

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391548** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.01.31

(51) Int. Cl. **B82B 3/00** (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.06.20

(54) **СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ОСАЖДЕНИЕМ АТОМОВ
УГЛЕРОДА В ПЛАЗМЕ МЕТАНА**

(31) **2022118788**

(32) **2022.07.11**

(33) **RU**

(71) Заявитель:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "СЕВЕРО-
ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.К.
АММОСОВА" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Прокопьев Айсен Русланович,
Неустров Ефим Петрович (RU)**

(74) Представитель:

Винокуров А.А. (RU)

(57) Изобретение относится к нанотехнологиям и физике конденсированного состояния вещества и может быть использовано в синтезировании тонких углеродных пленок, применяющихся в широком спектре электронных приборов, в частности в получении высокочувствительных датчиков (сенсоров) взрывоопасных углеводородных соединений (пропан, бутан, метан и др.), а также паров этанола для определения содержания опасных концентраций в окружающей среде. Способ формирования углеродных пленок, включающий осаждение атомов углерода на твердотельную подложку, характеризуется тем, что осаждение углерода осуществляют метановой плазмой, которую предварительно формируют в плазменной камере с индуктивно-связанным источником при частоте возбуждения 13,56 МГц, мощности плазмы не более 200 Вт, длительности осаждения не более 10 мин, после чего выполняют кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок термообработкой в атмосфере инертного газа в диапазоне температур 650-800°C, продолжительности термообработки не более 45 мин. Кроме того, кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок выполняют посредством микроволнового излучения СВЧ при мощности волн 700 Вт и продолжительности термообработки в течение 5-7 мин. Технический результат: получение углеродных пленок плазменным осаждением атомов углерода на подложку в метане при невысокой температуре, обеспечение целостности и структуры осаждаемой поверхности.



A1

202391548

202391548

A1

Способ формирования углеродных пленок осаждением атомов углерода в плазме метана

Изобретение относится к нанотехнологиям и физике конденсированного состояния вещества и может быть использован в синтезировании тонких углеродных пленок, применяющихся в широком спектре электронных приборов, в частности, в получении высокочувствительных датчиков (сенсоров) взрывоопасных углеводородных соединений (пропан, бутан, метан и др.), а также паров этанола для определения содержания опасных концентраций в окружающей среде.

Известны различные полиморфные модификации углерода (С), пребывающих как в хаотичном, так и в кристаллическом исполнении (см. Yan M. et al. Friction and wear properties of GLC and DLC coatings under ionic liquid lubrication //Tribology International. – 2020. – Т. 143. – С. 106067). Из этих форм стоит отметить пленочные алмазоподобные (DLC), аморфные (a-C) и графитоподобные (GLC) формы, которые благодаря своим трибологическим, электрофизическим и оптическим свойствам используют в различных приложениях (см. Donnet C, Erdemir A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. New York: Springer, 2008). Подобное разнообразие аллотропных модификаций С достигается за счет количественных связей и отношений, а также пространственных расположений sp^n -гибридизированного углерода.

При этом известно, что углеродные пленки, как правило, для крупномасштабного производства получают методами осаждения (CVD) на поверхности материалов-подложек (см. Nadler, M. P., Donovan, T. M., & Green, A. K. (1984). Thermal annealing study of carbon films formed by the plasma decomposition of hydrocarbons. Thin Solid Films, 116(1-3), 241–247). Также известен способ плазменного осаждения из паровой фазы (PECVD), преимуществом которого является возможность снижения температуры процесса до 450°C без применения катализаторов (по сравнению с CVD, где используются температуры выше 900°C) и повышение скорости осаждения

(см. M.A. Azam. Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasmaenhanced chemical vapor deposition for electronic and energy storage devices / M.A. Azam, N.N. Zulkapli, N. Dorah, et al. // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – V. 6. – I. 6. – P. M3035-M3048). В качестве источников атомов углерода выступают углеводородные соединения (C_xH_y). Однако, практический интерес вызывает возможность осаждения при комнатной температуре, что обуславливает минимальное воздействие на целостность и структуру осаждаемой поверхности, достижение которого невозможно традиционными методами осаждения.

