



(19) **UA** (11) **75 530** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20040907452, 05.09.2002

(24) Дата начала действия патента: 17.04.2006

(30) Приоритет: 12.02.2002 RU 2002103408

(46) Дата публикации: 15.04.2006 В01J 19/00
20060101CFI20060101RHUA В01J
19/08 20060101CLI20060101RHUA
С23С 14/00
20060101CLI20060101RHUA С23С
14/22 20060101CLI20060101RHUA
С23С 14/24
20060101CLI20060101RHUA С23С
14/28 20060101CLI20060101RHUA
С23С 16/24
20060101ALI20060101RHUA С23С
16/48 20060101CLI20060101RHUA
С23С 16/50
20060101CLI20060101RHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/RU02/00410, 20020905

(72) Изобретатель:

Шарафутдинов Равель Газизович, RU,
Карстен Вольдемар Мартынович, RU,
Полисан Андрей Андреевич, RU,
Семенова Ольга Ивановна, RU,
Тимофеев Владимир Борисович, RU,
Хмель Сергей Яковлевич, RU

(73) Патентовладелец:

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ТВЭЛ", RU

(54) Способ проведения гомогенных и гетерогенных химических реакций с использованием плазмы

(57) Реферат:

Способ проведения химических реакций включает подачу реакционного газа из источника реакционного газа (2) в вакуумную реакционную камеру (4). формирование в ней сверхзвукового потока реакционного газа (1) и активацию названного потока реакционного газа воздействием на него электронным пучком (6) с образованием электроннолучевой плазмы (8), причем названный сверхзвуковой поток реакционного газа формируют таким образом, что на входе в вакуумную реакционную камеру в его центральной части образуется зона разрежения

(5), с пониженной относительно соседних с ней частей плотностью, а воздействие на поток реакционного газа электронным пучком осуществляют, вводя названный электронный пучок в названную зону разрежения.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 4, 15.04.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **75 530** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20040907452, 05.09.2002

(24) Effective date for property rights: 17.04.2006

(30) Priority: 12.02.2002 RU 2002103408

(46) Publication date: 15.04.2006B01J 19/00
20060101CFI20060101RHUA B01J
19/08 20060101CLI20060101RHUA
C23C 14/00
20060101CLI20060101RHUA C23C
14/22 20060101CLI20060101RHUA
C23C 14/24
20060101CLI20060101RHUA C23C
14/28 20060101CLI20060101RHUA
C23C 16/24
20060101ALI20060101RHUA C23C
16/48 20060101CLI20060101RHUA
C23C 16/50
20060101CLI20060101RHUA

(86) PCT application:
PCT/RU02/00410, 20020905

(72) Inventor:
Sharafutdinov Raviel Hazizovich, RU,
Karstien Voldiemar Martynovich, RU,
Polisan Andriei Andrieievich, RU,
Siemionova Ol'ha Ivanovna, RU,
Timofieiev Vladimir Borisovich, RU,
Khmel" Sierhieï Yakovlievich, RU

(73) Proprietor:
"TVEL", OPEN JOINT-STOCK COMPANY, RU

(54) method for carrying out heterogeneous and homogenous chemical reactions using plasma

(57) Abstract:

The inventive method for carrying out chemical reactions consists in supplying reaction gas from the source (2) thereof to a vacuum reaction chamber (4), forming a supersonic reaction gas stream (1) in said reaction chamber and in activating said reaction gas stream by exposing it to the action of an electron beam (6) in such a way that an electron-beam plasma (8) is produced. The supersonic reaction gas stream is formed in such a way that a decompression zone (5) is produced in the center thereof at entry

into the vacuum reaction chamber. Said decompression zone has a density which is lower with respect to the density of the zones adjacent thereto. The action of the electron beam on the reaction gas stream is carried out by introducing said electron beam into said decompression zone.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 4, 15.04.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 7 5 5 3 0 C 2

U A 7 5 5 3 0 C 2



(19) **UA** (11) **75 530** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20040907452, 05.09.2002

(24) Дата набуття чинності: 17.04.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 12.02.2002 RU 2002103408

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.04.2006В01J 19/00
20060101CFI20060101RHUA B01J
19/08 20060101CLI20060101RHUA
C23C 14/00
20060101CLI20060101RHUA C23C
14/22 20060101CLI20060101RHUA
C23C 14/24
20060101CLI20060101RHUA C23C
14/28 20060101CLI20060101RHUA
C23C 16/24
20060101ALI20060101RHUA C23C
16/48 20060101CLI20060101RHUA
C23C 16/50
20060101CLI20060101RHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/RU02/00410, 20020905

(72) Винахідник(и):

Шарафутдінов Равель Газізовіч, RU,
Карстен Вольдемар Мартинович, RU,
Полісан Андрей Андреевіч, RU,
Семьонова Ольга Івановна, RU,
Тимофеев Владімір Борисовіч, RU,
Хмель Сергей Яковлевіч, RU

(73) Власник(и):

ОТКРИТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ТВЕЛ", RU

(54) СПОСІБ ПРОВЕДЕННЯ ГОМОГЕННИХ І ГЕТЕРОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМИ

(57) Реферат:

Спосіб проведення хімічних реакцій включає подачу реакційного газу з джерела реакційного газу (2) у вакуумну реакційну камеру (4), формування в ній надзвукового потоку реакційного газу (1) і активацію зазначеного потоку реакційного газу шляхом дії на нього електронним пучком (6) з утворенням електронно-пучкової плазми (8), причому зазначений надзвуковий потік

реакційного газу формують таким чином, що на вході у вакуумну реакційну камеру в його центральній частині утворюється зона розрідження (5) зі зниженою по відношенню до сусідніх з нею частин густиною, а вплив на потік реакційного газу електронним пучком здійснюють, вводячи зазначений електронний пучок у зазначену зону розрідження.

Опис винаходу

Винахід відноситься до хімії, а саме, до хімічних технологій, і може використовуватися, наприклад, в електроніці для нанесення металевих, напівпровідникових і діелектричних плівок на металеві, напівпровідникові і діелектричні підкладки, очищення (травлення) поверхонь, у хімічній промисловості для одержання особливо чистих речовин, у тому числі об'ємних твердотельних матеріалів, у металургії для одержання особливо чистих металів.

Відомо, що шляхом дисоціації, іонізації і збудження молекул речовин, що знаходяться в газовій чи паровій фазі, можна прискорити протікання різних хімічних реакцій. На цьому явищі основані способи проведення хімічних реакцій у плазмі, де практично всі речовини, навіть найбільш хімічно інертні і стабільні, стають високо активними через дисоціацію значної частини молекул речовин на радикали, іонізацію з утворенням іонів і електронів, а також збудження внутрішніх ступенів свободи атомів, молекул і радикалів.

