез ВНТ (в науковій літературі: PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [4, 5]. Він проходить при значно нижчих температурах підкладки, а також різко збільшується швидкість росту ВНТ і здійснюється ефективний вплив на їх структуру. Тобто плазмове компонента вуглецю радикальним чином впливає на процеси синтезу, а, значить, дозволяє свідомо обирати необхідні технологічні режими вирощування ВНТ.

Способи іонізації вуглецю і, відповідно, пристрої для цього можуть бути різними (розряди дугові, несамостійні, високочастотні та ін.), але загальним недоліком цих пристроїв є те, що густина плазми в будь-якому використовуваному типі розряду слабо піддається регулюванню.

Відома промислова установка для отримання тонких плівок "Булат", що складається з вакуумної камери, джерела плазми, підкладки, яка з'єднана з джерелом живлення. В якості джерела плазми використовується генератор іонів твердофазних речовин у вигляді плазмово-дугового пристрою (ПДП), в якому реалізується вакуумний дуговий розряд, що дуже широко використовується при застосуванні так званого способу КІБ (конденсація з іонним бомбардуванням) методу осадження [6].

Суттєвим недоліком цієї установки є те, що в генерованих з катоду потоках речовини крім іонізованої плазми матеріалу катоду що розпилюється міститься значна кількість крапельної фази, причому ці розплавлені краплі мають розмір від часток мікрона до десятків мікрон. Ці краплі вносять неоднорідності властивостей тонких плівок, які в багатьох випадках недопустимі.

Відома установка для отримання тонких плівок з магнітним сепаруванням плазми, тобто з очищенням плазмової компоненти від крапельної фази речовини. Вона складається з вакуумної камери, джерела плазми у вигляді плазмово-дугового пристрою (ПДП), плазмоводу, тобто вакуумпроводу у вигляді труби, вздовж якої розміщені котушки магнітного поля, з можливістю повертання плазмового потоку практично до 180° (магнітний сепаратор потоку плазми), в кінці плазмоводу розміщена підкладка з регульованим потенціалом від джерела живлення, на якій вирощується тонка плівка [7].

В таких установках електрично нейтральні краплинки летять з катоду ПДП по прямим лініях і осаджуються на стінках сепаратора, а на його виході, де розміщена підкладка, отримують 100 % іонізовану плазму твердофазної речовини.

Недоліком цієї установки є те, що в ній не передбачено регулювання інтенсивності плазмових потоків, які приходять на підкладку.

Відома установка для отримання тонких плівок, в якій здійснюється регулювання енергії плазмового потоку, що приходить на підкладку. Вона складається з вакуумної камери, джерела плазми на основі дугового розряду, підкладки та розміщеної перед підкладкою сітки, що підключена до джерела живлення [8]. На сітку подається практично фіксований, досить високий

негативний потенціал. Сітка розміщується на маленьких (близько товщини сіткового дроту) відстанях від підкладки з метою отримання дискретності властивостей поверхні покриття підкладки.

5 Суттєвим недоліком цієї установки є те, що в ній сітка повинна розміщуватись дуже близько до підкладки. Таке розташування сітки відносно підкладки призводить до різкої неоднорідності умов росту плівок і, відповідно, до неоднорідності їх властивостей.

Відомий пристрій для отримання тонких плівок, який є більш підходящим для вирішення проблеми впливу сітки на інтенсивність і густину плазових потоків. Він складається з джерела комбінованого потоку плазми, в якій присутні і нейтральна, і іонна компоненти твердофазної речовини, аналізатора вказаного потоку, сітки, що перекриває вказаний потік перед входом в аналізатор потоків, і підкладки, що знаходиться всередині аналізатора [9].

Недоліками цього пристрою є те, що він, по-перше, призначений не для регулювання інтенсивності і густини плазових потоків, що спрямовуються на підкладку, а лише виключно для повного перехоплення плазової компоненти в комбінованих потоках твердофазної речовини, а, по-друге, на сітку приходять і перехоплюються нею частково нейтральна, і повністю іонна компоненти потоку, тобто перед сіткою відсутній сепаратор плазми.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до пристрою, що заявляється, є пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур на базі промислової установки типу "Булат", який складається з джерела вуглецевмісної плазми на основі функціонування вакуумного дугового розряду, плазмоду у вигляді вакуумної труби, що під'єднана до джерела плазми, магнітного сепаратора потоку цієї плазми, який складається з котушок, що розміщені повздовж плазмоду з можливістю повороту потоку плазми на 90°, підкладки, закріпленої на підігрівному столику, який з'єднаний з джерелом живлення і встановлений на виході сепаратора перпендикулярно потоку плазми, та вимірювально-технологічного модуля [1].

