



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117407** (13) **C2**
(51) МПК
B01D 53/04 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

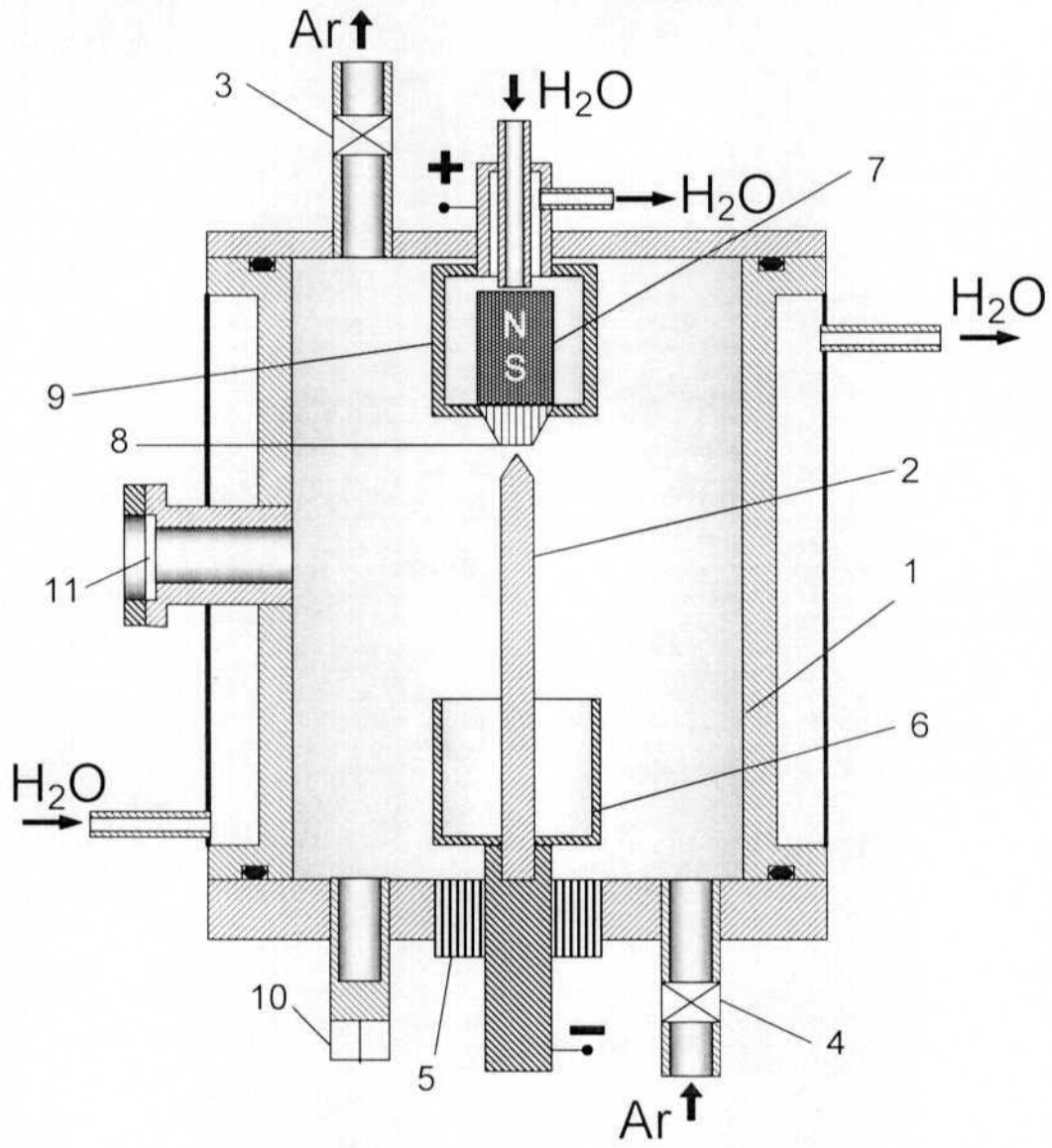
<p>(21) Номер заявки: а 2016 13359</p> <p>(22) Дата подання заявки: 26.12.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.07.2018</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.07.2018, Бюл.№ 13</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2018, Бюл.№ 14</p>	<p>(72) Винахідник(и): Перекрестов В'ячеслав Іванович (UA), Корнющенко Ганна Сергіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Перекрестов В.И., Кравченко С.И. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. 2002 RU 2307698 C1, 10.10.2007 EP 2514512 A1, 24.10.2012 EA 17814 B1, 29.03.2013 EA 18899 B1, 29.11.2013 RU 2474470 C2, 10.02.2013 RU 57143 U1, 10.10.2006</p>
--	---