Так, наприклад, відомий спосіб проведення високотемпературних хімічних реакцій, принаймні, двох реагентів при термічному впливі на них плазмової дуги електричного розряду. У цьому способі плазмова дуга утворюється в реакційній камері між анодом і катодом при подаванні на них високої напруги. Принаймні один з реагентів вводиться в камеру у рідкому стані таким чином, що формується, принаймні, один вихор, одночасно утворюючи та стабілізуючи плазмову дугу. Цей реагент випаровується при високих температурах усередині вихру, а в плазму вводиться інший рідкий чи газоподібний реагент чи кілька реагентів для здійснення хімічної реакції, або декількох реакцій. Другий та інші реагенти можуть вводитися в плазму у виді другого чи безлічі інших вихрів, або попередньо змішаними один з одним - у виді одного загального вихру. Різні цільові продукти видаляють з фіксованих точок плазмової дуги [Патент США №3658673]. У цьому способі електроди знаходяться в прямому контакті з хімічно активним реакційним середовищем, яке, у сукупності з високими температурами, й електричним розрядом, агресивно впливає на їхні поверхні, викликаючи їхню ерозію, тому електроди швидко робляться непридатними і потрібна часта, з періодом у кілька годин, їхня заміна. В ході ерозії від поверхні електродів відокремлюються атоми та мікроскопічні частинки речовин, з яких вони зроблені, які попадають у плазмову дугу, вступають у небажані реакції, утворюючи небажані сполуки, що забруднюють цільовий продукт, і тому неможливо одержання описаним способом особливо чистих речовин. Ерозія електродів наростає зі збільшенням струму електричного розряду, тому на максимальну величину струму в описаному способі накладаються обмеження, що в свою чергу обмежує його максимальну продуктивність.

Відомий також спосіб розкладання хімічних промислових відходів у термічній плазмі. Очищувальний газ, який містить принаймні 70% кисню, подається в реакційну камеру, де він протікає між електродами, на які подають напругу 100-3000В, що викликає протікання між ними струму величиною 50-1000А і утворення плазмового струменя. Хімічні відходи надходять у рідкому виді в плазмовий струмінь у такій кількості, щоб вміст кисню в плазмовому струмені був принаймні на 30% вище стехіометрично необхідного для повного згоряння цих відходів. При цьому необхідно, щоб принаймні протягом 2-х мілісекунд очищуваний газ знаходився при температурі не нижче 1450°C. Потім газ піддають швидкому охолодженню до 300°C [Патент США №5206879]. Цей спосіб, так саме як і описаний вище, вимагає частої, з періодичністю в кілька годин, заміни електродів, тому що під впливом кисню, який є сильним окисником, високої напруги і струму великої сили, ерозія електродів протікає з високою швидкістю. Також він у силу вищезгаданих причин накладає обмеження на продуктивність реалізуючої його установки.

В описаних способах проведення хімічних реакцій реакційна суміш одночасно є і плазмотвірним газом. Коли хімічно активна реакційна суміш знаходиться між електродами, на які подається висока напруга, кризь неї протікає електричний струм великої потужності, що сприяє миттєвому її розігріву до плазмового стану і підтримує високу температуру плазми. Внаслідок контакту електродів з хімічно активною плазмою відбувається швидка ерозія електродів і забруднення реакційної суміші. Для зменшення ерозії електродів відомі технічні рішення, у яких плазмотвірним газом є який-небудь інертний газ, наприклад, азот, аргон чи водень. Плазмотвірний газ перетворюється в плазму, під дією також електричного розряду в спеціально обладнаній розрядній камері, а потім з'єднується з реакційною сумішшю в реакційній камері, де під активувальним впливом плазми протікають хімічні реакції.

Наприклад, відомий спосіб проведення високотемпературних хімічних реакцій для виробництва порошків високочистих металів IVb, Vb, VIb груп періодичної таблиці: титану, вольфраму, молібдену та ін. чи їхніх сплавів, а також здійснення галогенування оксидів металів, синтезу вуглеводнів: ацетилену, бензину та ін., здійснюваний у такий спосіб. У плазмовому генераторі генерується плазмова дуга за допомогою електричного розряду між присутніми в ньому катодом і анодом при протіканні плазмотвірного газу - аргону чи азоту. Одержана плазма з генератора безперервно надходить у реакційну зону, що знаходиться нижче анода, до якої одночасно вводиться вихідна газоподібна реакційна суміш. При цьому в потоці плазми в реакційній зоні протікає хімічна реакція з утворенням цільового продукту. Далі потік прореагованої реакційної суміші, що містить цільовий продукт, піддається гартуванню і розділяється на кілька різних потоків, що потім об'єднуються в колекторній зоні, з якої видобувається відносно чистий цільовий продукт [Патент США №3840750].

Відомий також спосіб термічного крекінгу речовин, переважно вуглеводнів, з використанням плазми. Плазма генерується в спеціальній розрядній камері, у якій аксіально встановлені анод і катод, між якими утворюється електрична дуга, і через яку протікає потік плазмотвірного газу - водню чи азоту. З розрядною камерою сполучається камера змішання, до якої надходять усі необхідні реагенти, утворюючи вихідну вуглеводневу реакційну суміш бажаного складу. Далі вихідна реакційна суміш, нагріта до декількох тисяч градусів, надходить

5 безпосередньо в реакційну камеру, де відбувається утворення цільового продукту при тиску в ній не менше 1атм. Виділення цільового продукту відбувається за допомогою швидкого охолодження прореагованої реакційної суміші холодним гартівним газом у вільному просторі над реакційною камерою. Далі цільовий продукт надходить у скрубер для відмивання газу [Патент США №3622493]. Ці способи дозволяють дещо подовжити час життя електродів шляхом уповільнення ерозії за рахунок усунення їхнього контакту з хімічно активним середовищем. Однак цілком позбутися від ерозії не представляється можливим, оскільки існують інші її причини: висока напруга, струми великої сили, бомбардування поверхні частинками плазми та ін. При ерозії електродів, як уже відзначалося, атоми і частинки речовини, з якої виконані електроди, потрапляють у плазмотвірний газ і надходять разом із плазмою в реакційну зону, вступають у реакції й утворюють небажані речовини.

10 Отже, всі описані способи проведення хімічних реакцій, у яких в генеруванні плазми беруть участь електроди, не дозволяють одержувати високочисті цільові продукти. Також проведення хімічних реакцій за участю високотемпературної плазми вимагає високих експлуатаційних витрат, які обумовлені змушеними зупинками реактора для заміни електродів, та високих енерговитрат на одержання високотемпературної плазми і високих капітальних витрат, що обумовлені конструкцією реакторів з роздільними камерами, наявністю складного додаткового устаткування, а також використанням дорогих жароміцних матеріалів.

15 Відомі також стимульовані плазмою способи здійснення хімічних реакцій на твердих поверхнях, до яких, зокрема, відносяться процеси осадження плівок, травлення, випаровування та інші, що протікають у нерівноважній плазмі низького тиску, при порівняно низьких температурах згаданих поверхонь, без рідкої фази.

20 До них відноситься, наприклад, спосіб проведення хімічних реакцій на твердій поверхні з одержанням твердих тонкопліткових покриттів, відповідно до якого плазмовий потік з місця його генерації розрядним методом надходить у камеру обробки, де розміщується оброблювана поверхня. Одночасно в камеру обробки надходить робочий газ, який містить речовину, що осаджується на оброблюваній поверхні [Патент США №4871580]. Цей спосіб не дозволяє одержувати високочисті однорідні плівки, тому що в плазму потрапляють частинки матеріалу електродів. Також спосіб характеризується низькою швидкістю осадження плівок, тому він непридатний для обробки великих поверхонь.

25 Відомий інший плазмохімічний спосіб проведення хімічних реакцій на поверхні, у якому плазма, що генерується при атмосферному тиску, надходить в камеру обробки, де розташовується оброблювана поверхня, куди одночасно подається і здатна до полімеризації робоча речовина, що осаджується і покриває оброблювану поверхню [Патент США №4957062]. Цей спосіб має ті ж недоліки, що й описаний вище.