По способу нанесения нанопленочного покрытия на подложку (см. RU №2681587, кл. В82В 3/00, С23С 14/35, С23С 14/48, опубл. 11.03.2019) осуществляют импульсно-плазменное напыление с лазерным поджигом. Используют импульсный режим работы эксимерного ультрафиолетового лазера и собственные ионы материала мишени для создания рабочей плазмы. Используют ультрафиолетовое излучение с прецизионно низкой мощностью для начального поджига при создании рабочей плазмы и используют импульсный режим работы источника питания магнетрона с временем работы меньше, чем частота следования лазерных импульсов.

Недостатком известного решения является необходимость создания высокого вакуума и использования сложного и дорогостоящего оборудования.

Способ нанесения нанопокровий по патенту RU №2371379 (кл. В82В 3/00, С23С 14/34, опубл. 27.10.2009) состоит в плазменном распылении наносимого вещества на подложку в вакуумной камере. На подложку осаждают наночастицы, полученные при испарении мишени в плазме импульсного сильноточного разряда, пинчующейся под действием собственного магнитного поля. Мишень формируют из свободно падающего мелкодисперсного порошка, который подают в зону испарения из резервуара, расположенного вне вакуумной камеры.

Способ осаждения наноструктурированных углеродных тонких пленок на прозрачную твердую подложку (см. RU №2761200, кл. С23С 14/28, В82В

3/00, С30В 23/02, С23С 30/00, опубл. 06.12.2021) включает лазерное воздействие на углеродную мишень и осаждение аблированных частиц на прозрачную твердую подложку, при этом между прозрачной твердой подложкой и углеродной мишенью помещают металлическую сетку для создания между ними разности потенциалов, а осаждение аблированных частиц на подложку осуществляют в постоянном электрическом поле напряженностью 10^5 - 10^8 В/м, при этом в процессе осаждения наноструктурированных углеродных пленок изменяют полярность и величину разности потенциалов между углеродной мишенью и металлической сеткой и расстояние от углеродной мишени до фокусирующей сетки и от сетки до подложки, причем расстояние от мишени до подложки изменяют от 1 до 5 мм, а расстояние от металлической сетки до мишени – от 0,5 до 2,5 мм.

Недостатком известных решений является использование высоких ускоряющих напряжений. Бомбардировка поверхности формируемой структуры ускоренными в электрическом поле частицами может нарушить целостность кристаллической структуры и привести к образованию дефектов.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является получение углеродных пленок путем осаждения в метане атомов углерода на подложку.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в создании способа плазменного осаждения атомов углерода на подложку в метане при невысокой температуре, обеспечение, при этом, целостности и структуры осаждаемой поверхности.

Для решения поставленной задачи способ формирования углеродных пленок, включающий осаждение атомов углерода в метановой плазме, предварительно сформированной в плазменной камере с индуктивно-связанным источником на твердотельную подложку, последующую кристаллизацию полученных углеродных пленок термообработкой, отличается тем, что осаждение углерода метановой плазмой осуществляют при частоте возбуждения 13,56 МГц, мощности плазмы не более 200 Вт и

длительности 6-10 мин, после чего, выполняют кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок термообработкой в атмосфере аргона в диапазоне температур 650-800°C, продолжительности 30-45 мин. Кроме того, последующую кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок проводят посредством микроволнового излучения СВЧ при мощности волн 700 Вт и продолжительности термообработки 5-7 мин.

Сопоставительный анализ признаков заявленного решения с признаками ближайших аналогов свидетельствует о соответствии заявленного решения критерию «новизна».

Совокупность признаков изобретения обеспечивает решение заявленной технической задачи, а именно, получение углеродных пленок посредством несложного оборудования и процессов. Кроме того, получаемые углеродные пленки могут быть использованы при изготовлении сенсоров, высокочувствительных к газам и парам углеводородных соединений, что применимо для определения содержания в окружающей среде их опасных концентраций (пропан, бутан, метан и др.).

Известно, что при синтезировании сенсоров используют графеновые и графеноподобные материалы, оксиды металлов, таких как ZnO (оксид цинка) и SnO₂ (диоксид олова). Принцип действия подобных сенсоров основан на изменении электропроводности полупроводников n-типа в ходе происходящих на их поверхности химических превращений, в частности, взаимодействие измеряемого газа или пара с хемосорбированным кислородом. При этом, чувствительность к углеводородным соединениям графена и родственных аналогов основана на процессах переноса заряда, в которых материалы сенсора действуют как акцепторы или доноры заряда.