Пристрій за прототипом має наступні недоліки:

а) плазовий потік, що поширюється повздовж плазмоду, приходить на підкладку з густиною, яка регулюється лише шляхом варіювання величини потужності, що вкладається в розряд плазово-дугового пристрою (ПДП);

б) мінімальна величина густини потоку обмежується мінімальним розрядним струмом, який не може зменшуватися довільно - при малих струмах розряд просто не функціонує.

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення відомого пристрою для вакуумного синтезу вуглецевих структур шляхом технічного вирішення завдання регулювання інтенсивності потоків іонізованого вуглецю на підкладки, де відбувається PECVD - синтез BHT, що дає можливість керувати параметрами наноструктур, що синтезуються.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому пристрої для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур, який містить джерело вуглецевмісної плазми, плазмоду у вигляді вакуумної труби, що під'єднана до джерела плазми, магнітний сепаратор потоку плазми, який складається з котушок, що розміщені повздовж плазмоду з забезпеченням можливості повороту потоку плазми на 90°, підкладку, закріплену на підігрівному столику, який встановлений на виході плазмоду перпендикулярно потоку плазми і з'єднаний з джерелом живлення, вимірювально-технологічний модуль, згідно з винаходом, перед підкладкою на виході потоку плазми встановлені одна або декілька струмопровідних сіток, ізольованих одна від одної і з'єднаних з окремими джерелами живлення, з розмірами комірок, більшими, ніж товщина іонного шару, що утворюється навколо них при подачі потенціалу, нижчого ніж власний потенціал плазми в цьому місці, а відстані між сітками та між останньою сіткою і підкладкою є більшими, ніж розміри комірок найбільш розрідженої сітки.

Для регулювання інтенсивності потоків іонізованого вуглецю, що спрямовуються на підкладки, де відбувається PECVD - синтез BHT пропонується використати властивість плазми утворювати іонний шар товщиною R_i навколо провідника, розміщеного в плазмі при подачі на цей провідник потенціалу, негативного щодо власного потенціалу плазми $V_{пл}$.

Як відомо [10], коли на провідник в плазмі подається потенціал, нижчий, ніж потенціал плазми, спочатку частина електронів, а при збільшенні цієї різниці всі електрони відштовхуються від провідника, а іони, навпаки, перехоплюються ним. Збільшуючи негативний потенціал провідника, радіус іонного шару навколо нього можна поступово збільшувати і таким чином досягти іонного шару сусіднього провідника, якщо в плазмі розміщена система провідників, на які подається один і той самий потенціал.

Величина потенціалу - U розраховується за формулою (часто в фізичній електроніці її називають законом "трьох других") [11]:

$$R_i^2 = \frac{\sqrt{2} \cdot V_{\text{ш}}^{3/2}}{9\pi \cdot 0,4 \cdot n \cdot U_i \sqrt{e \cdot M_i}}, \quad (1)$$

де R_i - товщина іонного шару, [м];

$V_{\text{ш}}$ - потенціал іонного шару (різниця потенціалів між потенціалом сітки і плазми, $|-V_c - V_{\text{пл}}|$, $V_{\text{пл}}$ може мати різний знак), [В];

5 n - густина плазми біля сітки, [м⁻³];

U_i - швидкість іонів, [м/с];

e - заряд електрона, [Кл];

M_i - маса іона, [кг].