30 Відомий спосіб проведення хімічних реакцій на поверхні, в якому генерування плазми відбувається без участі електродів - це спосіб осадження плівок гідрогенізованого кремнію [Патент РФ №2100477]. Відповідно до цього способу кремнійвмісний робочий газ із джерела робочого газу надходить до вакуумної реакційної камери у формі надзвукового потоку, безпосередньо в якому створюється електронно-пучкова плазма. Для цього перпендикулярно потоку робочого газу в реакційну камеру вводять електронний пучок, під дією якого в потоці газу утворюються радикали кремнію, що осаджуються на поверхні підкладки, розміщеної на шляху потоку робочого газу. В описаному способі введення сфокусованого пучка електронів у потік робочого газу здійснюється поблизу зрізу сопла, що приводить: а) до значних втрат потужності, що вводиться в газовий потік електронним пучком, через те, що первинні і вторинні електрони залишають зону взаємодії електронного пучка з потоком робочого газу; б) до поганої відтворюваності процесу активації газу в електронно-пучковій плазмі через великі градієнти густини газу в струмені в області введення електронного пучка і через невизначеність у розподілі густини струму електронів у поперечному перерізі електронного пучка.

40 У цьому способі також не виключається можливість потрапляння електронів із зони взаємодії пучка з робочим газом в об'єм газового джерела, що приводить до утворення дрібнодисперсних частинок, які, у свою чергу, потрапляючи на поверхню підкладки, погіршують її якість. Також можливе потрапляння активованих частинок із зони взаємодії електронного пучка з газовим потоком в об'єм електронної гармати, що приводить до осадження плівок на внутрішніх поверхнях електронної гармати, скорочення терміну її служби і втрат робочої речовини - гідрогенізованого кремнію.

50 Винахід вирішує задачу створення такого способу проведення гомогенних і гетерогенних хімічних реакцій з використанням плазми, який забезпечував би одержання високочистих цільових продуктів, характеризувався високою продуктивністю, низькими, порівняно з відомими способами, капітальними й експлуатаційними витратами, і високим коефіцієнтом використання вихідних робочих речовин.

55 Поставлена задача вирішується тим, що пропонується спосіб проведення хімічних реакцій, у якому реакційний газ подають із джерела реакційного газу у вакуумну реакційну камеру, формують в ній надзвуковий потік реакційного газу, і активують зазначений потік реакційного газу, діючи на нього електронним пучком з утворенням електронно-пучкової плазми, при цьому надзвуковий потік реакційного газу формують таким чином, що на вході у вакуумну реакційну камеру в його центральній частині утворюється зона розрідження зі зниженою по відношенню до сусідніх з нею частин густиною, а опромінення реакційного газу зазначеним електронним пучком здійснюють, вводячи його в зазначену зону розрідження.

60 Принципова схема здійснення способу показана на Фіг.1. Надзвуковий потік реакційного газу (1) формується при надходженні зазначеного газу з джерела реакційного газу (2) через вхідне сопло (3) у вакуумну реакційну камеру (4). Для цього тиск у джерелі реакційного газу підтримують вищим за тиск у вакуумній реакційній камері не менш ніж у 10 разів, при абсолютному тиску в джерелі реакційного газу не менше 0,67кПа (5 тор). Згадане вхідне сопло (3) може бути виконано різної форми: у виді круглого кільцевого отвору, у виді щілини, замкнутої по периметру, у виді профільованих сопел, однак найбільш ефективним є використання профільованого кільцевого вхідного сопла, як показано на Фіг.1.

При надходженні реакційного газу через вхідне сопло у вакуумну реакційну камеру за рахунок перепаду тисків у джерелі реакційного газу й у вакуумній реакційній камері забезпечується формування надзвукового потоку реакційного газу у виді вільного недорозширеного надзвукового струменя зазначеного газу. При цьому реакційний газ, що містить хімічні реагенти, наприклад, моносилан, і носій - інертний газ, подають безперервно в джерело реакційного газу (2) від зовнішнього джерела через систему напуску газу. Реакційний газ проходить через джерело реакційного газу і входить через вхідне профільоване кільцеве сопло (3) у реакційну вакуумну камеру (4). У джерелі реакційного газу, в результаті балансу між надходженням і витратою газу, встановлюється тиск гальмування P_0 . Тиск у джерелі реакційного газу P_0 підтримують не менш ніж у 10 разів вищим, ніж тиск у вакуумній реакційній камері P_H , відкачуючи з реакційної камери газ вакуумними насосами. Тому на межі вхідного отвору у вакуумну реакційну камеру утворюється перепад тиску, а при надходженні реакційного газу з його джерела у вакуумну реакційну камеру відбувається його розширення, і за межею вхідного отвору - зрізу вхідного сопла утворюється добре відомий вільний, надзвуковий, недорозширений газовий струмінь - зазначений надзвуковий потік реакційного газу. Внаслідок витікання надзвукового потоку реакційного газу з вхідного сопла кільцевої форми в центральній частині зазначеного потоку утворюється зона розрідження (5) зі зниженою, порівняно із сусідніми з нею частинами, густиною. В міру віддалення від зрізу вхідного сопла, тобто при розширенні потоку реакційного газу у вакуумній реакційній камері, його густина знижується і реакційний газ охолоджується, а швидкість спрямованого руху молекул у струмені досягає граничних значень. Оскільки реакційний газ розширюється при надходженні у вакуумну реакційну камеру з кінцевим тиском, не рівним нулю, то його молекули зіштовхуються з молекулами фонового газу зазначеної камери. Ці зіткнення приводять до утворення характерної хвильової структури - бічної ударної хвилі і диска Маха. Уздовж межі потоку реакційного газу відбувається змішання реакційного газу з фоновим газом. Розміри хвильової структури залежать від геометрії вхідного отвору чи сопла, його розмірів і співвідношення тиску в джерелі реакційного газу P_0 і тиску у вакуумній реакційній камері P_H . Чим більше величина цього співвідношення, тим більше розміри надзвукового струменя - зазначеного потоку реакційного газу.

Необхідна для ініціювання "хімічних реакцій" дисоціація й активація молекул хімічних речовин, що містяться в реакційному газі, відбувається в електронно-пучковій плазмі. Для її одержання у вакуумну реакційну камеру вводять електронний пучок (6), сформований в електронній гарматі (7), причому зазначений електронний пучок вводять у потік реакційного газу під довільним кутом A до осі зазначеного потоку, однак найбільш ефективним є введення електронного пучка уздовж осі потоку реакційного газу, як показано на Фіг.1. При цьому енергію первинних електронів пучка вибирають такої величини, щоб усі первинні електрони деградували і віддали свою енергію потоку реакційного газу. Зміну енергії пучка електронів здійснюють шляхом зміни прикладеного прискорювального потенціалу електронної гармати від зовнішнього джерела. Величина необхідної енергії електронного пучка визначається як витратою реакційного газу, так і його складом. Величина струму електронного пучка регулюється зовнішнім джерелом і визначає, при вибраній енергії електронного пучка, величину потужності, що вводиться в потік реакційного газу. Від величини цієї потужності залежить кількість активованих частинок (радикалів, іонів, збуджених частинок) у потоці реакційного газу. В результаті взаємодії первинних електронів електронного пучка з молекулами реакційного газу відбувається активація його молекул з народженням вторинних електронів. Частина зазначених вторинних електронів, що мають енергію вище порога іонізації, народжують вторинні електрони наступних поколінь, які у свою чергу народжують вторинні електрони наступних поколінь і т.д. Енергія первинних і вторинних електронів, а також енергія іонів, що утворилися, і збуджених частинок реакційного газу витрачається на дисоціацію його молекул на радикали, збудження внутрішніх ступенів свободи (електронних, коливальних і обертальних) і пряме нагрівання реакційного газу. Таким чином, у вакуумній реакційній камері в області взаємодії електронного пучка і реакційного газу утворюється хімічно активна електронно-пучкова плазма (8). Частка відданої первинними електронами енергії залежить від прискорювального потенціалу електронної гармати, розмірів потоку реакційного газу, рівня і розподілу густини молекул газу, на яких відбувається розсіювання первинних електронів.