Например, известен сенсор на основе графена для регистрации газообразных веществ (см. US №9678036, кл. G01N 7/00, G01N 27/414, B82Y 15/00, G01N 9/00, опубл. 18.09.2014), содержащий диэлектрическую подложку, слой графена на поверхности подложки и контактные площадки,

контактирующие со слоем графена. При этом подложка выполнена из легированного кремния и покрыта диэлектрическим слоем, выполненным предпочтительно из диоксида кремния, на поверхности которого сформирован слой графена. На поверхности слоя графена созданы входящая и отводящая контактные площадки, соединенные с предусилителем, обеспечивающим усиление колебаний тока. В качестве параметра измерения в известном устройстве используется изменение амплитуды и профиля спектра электрических шумов.

Кроме того, известен способ изготовления газового сенсора с наноструктурой (см. RU №2532428, кл. G01N 27/12, В82В 3/00, опубл. 10.11.2014), заключающийся в образовании гетероструктуры из различных материалов, в которой формируют газочувствительный слой, после чего, закрепляют в корпусе сенсора, а контактные площадки соединяют с выводами корпуса при помощи контактных проводников. Газочувствительный слой создан в виде тонкой нитевидной наноструктуры $(\text{SiO}_2)_{20\%}(\text{SnO}_2)_{80\%}$, где 20% - массовая доля SiO_2 , а 80% - массовая доля компонента SnO_2 , путем нанесения золь ортокремниевой кислоты, содержащего гидроксид олова, на подложку из кремния, на поверхности которой методом локального анодного окисления сформирована область шириной 1 мкм, глубиной 200 нм, с помощью центрифуги и последующим отжигом. При этом золь приготавливают в два этапа, на первом этапе смешивают тетраэтоксисилан и этиловый спирт (95 %) в соотношении 1:1,046 при комнатной температуре и смесь выдерживают до 30 минут, затем на втором этапе в полученный раствор вводят дистиллированную воду в соотношении 1:0,323, соляную кислоту (HCl) в соотношении 1:0,05, двухводный хлорид олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении 1:0,399, где за единицу принят объем ТЭОС, и перемешивают не менее 60 минут.

При этом известные решения характерны ограниченным диапазоном концентраций детектируемых газов (до 1200 ppm в объеме), низкой

чувствительностью к газам-восстановителям (парам этанола) при температурах, близких к комнатной.

Заявленное техническое решение иллюстрируется чертежом, где на фигуре 1 показана схема осаждения атомов углерода на твердотельную подложку; на фигуре 2 – параметры режима синтеза углеродных пленок: а) осаждение атомов углерода в плазме метана; б) кристаллизация на примере термообработки в атмосфере аргона; в) кристаллизация на примере термообработки в среде СВЧ; на фигуре 3 - АСМ-изображение образца на SiO_2 - подложке; на фигуре 4 – графическая схема, показывающая высоту образовавшейся пленки по отношению к поверхности подложки; на фигуре 5 – графическая схема спектров комбинационного рассеяния света (КРС) полученных углеродных пленок, где: а:С-Н пленка – соответствует пленке после плазменного осаждения; MW C-пленка – после кристаллизации в среде СВЧ при мощности 700 Вт в течение 5 мин; Thermo C-пленка – после кристаллизации отжигом при 725°C в течение 30 мин.

Синтез углеродных пленок происходит в два этапа следующим образом.

На начальном этапе проводят осаждение углерода (С) на диэлектрическую твердотельную поверхность (например, диоксид кремния (SiO_2)) метановой плазмой (CH_4), которую предварительно формируют в плазменной камере с индуктивно-связанным источником с частотой возбуждения 13,56 МГц, мощностью до 200 Вт, длительностью до 10 мин (см. Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р. Свойства нанографита, образованного плазменным осаждением и последующей термообработкой / Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. - Вып. 11. - с. 629-635) (см. фиг. 1).

Скорость потока CH_4 , который играет ведущую роль в процессе и служит источником осаждаемого углерода, составляет $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, при этом CH_4 , вводят непосредственно в плазменную камеру, которую предварительно откачивают до условий низкого форвакуума. При напуске газа значение

давления в камере составляет 0,04 мбар. Далее, на подложку выполняют плазменное осаждение атомов С. Обнаружено, что полученные пленки относятся к аморфному гидрогенизированному углероду (см. фиг. 5). Стоит отметить, что рост углеродной пленки происходит при температурах, близких к комнатным.