(54) СПОСІБ ТОНКОГО ОЧИЩЕННЯ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ ВІД ГАЗОПОДІБНИХ ДОМІШОК

(57) Реферат:

- Об'єкт знаходиться: Спосіб тонкого очищення інертних газів від газоподібних домішок.
- Галузь використання: технологія гонкою очищення інертних газів від газоподібних домішок для використання в вакуумних технологіях по нанесенню покриттів.
- Суть винаходу: Пропонується спосіб тонкого очищення інертних гаї і в від газоподібних домішок, що включає введення в вакуумну камеру через клапан дозованого напуску неочищеного інертного газу, розкладання в плазмі газоподібних домішок неочищеного інертного газу на компоненти, розпилення титанової мішені іонами неочищених інертних газів з наступною конденсацією парів титану і утворенням плівки титану на внутрішній поверхні вакуумної камери, поглинання плівкою титану компонентів газоподібних домішок, в якому з метою підвищення продуктивності тонкого очищення інертних газів, та розширення варіантів їх подальшого використання, як вакуумну камеру, в яку вводять неочищений інертний газ, використовують камеру циліндричної форми, внутрішню бокову поверхню якої охолоджують проточною водою, при цьому як титанову мішень для іонною розпилення використовують розігрітий до температури, що перевищує 1100 °С, титановий стрижень, який розташований співвісно циліндричній вакуумній камері, що оснащена клапаном для дозованого відведення очищених інертних газів.
- Технічний результат: Спосіб дозволяє проводити процес очищення збільш високою інтенсивністю, розділяти об'єми, в яких відбувається очищення інертних газів та їх подальше використання, а також використовувати проточний варіант очищення інертних газів, що розширює можливості практичного використання запропонованої системи очистки і запобігти забрудненню титаном технологічних процесів, в яких використовується інертний газ.

UA 117407 C2



Винахід належить до технології тонкого очищення інертних газів від газоподібних домішок і може бути використаний в вакуумних технологіях по нанесенню покриттів і наносистем та в інших областях техніки, що вимагають застосування незначної кількості інертних газів надвисокої чистоти.

5 Відомий спосіб топкого очищення інертних газів від газоподібних домішок в замкнутому об'ємі їх поглиначем у вигляді порошку титану фракції $1,0 \pm 0,315$ мм [1]. При цьому замкнутий об'єм оснащений патрубками для введення неочищеного газу та відведення газу після довготривалої очистки, а саме очищення проходить при тиску $4 \div 20$ атм і включає тристадійний процес: на першій стадії при $700 \div 740$ °С розкладаються та поглинаються кисневмісні сполуки; 10 на другій стадії при $820 \div 850$ °С розкладаються та поглинаються азотовмісні сполуки та вуглець; на третій стадії при температурі $300 \div 350$ °С розкладаються та поглинаються гази, що складаються з водою.

До числа недоліків аналога слід віднести складність пронесу очищення у вигляді трьох стадій, необхідність відновлення поглиначя у вигляді порошку титану, а також не достатній для окремих технологічних потреб рівень очищення інертних газів. Так сумарний парціальний тиск домішкових газів після очищення складає величину $1,05 \cdot 10^{-4}$ %, що не достатньо для формування бездомішкових конденсатів окремих матеріалів методом магнетронного розпилення в інертному середовищі.