Функція розподілу електронів по енергіях (ФРЕЕ), будучи найважливішою характеристикою плазми, дозволяє розрахувати швидкість протікання того чи іншого процесу. Частка електронів заданої енергії для електронно-пучкової плазми може бути зменшена чи збільшена на будь-яку величину в залежності від струму електронного пучка, у той час як у розрядній плазмі зміна струму приводить до зміни ФРЕЕ, а сама ФРЕЕ обмежена температурою на рівні декількох еВ. В області енергій, менших 10еВ, має місце максвелівський розподіл електронів по енергіях, ФРЕЕ в електронно-пучковій плазмі і розрядній плазмі близькі за формою, у той час як в області енергій більше 10еВ у електронно-пучковій плазмі значно більше вторинних електронів. Швидкість народження частинок у процесах іонізації, дисоціації, збудження і т.д. визначається співвідношенням $n_e v_e n \sigma_j$ де n_e - кількість електронів заданої енергії; v_e - їхня швидкість; n - густина відповідного компонента газу в суміші (наприклад, SiH_4); σ_j - перетин відповідного процесу (іонізації, дисоціації, збудження і т.д.). Тому ФРЕЕ визначає швидкості протікання процесів у плазмі. Наприклад, швидкість осадження плівок $a\text{-Si:H}$ у плазмі розряду визначається потоком радикалів SiH_3 , що набігає на поверхню підкладки. У свою чергу, швидкість народження радикалів SiH_3 пропорційна зазначеному вище добутку. В електронно-пучковій плазмі швидкість дисоціації значно вище, ніж у розрядній, за інших рівних умов, тому що вона містить помітно більшу кількість електронів з енергією більше порога згаданого процесу. У плазмі, як у розрядній, так і в електронно-пучковій, мається значно більше електронів з енергією менше порога дисоціації. Ці електрони не беруть участі у дисоціації. Для того щоб згадані електрони могли брати участь у дисоціації, необхідно прикласти зовнішнє електричне поле, щоб зсунути ФРЕЕ в область великих енергій, що може бути здійснене в електронно-пучковій плазмі, на відміну від розрядної плазми.

Важливою властивістю електронно-пучкової плазми є те, що основний внесок у швидкість дисоціації визначається не первинними (їхній внесок «1%»), а вторинними електронами. Ця обставина висуває певні вимоги до геометрії введення електронного пучка в потік реакційного газу для того, щоб вторинні електрони не встигли вийти з потоку реакційного газу до того, як віддадуть свою енергію на дисоціацію газу. Тому доцільно вводити електронний пучок у вакуумну реакційну камеру таким чином, щоб він надходив уздовж осі потоку безпосередньо в розріджену частину потоку реакційного газу - зону розрідження (5), яка має нижчу густину порівняно з густиною сусідніх ділянок потоку. Як джерело електронного пучка можуть бути використані електронні пушки різного типу: термокатодні, газорозрядні, плазмові і т.д., у тому числі й електронні пушки з порожнім катодом.

Взаємодія нейтрального потоку реакційного газу зі згаданою електронно-пучковою плазмою незначно змінює траєкторію руху молекул потоку, тому активовані в плазмі частинки реакційного газу продовжують рухатися в тому же напрямку, що і його неактивовані молекули. Хімічні реагенти, що знаходяться в електронно-пучковій плазмі у виді іонів та радикалів, вступають у газовій фазі в хімічні реакції з утворенням цільового продукту. Видобування цільового продукту для гомогенних реакцій, що проводяться у газовій фазі, може здійснюватися будь-якими відомими методами, наприклад, конденсацією. Якщо до складу реакційного газу входять молекули речовини, придатної для нанесення плівок, (наприклад, молекули моносилану SiH_4) і на шляху активованого потоку реакційного газу в реакційній камері встановлена підкладка (9) з відповідної речовини (наприклад, стали, пластику) під кутом β до осі потоку (сопла), то на поверхні підкладки протікає гетерогенна хімічна реакція з утворенням плівки цільового продукту, наприклад, кремнію.

Конвективне перенесення активованих речовин у надзвуковому струмені потоку реакційного газу на відміну від дифузійного, яка здійснюється в реакторах з активацією реакційного газу в газовому розряді, забезпечує:

- зменшення часу перебування активних частинок реакційного газу в реакційній камері, що скорочує число небажаних зіткнень цих частинок між собою. Наприклад, час, протягом якого активована електронним ударом частинка досягає підложки, на яку осаджується речовина, у 100 разів менше, ніж у варіанті з дифузійним перенесенням, що значно зменшує імовірність утворення дрібнодисперсних частинок, які приводять до дефектів одержуваних речовин, чи осаджуваної плівки;

- незалежність параметрів реакційного газу від умов у вакуумній реакційній камері, і відомий зв'язок між параметрами реакційного газу в реакційній камері і джерелі реакційного газу, що визначає відтворюваність і передбачуваність процесу одержання цільових продуктів чи росту плівок.

Електронно-пучкова активація молекул реакційного газу забезпечує:

- можливість незалежної зміни енергії і потужності джерела активації;

- більш високі швидкості активації (зокрема, дисоціації) молекул, ніж у розрядній плазмі через наявність в електронно-пучковій плазмі високоенергетичних вторинних електронів;

- можливість додаткового прискорення процесу активації шляхом прикладання електромагнітного поля до електронно-пучкової плазми для прискорення й утримання в об'ємі плазми повільних вторинних електронів.

Описаний спосіб проведення хімічних реакцій має ряд переваг, основними з яких є:

- висока швидкість протікання хімічних реакцій, обумовлена надшвидким компактним підведенням потужності від електронного пучка до реакційної суміші, у якій з високою швидкістю утворюються радикали і збуджені частинки;

- низькі енерговитрати, обумовлені як великою у порівнянні з відомими способами кількістю електронів у електронно-пучковій плазмі, здатних дисоціювати молекули, так і високою швидкістю протікання хімічних реакцій, що приводить до мінімального теплообміну із зовнішнім навколишнім середовищем;

- абсолютна чистота процесу, обумовлена тим, що в реакторі, який його реалізує, відсутні деталі, що нагріваються, а радикали утворюються усередині газового струменя, що перешкоджає проникненню молекул фоновому газу з вакуумної реакційної камери.

При проведенні гетерогенних хімічних реакцій, переважно для нанесення рівномірних по товщині плівок на тверді поверхні підкладок, спосіб може бути модифікований відповідно до приведених нижче варіантів.

Найпростіший варіант приведений на Фіг.2. Осі струменів з одного чи декількох джерел реакційного газу спрямовані перпендикулярно площині підкладки, виконаної у вигляді стрічки. Підкладка-стрічка переміщується із заправного ролика на прийомний ролик. Одне чи кілька джерел реакційного газу

пересуваються перпендикулярно стрічці у межах розмірів потоку реакційного газу. Переміщенням стрічки і джерел досягається рівномірне за товщиною осадження плівок на поверхні підкладки. Можливим для досягнення цієї ж мети є зворотно-поступальний рух усього механізму переміщення стрічки при нерухомих джерелах реакційного газу. Кількість джерел реакційного газу, їхня інтенсивність (сумарна по площі швидкість осадження) можуть бути визначені, виходячи з бажаної товщини плівки, ширини стрічки і загальної продуктивності установки.