После плазменного осаждения выполняют кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок (а:С-Н). Для экспериментальных работ в одной серии образцов была инициирована термообработка в атмосфере инертного газа (аргона, Ar) в диапазоне температур от 650 до 800 °С, длительностью до 45 мин; для другой – облучение СВЧ-волнами мощностью 700 Вт в течение 5-7 мин (см. фиг. 2).

Для исследования образцов углеродных пленок были использованы следующее оборудование и методы исследований в зависимости от типа полученной пленки: спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС, NTegra Spectra), рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия (РЭДС, Oxford Instruments), сканирующая и атомно-силовая микроскопии (СЭМ, JEOL SM-7800F; АСМ, Ntegra Spectra), а также двухзондовый метод измерения электрофизических параметров (ASEC-03).

Результаты исследований представлены на фигурах 3-5.

На фигуре 3 показан профиль углеродной пленки на поверхности SiO₂ - подложки, обработанной в плазме (6 мин, 200 Вт) и термообработанной при 725°С в течение 30 мин. На фигуре 4 показана высота профиля того же образца. При этом, толщина осевшей на поверхность структуры составляет около 40 нм, в остальных областях – от 50 до 70 нм.

На графиках спектров КРС полученных углеродных пленок величины пиков G были нормированы относительно максимального значения (см. фиг. 5). Образец «а:С-Н – пленка» демонстрирует типичную картину КРС, относящуюся к аморфному гидрогенизированному углероду (см. Hamelmann F. et al. Plasma-assisted deposition of thin carbon films from methane and the influence of the plasma parameters and additional gases //Vacuum. – 2004. – Т. 76.

– №. 2-3. – С. 139-142). У пленок «MW» и «Thermo» отчетливо проявляются основные пики графена (см. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects //Solid state communications. – 2007. – Т. 143. – №. 1-2. – С. 47-57), а также обертоны, локализованные на окрестностях 2D, D+G полос кристаллического графита (см. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects //Solid state communications. – 2007. – Т. 143. – №. 1-2. – С. 47-57; Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р. Свойства нанографита, образованного плазменным осаждением и последующей термообработкой / Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. - Вып. 11. - с. 629-635). Примечательно, что после кристаллизации СВЧ-волнами, отношение I_D/I_G ниже в два раза по сравнению с отжигом.

Результаты РЭДС-исследований подтверждают содержание атомов С и кислорода (О) в следующих пропорциях: 4:1 (термообработка) и 10:1 (СВЧ-обработка). Необходимо отметить, что данный метод исследований не избирателен к атомам водорода (Н). Из вольтамперных характеристик следует, что образцы проявляют различную электропроводность. К примеру, для пленок а:С-Н характерны слоевые сопротивления ($R_{сл}$) больше сотен ГОм на квадрат поверхности, что можно классифицировать их как полностью диэлектрическими. Пленки после кристаллизации СВЧ-волнами демонстрируют значения $R_{сл}$ от ста до нескольких сотен кОм/кв. Пленки после отжига имели $R_{сл}$ от нескольких десятков до ста кОм/кв.

Также было проведено исследование влияния оптического излучения на электропроводность полученных пленок (ASEC-03). В качестве источника излучения была использована галогеновая лампа, излучающая в широком спектральном диапазоне. Значения фототоков были рассчитаны по формуле:

$$I_{\phi} = I_c + I_T, \quad (*)$$

где I_c - величина силы тока при освещении, I_T – сила тока при темноте. Было обнаружено, что в результате воздействия освещения, значения сопротивлений углеродных пленок (как thermo, так и MW) уменьшаются: для термически обработанных пленок сопротивление уменьшалось максимально до 10 % от исходной величины, в то время как при СВЧ-обработке изменение R составило порядка в 3-4 раза. Величины фототоков, найденные из (*), составляли ~50 мкА и ~20 мкА (Thermo C-пленка, MW C-пленка, соответственно).

Таким образом, полученные заявленным способом тонкие углеродные пленки проявляют типовые отклики в спектрах КРС, аналогичные спектрам графена и наногрфита, различную электропроводность и фоточувствительность к широкому спектральному диапазону. Кроме того, показана возможность получения данных структур разными подходами для кристаллизации. Изобретение может быть полезно для синтезирования устройств нового поколения, таких как датчики дневного и ночного освещения, сенсоров различных газов, носимой гибкой электроники и т.д.