Найбільш близьким технічним рішенням до винаходу, що заявляється, є спосіб тонкого 20 очищення безпроточних інертних газів від газоподібних домішок в вакуумній камері, то має вхідний патрубок для разового напуску неочищеного інертного газу до тиску $0,5 \div 9$ Па з наступним його очищенням при розкладанні домішкових газів у вигляді сполук в плазмі магнетронного розпилювача плоскої мішені титану, з подальшим поглинанням домішкових газів утвореною при ньому плівкою титану па внутрішній поверхні вакуумної камери, що не охолоджується водою [2]. 25

Недоліком прототипу є безпроточний варіант напуску неочищеного інертного газу при його разовому напуску в вакуумну камеру, а також незначна частина загальної внутрішньої поверхні вакуумної камери, на яку наноситься плівка титану за допомогою магнетронного розпилення плоскої мішені титану. При цьому знижена продуктивність очищення інертних газів також обумовлена не охолодженням водою внутрішньої поверхні вакуумної камери, на яку наноситься 30 плівка титану, а також відносно мала швидкість розпилення мішені титану, яка охолоджується водою. Це призводить до довготривалого тонкого очищення інертного газу протягом 24-26 годин до рівня, при якому вміст домішкових газів складає $1,8 \cdot 10^{-6}$ %. При цьому безпроточний спосіб очищення інертних газів передбачає його використання в тій же вакуумній камері для подальшого технологічного процесу, що обмежує функціональні можливості цього способу. Так розпилення титану в вакуумній камері призводить до забруднення ним отриманих конденсатів, а також елементів, що використовуються в подальшому технологічному процесі. 35

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення існуючого способу тонкого очищення інертних газів від газоподібних домішок шляхом зміни технологічного процесу очищення, який відбувається у вакуумній камері циліндричної форми, що сприятиме підвищенню продуктивності тонкого очищення та розширення варіантів подальшого використання інертних газів. 40

Поставлена задача вирішується тим, що в способі топкого очищення інертних газів від газоподібних домішок, що включає введення в вакуумну камеру через клапан дозованого напуску неочищеного інертного газу, розкладання в плазмі газоподібних домішок неочищеного інертного газу на компоненти, розпилення титанової мішені іонами неочищених інертних газів з наступною конденсацією парів титану і утворенням плівки титану на внутрішній поверхні вакуумної камери, поглинання плівкою титану компонентів газоподібних домішок, відповідно до винаходу, як вакуумну камеру, в яку вводять неочищений інертний газ, використовують камеру циліндричної форми, внутрішню поверхню якої охолоджують проточною водою, при ньому як 50 титанову мішень для іонного розпилення використовують розігрітий до температури, що перевищує 1100 °С, титановий стрижень, який розташований співвісно циліндричній вакуумній камері, що оснащена клапаном для дозованого відведення очищених інертних газів.

Використання способу, що заявляється, у сукупності з усіма істотними ознаками, включаючи відмінні, дозволяє за рахунок використання камери циліндричної форми, охолодження бокової 55 поверхні цієї камери проточною водою, іонного розпилення в цій камері, розігрітого до температури, що перевищує 1100 °С, титанового стрижня, розміщення нього титанового стрижня співвісно циліндричній вакуумній камері та оснащення циліндричної вакуумної камери клапаном для дозованого відведення очищених інертних газів, підвищувати продуктивність тонкого очищення інертних газів, та розширювати варіанти їх подальшого використання. 60 Пояснюється це тим, що використання камери циліндричної форми та іонного розпилення в ній

титанового стрижня, що розташований співвісно, дозволяє на всю внутрішню бокову поверхню камери конденсувати плівку титану. Оскільки швидкість поглинання буде пропорційна площі, на яку наноситься плівка титану, ефективність очищення від газоподібних домішок підвищується. При цьому внутрішня площа циліндричної вакуумної камери, на яку не наноситься плівка титану і яка може бути джерелом газоподібних домішок суттєво менша в порівнянні з площею, на яку конденсується титан. Крім того, на відміну від класичних магнетронних розпилювачів охолоджуваних плоских мішеней, стрижень титану, що розпилюється, водою не охолоджується. З них причин під дією іонною бомбардування титановий стрижень розігрівається до високих температур. При цьому при температурі стрижня, що перевищує $2/3T_p \sim 1100^\circ\text{C}$ (T_p - температура плавлення титану), швидкість розпилення стрижня значно збільшується за рахунок того, що коефіцієнт розпилення $k \sim \exp T$ (T - поточна температура стрижня). Також в цьому випадку відбувається не тільки розпилення титанового стрижня, а і його сублімація. Перераховані вище фактори дозволяють значно підвищувати швидкість нарощування плівки титана на бокову поверхню вакуумної камери, і тим самим збільшувати швидкість очищення інертних газів. Разом з тим охолодження бокової поверхні циліндричної вакуумної камери проточною водою дозволяє поглинати плівкою титану весь спектр газових домішок та оберігати вакуумну камеру від перегрівання. Так водень більш активно поглинається плівкою титану при температурах, що не перевищують $300 \div 350^\circ\text{C}$ [1]. Також слід зауважити, що оснащення циліндричної вакуумної камери клапаном для дозованого відведення очищених інертних газів, дозволяє в проточному варіанті проводити процес очищення інертних газів та розділити об'єми, в яких відбувається очищення інертних газів від об'ємів, в яких використовується вже очищений газ в технологічному процесі.