Як уже згадувалося, на Фіг.2 взаємне розташування джерел реакційного газу і підкладки та напрямки їхнього переміщення є ортогональними. Але можливе їхнє взаємне розміщення під довільними кутами. Наприклад, для досягнення більшої рівномірності по товщині плівки можливі і не ортогональні розташування та переміщення елементів установки.

Інший варіант взаємного розташування джерел реакційного газу й оброблюваних підкладок приведений на Фіг.3 (а-в), у якому потік реакційного газу надходить у зазор між двома стрічками-підкладками. Таким способом подачі активованих частинок на підкладку досягається більший, ніж у варіанті, представленому на Фіг.2, коефіцієнт використання реакційного газу, тому що осадження здійснюється на двох підкладках, і, крім того, шляхом підбирання зазору між підкладками можна осаджувати велику частину активованих у потоці реакційного

газу частинок. Рівномірність по товщині плівки досягається механічним переміщенням або однієї стрічки-підкладки, або обох. Також у цьому варіанті можливо додатково механічно переміщати джерела реакційного газу. Так, наприклад, на Фіг.3(в) джерела реакційного газу розміщені одне навпроти одного. Взаємодія струменів потоків реакційного газу в зазорі між двома стрічками-підкладками приводить до повороту потоків у напрямку, паралельному стрічці. Причому положення зони взаємодії струменів залежить від інтенсивності джерел реакційного газу. Зміною інтенсивності джерел реакційного газу можливо здійснити зміну положення зони взаємодії струменів, тим самим без руху зазначених джерел можливе одержання рівномірної по товщині плівки при максимальному коефіцієнті використання реакційного газу.

У приведених вище прикладах модифікації способу поверхня оброблюваної підкладки має плоску форму, однак спосіб є придатним і для інших форм підкладок, наприклад, у вигляді циліндра, з осадженням плівок як на внутрішню, так і на зовнішню поверхню.

Можливі й інші варіанти модифікації описаного способу проведення хімічних реакцій.

На Фіг.1 приведена принципова схема здійснення способу, де: 1 - надзвуковий потік реакційного газу, 2 - джерело реакційного газу, 3 - вхідне сопло, 4 - вакуумна реакційна камера, 5 - зона розрідження, 6 - електронний пучок, 7 - електронна гармата, 8 - електронно-пучкова плазма, 9 - підкладка.

На Фіг.2 приведений варіант одержання рівномірних плівок на підкладках при механічному переміщенні джерел реакційного газу.

На Фіг.3 приведений варіант одержання рівномірних плівок на підкладках при механічному переміщенні підкладок і газодинамічному керуванні потоками реакційного газу.

На Фіг.4 приведена схема установки з кільцевим джерелом реакційного газу, об'єднаним з електронною гарматою, де: 1 - катод електронної гармати, 2 - анод електронної гармати, 3 - ізолятор, 4 - корпус електронної гармати і джерела реакційного газу, 5 - ізолятор, 6 - трубка для подачі охолоджувача в електронну гармату, 7 - трубка для подачі газоподібного гелію в область порожнього катода електронної гармати, 8 - трубка для видалення охолоджувача з електронної гармати, 9 - патрубок для вакуумної відкачки об'єму електронної гармати, 10 - постійні кільцеві магніти, 11 - трубка подачі захисного газу (гелію, водню) до внутрішнього кільцевого сопла, 12 - корпус кільцевих джерел захисного і реакційного газів, 13 - трубка подачі реакційного газу, 14 - кільцева форкамера - джерело реакційного газу, 15 - ізолятор, 16 - охолоджувач електронної гармати, 17 - екстрактор електронної гармати, 18 - вхідне кільцеве сопло для захисного газу, 19 - кільцева форкамера - джерело захисного газу, 20 - відкачуваний об'єм електронної гармати, 21 - порожній катод, 22 - отвір в аноді, 23 - отвір в екстракторі, 24 - кріплення сітки, 25 - сітка для подачі потенціалу, 26 - електронний пучок, 27 - вхідне кільцеве сопло для реакційного газу, 28 - зона розрідження, 29 - надзвуковий потік реакційного газу, 30 - вісь потоку реакційного газу й електронного пучка, 31 - підкладка.

Кращий варіант здійснення винаходу.

Приклад 1

Для нанесення плівки кремнію на поверхню підкладки з нержавіючої сталі використовують реакційний газ, що містить моносилан SiH_4 і аргон Ar як носій.

Установка для нанесення плівки на підкладку виконана у відповідності до схеми, приведеної на Фіг.1. Вона містить реакційну вакуумну камеру (4), кільцеве джерело реакційного газу (2), об'єднане з електронною гарматою (7). Більш детально установка, що містить кільцеве джерело реакційного газу, об'єднане з електронною гарматою, зображена на Фіг.4.

У вакуумній реакційній камері підтримують тиск $0,0013\text{кПа}$ (10^{-2}тор) шляхом безперервної відкачки газу з її об'єму. В об'єм плазмової електронної гармати з порожнім катодом від зовнішньої системи напуску здійснюють подачу гелію з витратою $50\text{см}^3/\text{хв}$. Від зовнішнього джерела розряду подають електричний потенціал величиною $0,2-0,3\text{кеВ}$ між катодом (1) і анодом (2). В результаті у порожньому катоді (21) виникає тліючий розряд. Постійні кільцеві магніти (10) служать для збільшення густини електронів в осьовій частині порожнього катода. Газовий розряд у порожньому катоді служить емітером електронів. Витягування з розряду і прискорення електронів здійснюють, прикладаючи негативний потенціал $2-5\text{кеВ}$ між електричним ізольованим електродом (2) і екстрактором (17) - заземленим корпусом (4) джерела реакційного газу. Прискорені електрони через отвори (22) і (23) потрапляють у потік реакційного газу кільцевої форми через розріджену приосьову зону (28) зазначеного потоку. Реакційний газ подають через трубку (13) у кільцеву форкамеру - джерело реакційного газу (14) і зовнішнє кільцеве сопло (27) з витратою 12л/хв . Щоб запобігти проникненню в об'єм електронної гармати радикалів кремнію до внутрішнього кільцевого сопла (18) через трубку (11) і кільцеву форкамеру - джерело захисного газу (19) подають гелій від зовнішнього джерела з витратою 2л/хв . Для додаткового прискорення вторинних електронів на кільцеву сітку (25) подають позитивний потенціал 60В . Реакційний газ подають в реакційну камеру через вхідне сопло (27), виконане у формі сопла Лавала кільцевої форми, під тиском, щоб він надходив у вакуумну реакційну камеру з формуванням надзвукового газового потоку, у внутрішній частині якого на вході в камеру утворюється зона розрідження (28), у якій густина потоку нижче густини прилеглих до неї ділянок. В цю зону розрідження, уздовж осі сопла, вводять електронний пучок (26), сформований електронною гарматою. В результаті взаємодії електронного пучка з реакційним газом у потоці реакційного газу утворюється електронно-пучкова плазма, відбувається дисоціація й активація молекул моносилану SiH_4 і збудження внутрішніх ступенів свободи молекул, атомів і радикалів реакційного газу. Кремнійвмісні радикали SiH_x , породжені в електронно-пучковій плазмі, разом з потоком нейтральних неактивованих молекул рухаються в напрямку підкладки (31), встановленої по напрямку руху реакційного газу за зоною активації, як зображено на Фіг.1, або паралельно осі сопла. На поверхні відбуваються адсорбція активованих частинок і різноманітні гетерогенні хімічні реакції, в результаті яких на оброблюваній поверхні утворюється плівка кремнію.