Формула изобретения

1. Способ формирования углеродных пленок, включающий осаждение атомов углерода в метановой плазме, предварительно сформированной в плазменной камере с индуктивно-связанным источником на твердотельную подложку, последующую кристаллизацию полученных углеродных пленок термообработкой, отличающийся тем, что осаждение углерода метановой плазмой осуществляют при частоте возбуждения 13,56 МГц, мощности плазмы 200 Вт и длительности 6-10 мин, после чего, выполняют кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок термообработкой в атмосфере аргона в диапазоне температур 650-800°C, продолжительности 30-45 мин.

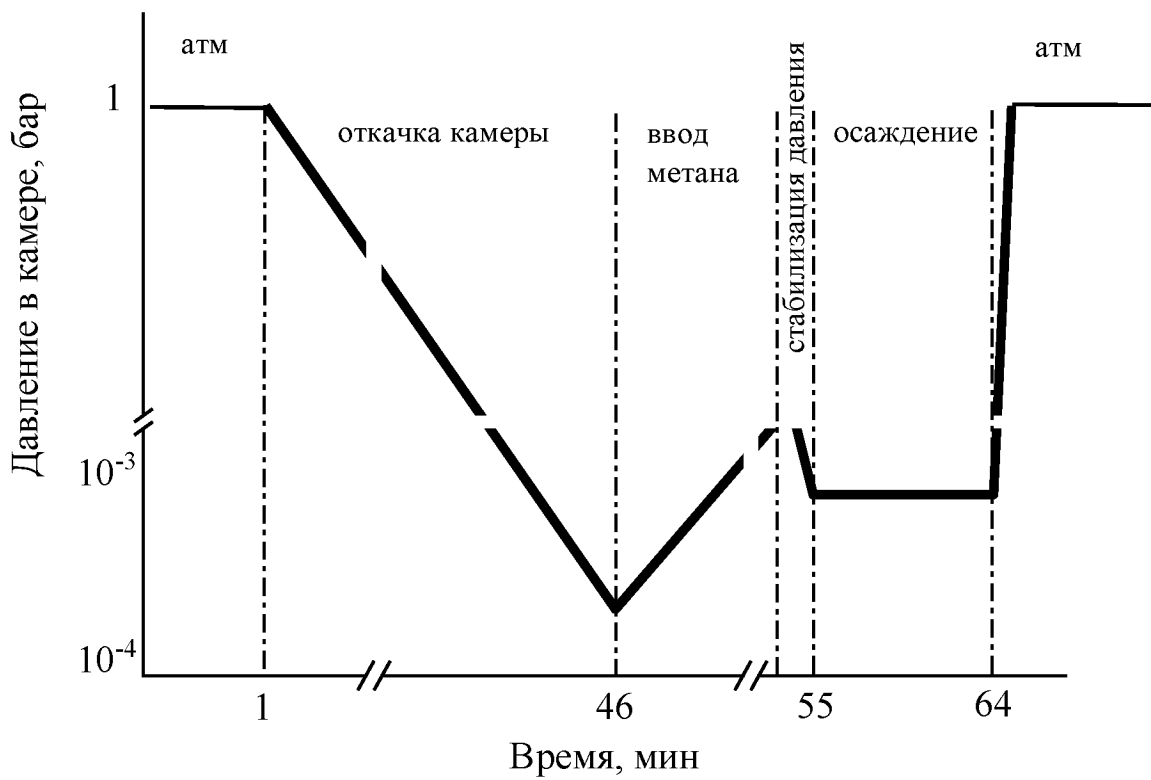
2. Способ формирования углеродных пленок по п. 1, отличающийся тем, что кристаллизацию полученных аморфных гидрогенизированных углеродных пленок проводят посредством микроволнового излучения СВЧ при мощности волн 700 Вт и продолжительности термообработки 5-7 мин.