На виході магнітного сепаратора плазми ставлять підходящу за розміром комірок сітку, і
10 подавши на неї розрахований за формулою (1) негативний потенціал, перехоплюють необхідну частину потоку плазми на сітку і ослабляють таким чином середню густину плазми, що проходить через сітку на підкладку. Розміри комірок сітки повинні бути більшими, ніж подвійна товщина іонного шару, розрахованого за формулою (1) для потенціалів, що є нижчими від власного потенціалу плазми. Для регулювання інтенсивності плазмового потоку встановлення
15 на шляху нього лише однієї сітки інколи виявляється недостатнім, оскільки для значного перехоплення потоку на цю сітку необхідно подавати іноді недопустимо високі потенціали, які призводять до розпилення сіток, і появи небажаних атомів матеріалу сітки в зоні синтезу ВНТ. Крім того, надто високі потенціали, які подаються на сітку, можуть призводити не лише до інтенсивного розпилення сіток, але також до електричних пробойів з сітки на інші деталі
20 конструкції. Тому для ефективного регулювання інтенсивності плазмового потоку твердофазних речовин, що поступають в зону синтезу ВНТ, необхідно ставити підряд декілька сіток з подачею на них регульованого потенціалу. Наприклад, при власному потенціалі плазми "+5В" подача потенціалу на сітку "+5В" ніяк не вплине на плазмовий потік, оскільки крім геометричного перехоплення потоку сіткою ніякого електричного поля навколо сітки немає. При подачі на сітку
25 потенціалу, нижчого, ніж "+5В", наприклад, "+4В", сітка почне перехоплювати іони. При густині плазми $n \sim 10^{11}$ см⁻³, її температурі $\sim 2-5$ еВ і різниці потенціалів між плазмою і сіткою $V_{\text{ш}} \sim 100$ В товщина іонного шару R_i , складе ~ 1 мм.

Якщо для перехоплення більшої частини потоку прийдеться подавати потенціал близько "-100В" або більший за абсолютним значенням, настає негативний ефект впливу розпилення
30 сітки, тому необхідно ставити наступну сітку з більшими розмірами комірок (їх розмір впливає з критеріїв формули (1)) і знову подавати на неї негативний, щодо власного потенціалу плазми в цьому місці, потенціал тощо.

Для кращої однорідності плазмових потоків (а, відповідно, однорідності властивостей синтезованих ВНТ), які пройшли через всі сітки, необхідно, щоб відстань між останньою сіткою і
35 підкладкою була принаймні більшою, ніж розміри комірок останньої сітки, а краще, щоб ця відстань була в декілька разів більшою, ніж розміри комірок останньої сітки.

Винахід, що заявляється, ілюструється кресленнями, а саме:

фіг. 1 - схематичне зображення провідників в плазмі: а) ослаблений потік плазми при подачі
40 потенціалу « $-U_1$ » на систему провідників; б) повністю перехоплений потік плазми при подачі більш високого потенціалу $|-U_2| > |-U_1|$;

фіг. 2 - схема пристрою для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур, що заявляється.

Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур складається з джерела плазми твердофазних речовин, а саме: плазово-дугового пристрою (ПДП), де розпилюваним матеріалом є катод 1 (фіг. 2), штатних котушок 2 магнітного поля ПДП, котушок 3 магнітного
45 сепаратора потоків плазми, плазмоводу 4, де утримується потік 5 плазми, джерел живлення 6, 7, 8 для подачі регульованих потенціалів на сітки 9, 10, 11, підігрівного столика 12 та підкладки 13, розміщеної на підігрівному столику 12. Пристрій під'єднано до вакуумної камери 14, з якої здійснюється вакуумна відкачка. Підігрівний столик 12 з'єднано з джерелом живлення 15 для
50 подачі потенціалу на столик.

Пристрій працює наступним чином.

Вакуумний об'єм, до якого під'єднано пристрій, відкачують до $\sim 10^{-4}$ Па. Далі напускають вуглецевмісний газ до необхідних технологічних тисків ($\sim 1-10^{-1}$ Па). В плазово-дуговому пристрої підпалюють дугу на графітовому катоді. Утворений дуговим розрядом плазмовий потік вуглецевої плазми за допомогою магнітного поля, що створюється котушками 3, утримується на
55 віддалі від стінок плазмоводу 4 і поширюється вздовж магнітного поля до підкладки 13, розташованої на підігрівному столику 12. На шляху плазмового потоку ставлять одну або

декілька сіток 9, 10, 11, на які подають розрахований за формулою (1) негативний по відношенню до власного потенціалу плазми потенціал. При цьому, завдяки утворенню іонного шару навколо дротинки сітки частина потоку перехоплюється спочатку першою сіткою, ослаблюючи потік. При необхідності подальшого ослаблення потоку на другу сітку подається також негативний потенціал тощо.