Температуру підкладки регулюють за допомогою нагрівача, а контроль температури здійснюють термopарою. При цьому матеріал і температура підкладки визначають структуру одержуваних шарів кремнію. Так, при температурі підкладки 250°C на ній утворюється плівка аморфного кремнію. При температурі підкладки 250°C на підкладці, віддаленій від зони утворення плазми, утворюється плівка нанокристалічного кремнію, тобто кремнію з кристалічними включеннями нанометрових розмірів. При температурі підкладки 640 °C на неорієнтованих підкладках (нержавіюча сталь, кераміка) формується плівка мікротристалічного кремнію з розмірами кристалів більше 100нм, при цьому швидкість росту досягає 20нм/с. При заміні підкладки на підкладку з монокристалічного кремнію при температурі підкладки 640°C відбувається гомоепітаксія (ріст монокристалічного кремнію) з одержанням плівки епітаксiального кремнію товщиною 10мкм зі швидкістю 12нм/с.

Приклад 2

Здійснюють гiдрування тетрахлориду кремнію SiCl_4 у трихлорсилан SiHCl_3 . Для цього використовують установку, зображену на Фiг.4 і докладно описану в Прикладі 1, із кварцовою трубою циліндричного перерізу, встановленою замість підкладки (31). Вісь циліндра збігається з віссю потоку реакційного газу. У кільцеве джерело як реакційний газ через трубку (13) у форкамеру (14) вводять суміш тетрахлориду кремнію і водню в мольному співвідношенні тетрахлорид кремнію : водень, рівному 1:4. Подачу реакційного газу здійснюють від спеціального випарника. Електронний пучок з прискорювальним потенціалом 2кеВ вводять у потік реакційного газу в зону розрідження. На виході з вакуумної реакційної камери встановлений засіб для відбирання проб, у якому збирають оброблену в плазмі пробу реакційного газу. Як засіб для відбирання проби використовують криогенну пастку, охолоджувану до температури рідкого азоту, у якій відбувається конденсація реакційного газу. Аналіз складу реакційного газу в пробі здійснюють мас-спектрометром. З аналізу проб визначають мольне співвідношення, яке, наприклад, при питомій введеної потужності 2кДж/г (2кВт/гсек) складає 0,2-0,36.

У той же час зазначене співвідношення згідно з термодинамічним розрахунком при зазначених умовах складає величину 0,18-0,4. Це означає, що експериментальні дані дуже близькі до рівноважного термодинамічного розрахунку і підтверджує, що в запропонованому способі перехід від рівноважного стану вихідного реакційного газу до кінцевого рівноважного стану відбувається дуже швидко, практично без теплообміну із зовнішнім навколишнім середовищем. Порівняння по енерговитратах описаного способу з аналогічними рішеннями здійснення плазмохімічного гiдрування тетрахлориду кремнію в трихлорсилан показує, що енерговитрати при такому ж рівні гiдрування як мінімум у чотири рази менше.

Цільовий продукт - трихлорсилан SiHCl_3 виділяють шляхом конденсації в камері конденсації, куди реакційний газ надходить з вакуумної реакційної камери.

Приклад 3

Здійснюють одержання чистого полікристалічного кремнію. Процес здійснюють за таких саме умов, яку Прикладі 1, на установці, зображеній на Фiг.4. Підкладку циліндричної форми з металеві фольги поміщають у циліндричну кварцову трубу, що нагрівається, вісь якої збігається з віссю потоку реакційного газу, що містить SiH_4 і He. Підкладка має циліндричну форму для того, щоб на ній осаджувалося якомога більше активованих у плазмі частинок кремнію, на границі - всі такі частинки. За вагою кремнію, осадженого на поверхні підкладки, визначають питомі енерговитрати і коефіцієнт перетворення газоподібного моносилану у полікристалічний кремній на поверхні підкладки. При потенціалі прискорювального електронного пучка 2кеВ, струмі пучка 0,3А, витраті реакційного газу 12л/хв і температурі підкладки 750°C питомі енерговитрати складають 200кДж на 1г кремнію, при коефіцієнті використання моносилану 45%. Протягом 10 хвилин роботи установки на зазначеній підкладці одержаний шар кремнію товщиною 32мкм, який відшаровують від підкладки після П охолодження. На матеріалах підкладок, з температурним коефіцієнтом лінійного розширення, що дорівнює зазначеному коефіцієнту для кремнію, одержані шари кремнію не відшаровуються. Для одержання товстіших шарів кремнію використовують кілька ідентичних струминних джерел з нанесенням шарів на рухому поновлювану підкладку. Відшаровування одержаних шарів здійснюють у результаті різкого охолодження стрічки підкладки на виході з реакційної камери. Чистий кремній, що відшаровується, видаляють зі стрічки підкладки.

Даний спосіб може застосовуватися в хімічній промисловості і сполучених з нею галузях для виробництва хімічно чистих речовин, в електроніці великих площ і оптиці для нанесення на них твердотельних плівок і модифікації поверхонь шляхом травлення, у порошковій металургії для одержання порошків чистих металів, для одержання керамічних порошків, зокрема оксидів, нітридів, карбідів металів і напівпровідників. Описаний спосіб завдяки своїй універсальності може бути базовим для різних технологій: очищення підкладок, створення легованих і нелегованих шарів, виробництва тонкопліткових сонячних елементів чи інших тонкопліткових пристроїв на великих площах підкладок. Для здійснення способу може, наприклад, використовуватися установка, зображена на Фiг.4.

Формула винаходу

1. Спосіб проведення хімічних реакцій, який полягає в тому, що подають реакційний газ з джерела реакційного газу у вакуумну реакційну камеру, формують в ній надзвуковий потік реакційного газу і активують зазначений надзвуковий потік реакційного газу шляхом дії на нього електронним пучком з утворенням електронно-пучкової плазми, який відрізняється тим, що зазначений надзвуковий потік реакційного газу формують таким чином, що на вході у вакуумну реакційну камеру в його центральній частині утворюється зона розрідження зі зниженою по відношенню до сусідніх з нею частин густиною, а вплив на надзвуковий потік реакційного газу електронним пучком здійснюють, вводячи зазначений електронний пучок у зазначену зону

розрідження.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що надзвуковий потік реакційного газу формують, підтримуючи тиск у джерелі реакційного газу не менше ніж у 10 разів вищим за тиск у вакуумній реакційній камері.

5 3. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що абсолютний тиск у джерелі реакційного газу підтримують не менше 5 тор.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що надзвуковий потік реакційного газу на вході у вакуумну реакційну камеру має в перерізі, перпендикулярному його осі, кільцеподібну, краще, кільцеву, форму.

10 5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що діють електронним пучком на надзвуковий потік реакційного газу, направляючи його уздовж осі зазначеного надзвукового потоку реакційного газу.