Способ формирования углеродных пленок осаждением атомов углерода в
плазме метана

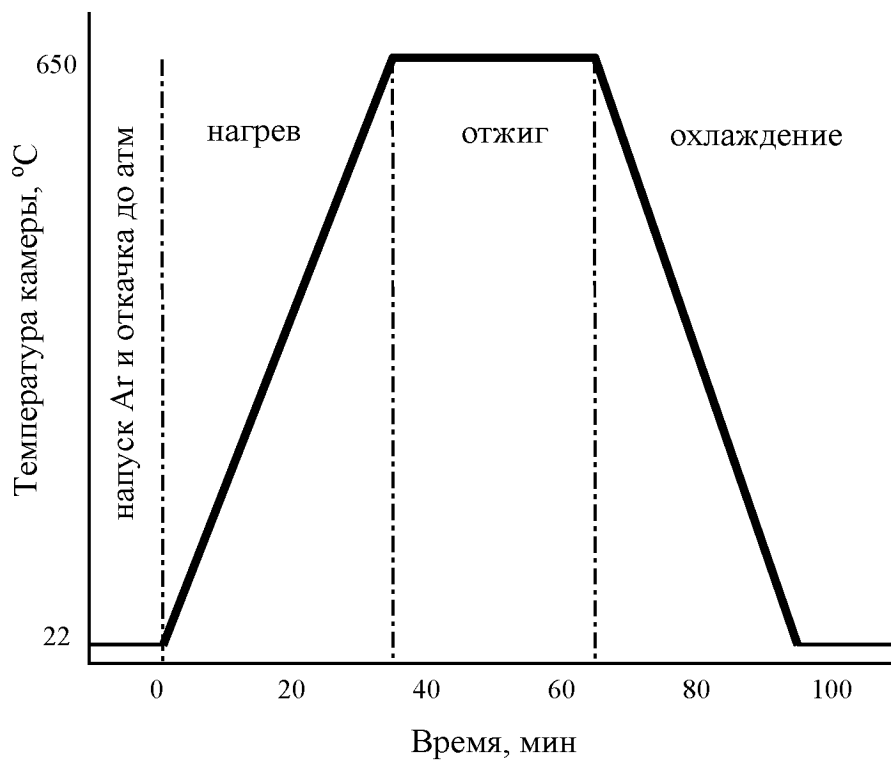


Фиг. 1

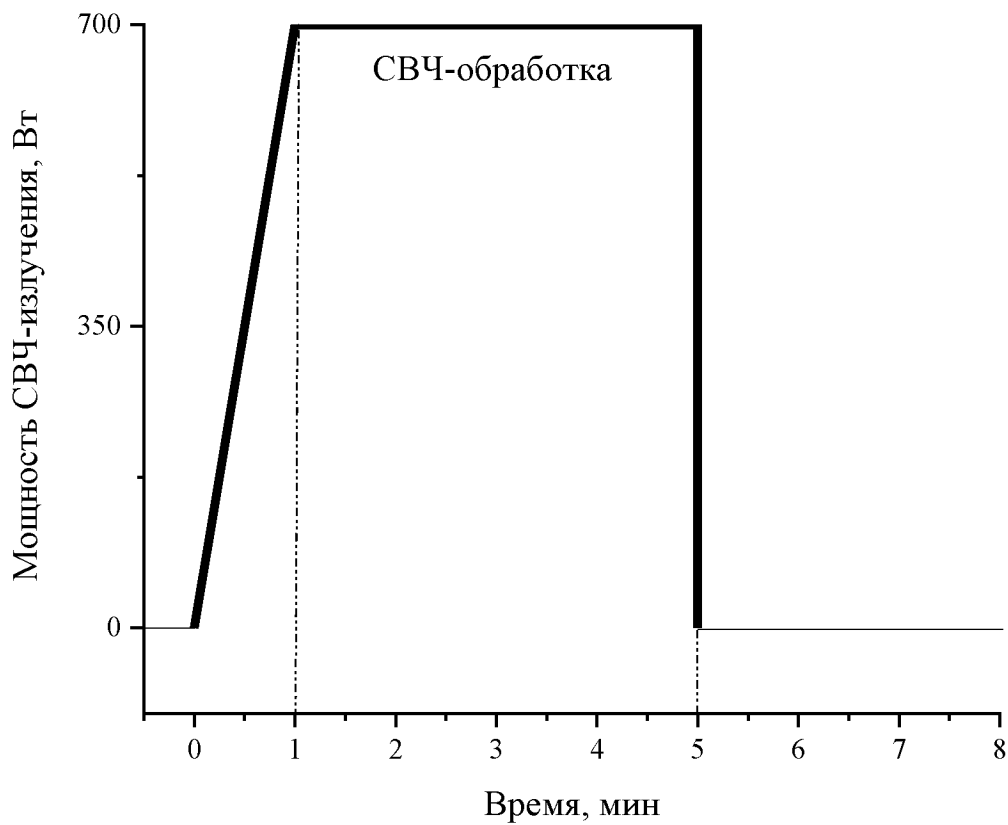
а)