Величина інтенсивності потоку, що пройшов крізь сітку (сітки), може бути проконтрольована по величині іонного струму, що протікає через столик 12, який живиться від джерела живлення 15, і на якому кріпиться підкладка 13, де здійснюється синтез ВНТ.

Джерела інформації:

1. Панарін В.Є., Свавільний М.Є., Хомінич А.І., Білий М.М. Вакуумна технологія вирощування вуглецевих наноструктур на промисловій установці типу "Булат" // Металознавство та обробка металів, 2010, № 2, С. 27-33.

2. Свавільний Н.Є. Синтез углеродных наноструктур на титановых подложках методом CVD. // Металлофиз. и новейшие технол. 32, № 12, 2010, С. 1486-1492.

3. C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes. // Appl. Phys. A67. 1998, p. 1-9.

4. M. Meyyappan, Lance Delzeit, Alan Cassell, David Hash. Carbon nanotubes growth by PECVD: a review // Plasma Sources Sci. Technol. V12, 2003, pp. 205-216.

5. Chris Bowera, Chapel Hill, Wei Zhub, Sungho Jin, Otto Zhou. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett., Vol. 77, № 6, 2000, p. 830-832.

6. Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г., Вакула С.И., Гаврилко И.В., Кудрявцева Е.Е. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // УФЖ, Т. 24, № 4, 1979, С. 515-525.

7. Hirofumi Takikawa, Hideto Tanoue. Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films // IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 35, № 4, 2007, p. 992-999.

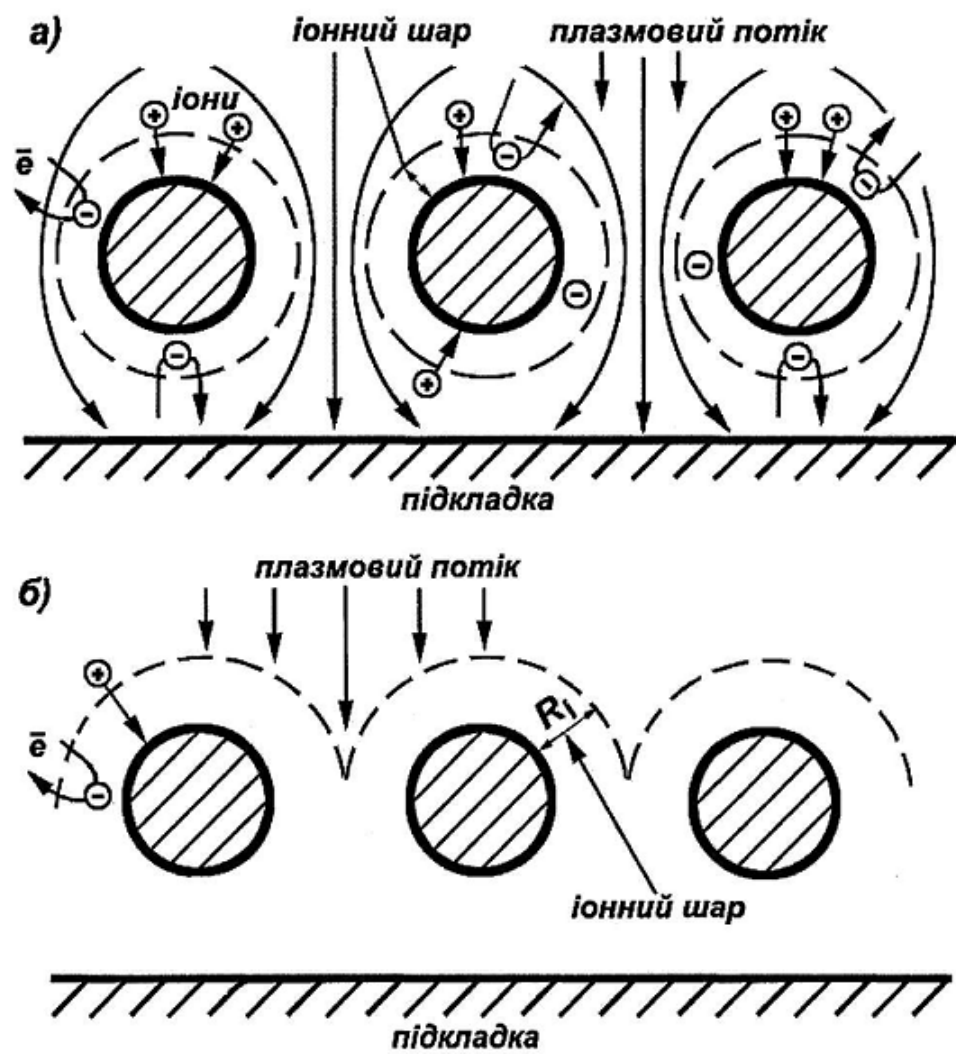
8. Рутковський В.А., Антонюк В.С., Волкогон В.М. і ін. Спосіб нанесення зносостійких несучільних покриттів. Патент України на винахід № 68303, C23C 14/32, 2003.