15

20

25

30

35

40

45

50

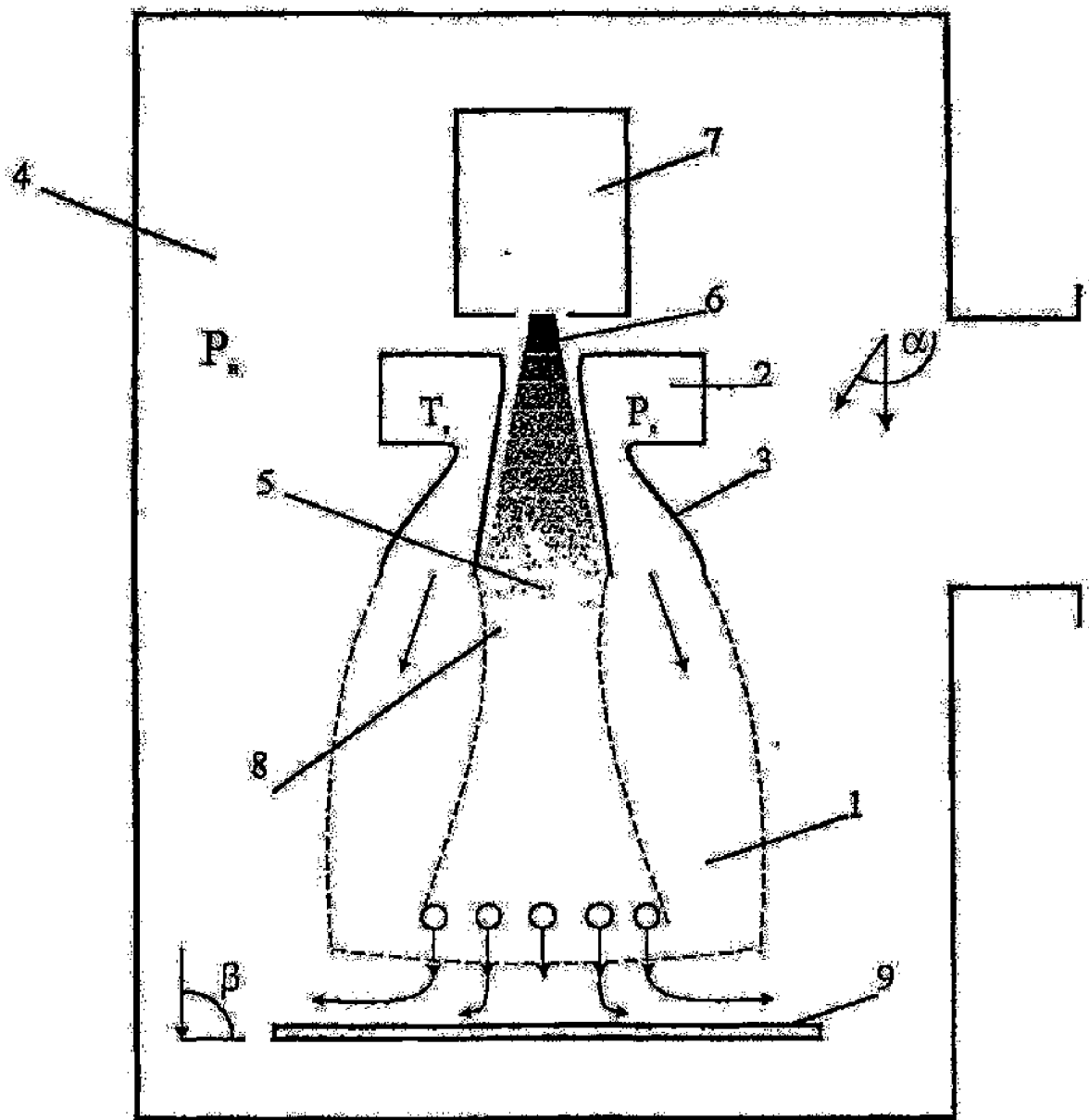
55

60

65

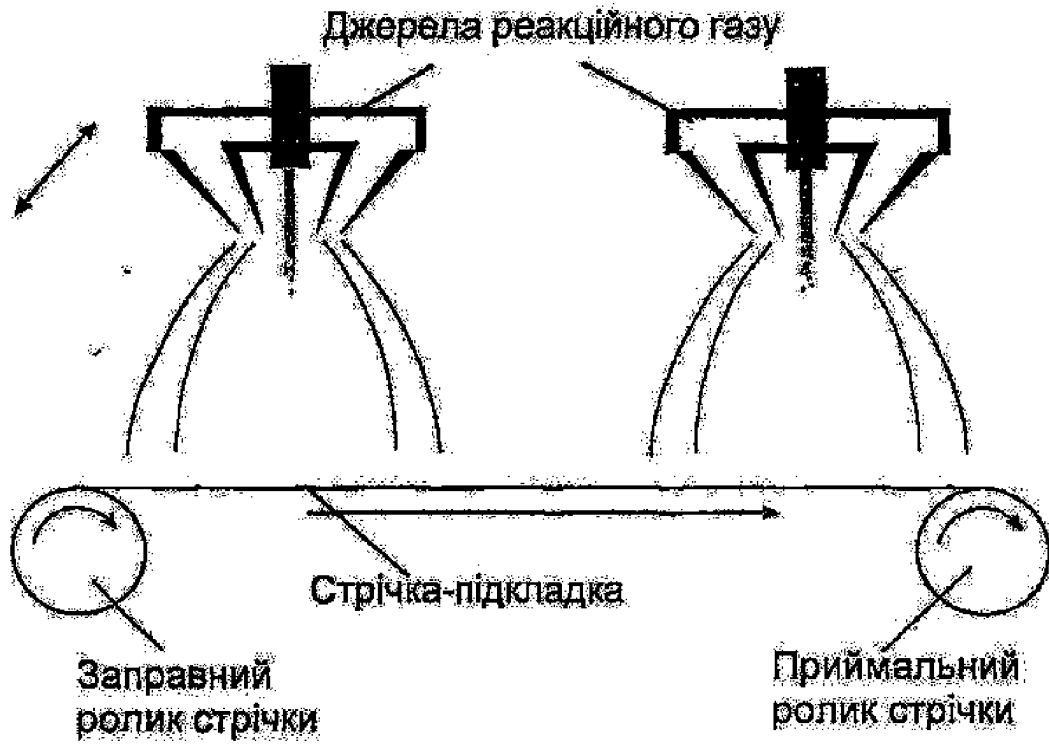
У А 7 5 5 3 0 С 2

У А 7 5 5 3 0 С 2

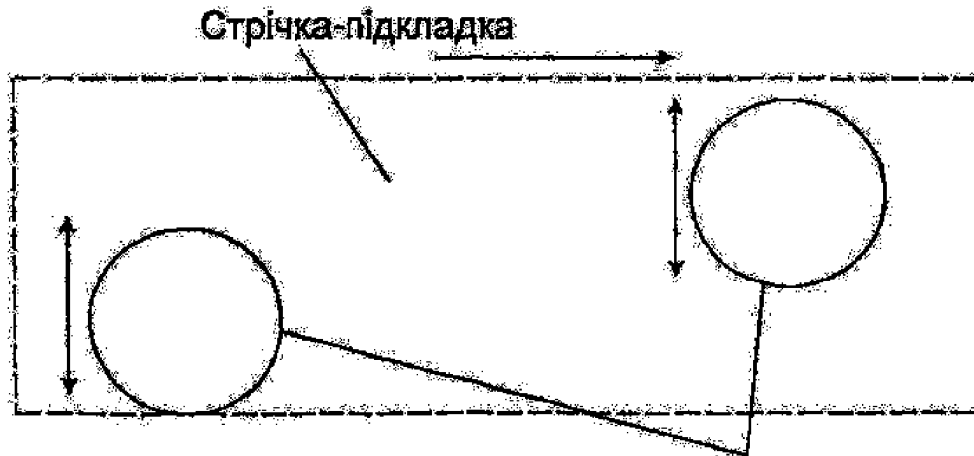


ФІГ. 1

а) Вид збоку

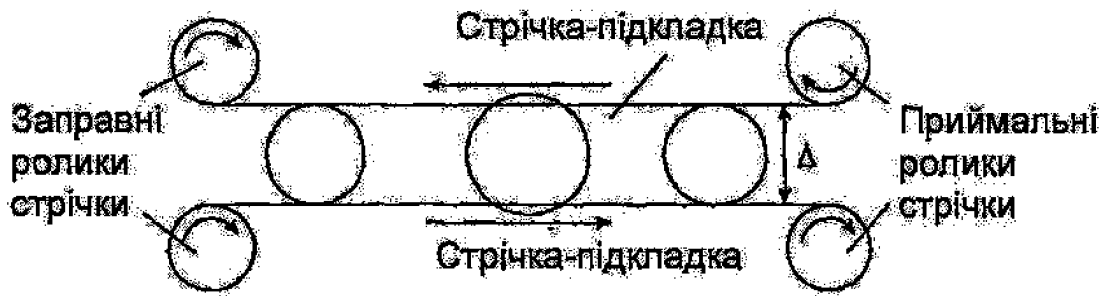


б) Вид зверху