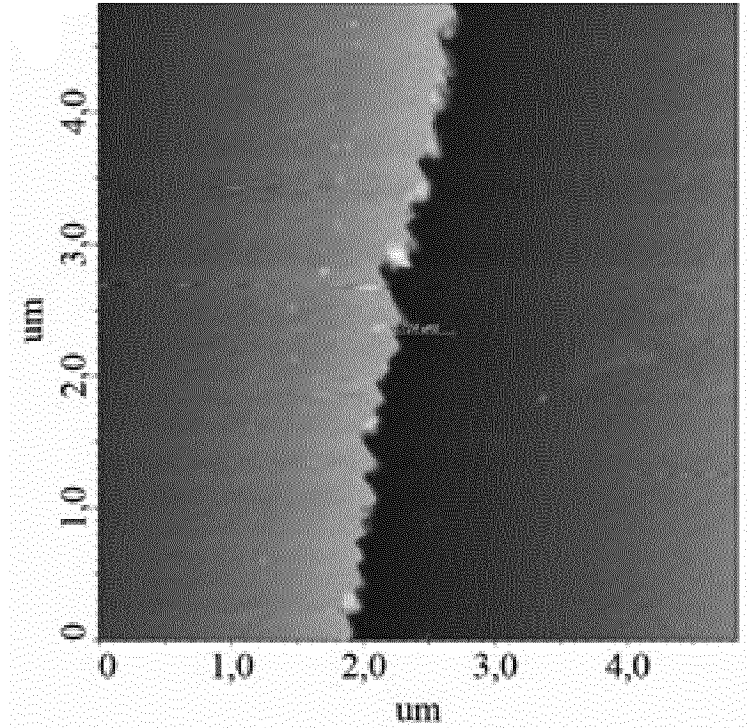
б)



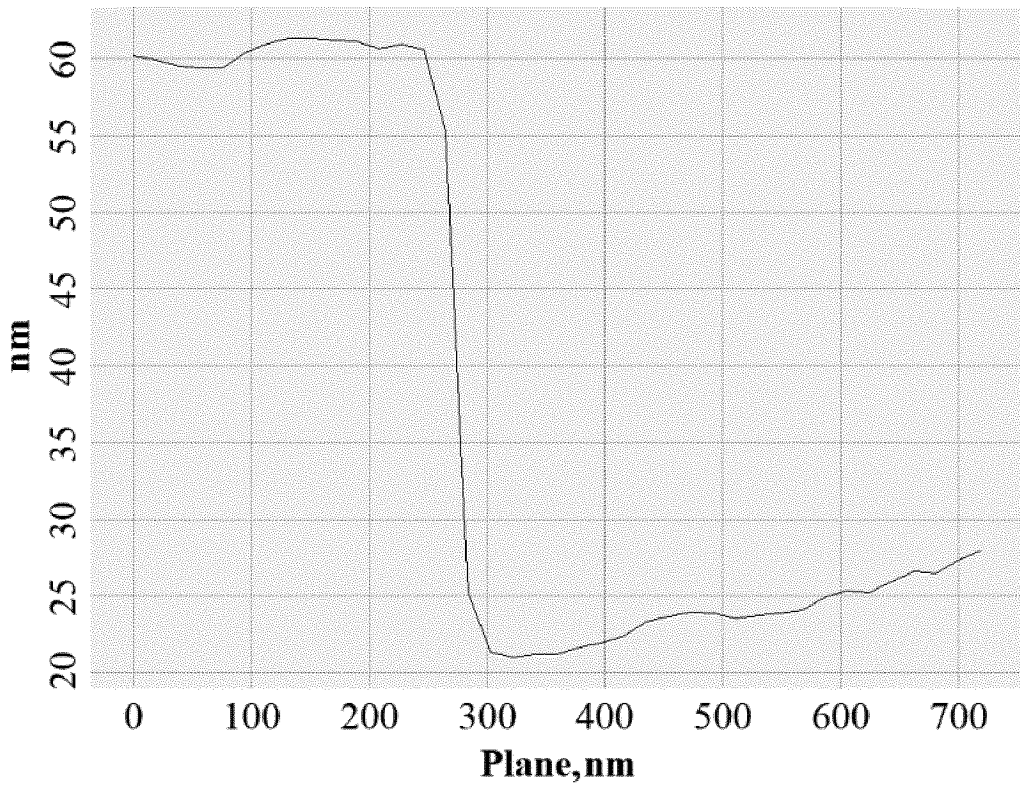
в)