9. Владимиров А.И., Левин Н.И., Свавильный Н.Е., Семенюк В.Ф. Датчик скорости нанесения покрытий. А.с. СССР № 1393226 от 20.03.1986.

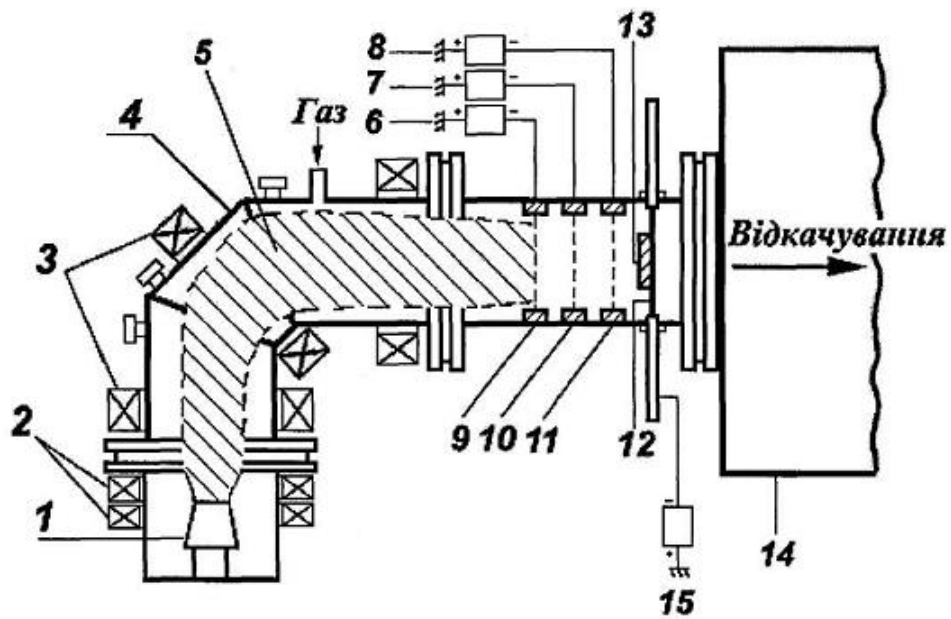
10. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. - М.: Атомиздат, 1972, С. 36.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур, який містить джерело вуглецевмісної плазми, плазмовід у вигляді вакуумної труби, що під'єднана до джерела плазми, магнітний сепаратор потоку плазми, який складається з котушок, що розміщені повздовж плазмоводу з забезпеченням можливості повороту потоку плазми на 90°, підкладку, закріплену на підігрівному столику, який встановлений на виході плазмоводу перпендикулярно потоку плазми і з'єднаний з джерелом живлення, який **відрізняється** тим, що перед підкладкою на виході потоку плазми встановлені одна або декілька струмопровідних сіток, ізольованих одна від одної і з'єднаних з окремими джерелами живлення, з розмірами комірок, більшими, ніж товщина іонного шару, що утворюється навколо них при подачі потенціалу, нижчого, ніж власний потенціал плазми в цьому місці, а відстані між сітками та між останньою сіткою і підкладкою є більшими, ніж розміри комірок найбільш розрідженої сітки.



Фіг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601