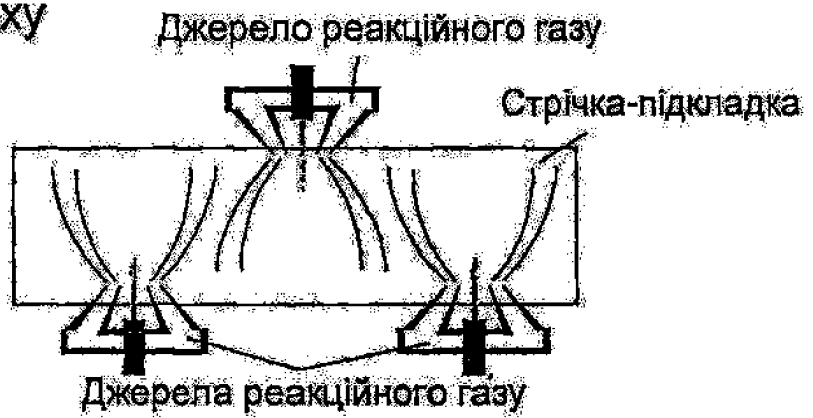


ФІГ. 2

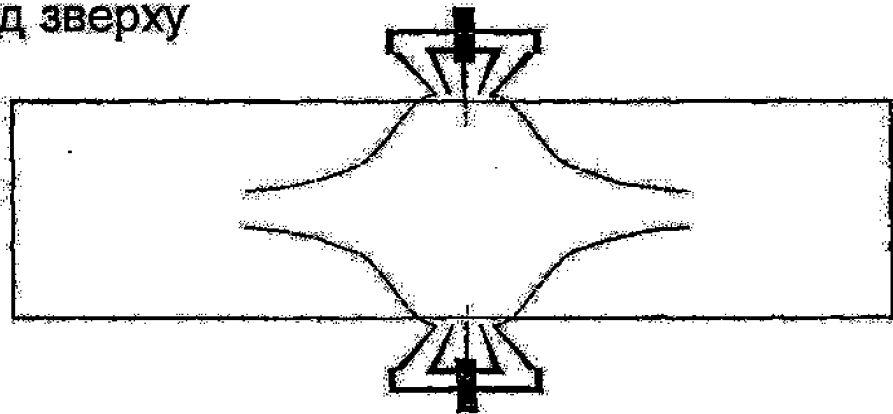
а) Вид збоку



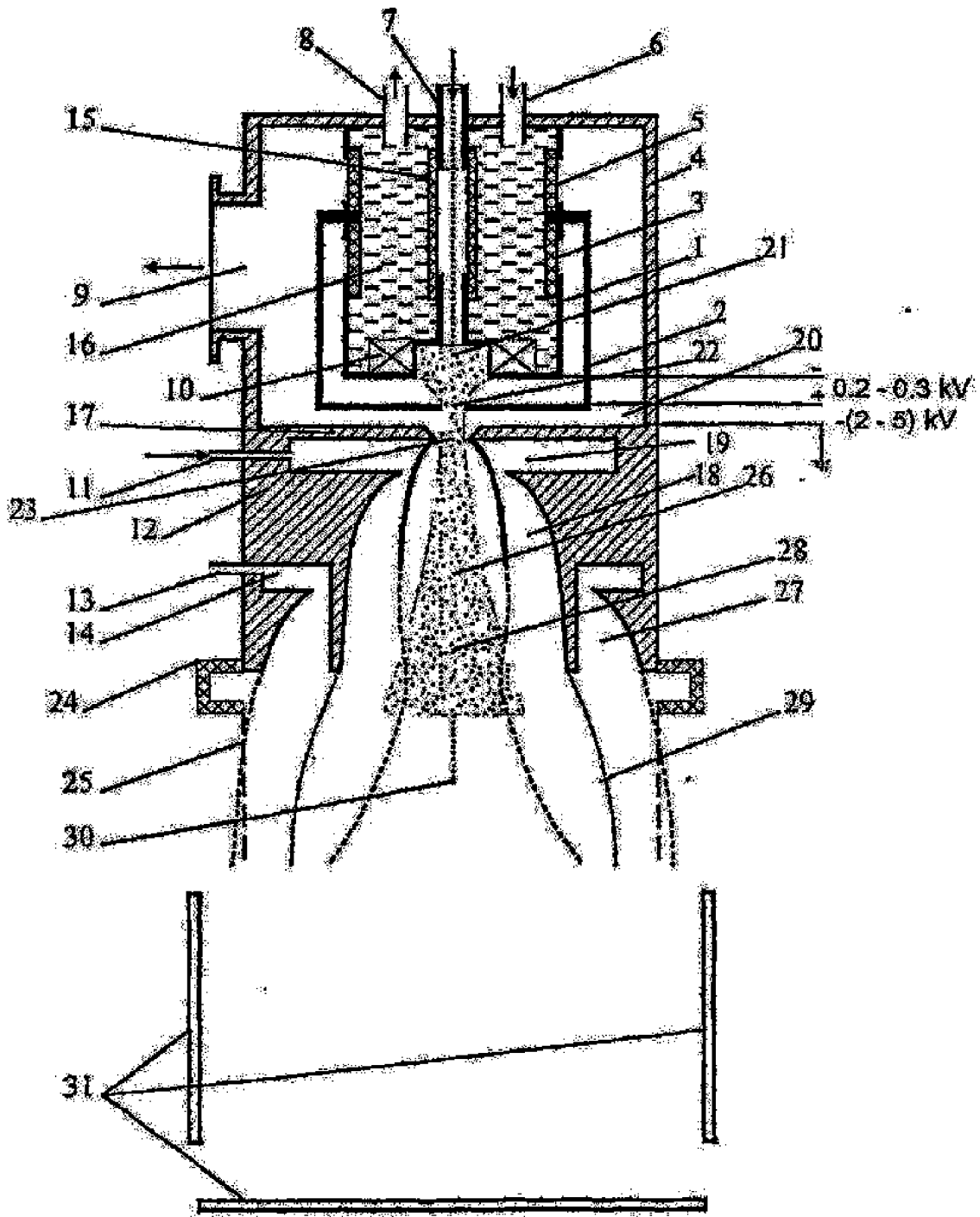
б) Вид зверху



в) Вид зверху



ФІГ. 3



ФІГ. 4

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 4, 15.04.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.