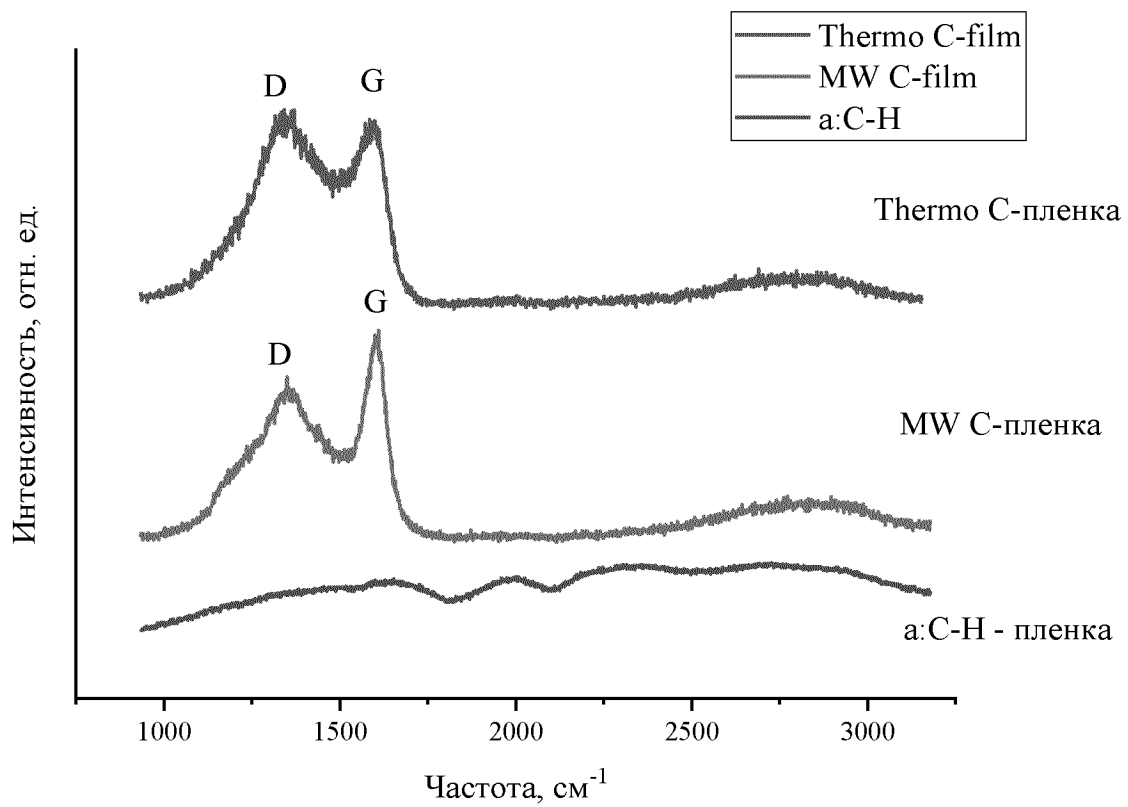
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202391548

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

МПК:

B82B 3/00 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

СПК:

B82B 3/00
C23C 14/34

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
B82B C23C

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
ЕАПАТИС, Google Patents, espacenet, Роспатент Платформа

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

| Категория* | Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № |
|------------|---|----------------------|
| A | RU 2652206 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР «КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК») 25.04. 2018 Весь документ | 1-2 |
| A | RU 2374358 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ РЕДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ "ГИРЕДМЕТ") 27.11. 2009 Весь документ | 1-2 |
| A | RU 2417943 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ИМ. Ф.В. ЛУКИНА") 10.05.2011 Весь документ | 1-2 |
| A | US 6337110 B1 (COMMISSARINT A L' ENERGIE ATOMIQUE, PARIS) 08.01.2002 Весь документ | 1-2 |
| A | CA 2845539 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 10.05.2013 Весь документ | 1-2 |

последующие документы указаны в продолжении

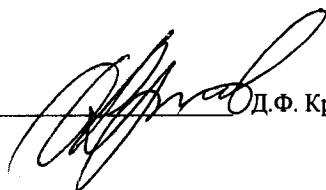
* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **04/12/2023**

Уполномоченное лицо:
Начальник отдела механики,
физики и электротехники


Д.Ф. Крылов