Таким чином, заявлений спосіб вирішує поставлене завдання Спосіб здійснюється наступним чином. На кресленні представлена схема установки тонкої очистки інертних газів від газоподібних домішок. Схема включає бокову поверхню 1 циліндричної вакуумної камери, що охолоджується проточною водою. В камері відбувається розпилення титанового стрижня 2, що розташований співвісно вакуумній камері. Камера укомплектована клапаном 4 дозованого напуску неочищеного газу, та клапаном 3 дозованого відведення очищеного газу. Крім того система очистки складається із ізолятора 5, через який вводиться в камеру катодний вузол, що складається із полого катоду 6, та титанового стрижня 2. В свою чергу, анодний вузол охолоджується водою та складається із постійного магніту 7, магнітопроводу 8 та корпусу 9. Для вимірювання тиску в вакуумній камері остання оснащена датчиком 10 вакууму, а для спостереження за розрядом вакуумна камера оснащена вікном 11.

Систему тонкого очищення інертних газів, в сукупності з технологічним процесом отримання бездомішкових конденсатів в окремій високовакуумній камері, можна реалізувати наступним чином.

1. Приєднати до вхідного патрубку високовакуумної технологічної камери вихідний патрубок з дозованим клапаном 3 системи очистки, а патрубок балона з неочищеним інертним газом приєднати до системи очистки з дозованим клапаном 4 напуску. Включити водяне охолодження циліндричної камери системи очистки.

2. Отримати в технологічній камері вакуум $\sim 10^{-8}$ Па при повністю відкритому клапані 3 і закритому клапані 4 системи очистки. При цьому тиск залишкових газів в циліндричній камері системи очистки, як правило встановлюється на рівні 10^{-2} Па.

3. Закрити клапан 3 і, поступово відкриваючи клапан 4 системи очистки, отримати в системі очистки тиск $5 \div 7$ Па, і потім закрити клапан 4. Включити розпилювач титанових стрижнів та виставити потужність розпилювача на рівні $1,3 \div 1,5$ Вт. За цих умов титановий стрижень, діаметром 8 мм розігрівається до температури $1250 \div 1300^\circ\text{C}$. За допомогою датчика 10 вакууму прослідити процес очищення газу. При цьому підвищення швидкості розпилення титанового стрижня 2 відбувається також за рахунок підвищення току розряду ефектом полого катоду [3], а також завдяки тому, що розігрітий стрижень 2 і полий катод 6 випромінюють термоелектрони, які, в свою чергу, іонізують інертний газ (див. кресл.). Якщо процес очищення відбувається ефективно, то датчик 10 вакууму покаже зменшення тиску приблизно на $2 \div 5\%$, тобто на величину початкового парціального тиску газових домішок. В цьому випадку поступово відкрити клапани 3 та 4 для досягнення в системі очистки збалансованого тиску $5 \div 7$ Па, та проводити технологічний процес в вакуумній технологічній камері. Визначається збалансований тиск за допомогою датчика 10 вакууму (див. кресл.). Збалансований тиск, що перевищує 7 Па визначає суттєве зменшення довжини вільною пробігу розпиленних атомів, що зменшує потік розпиленних атомів титану у напрямку до внутрішньої поверхні циліндричної камери 1, а збалансований тиск, менший за 5 Па обумовлює нестабільну роботу розпилювача стрижнів.

4. У випадку, коли тиск газу в циліндричному об'ємі системи очистки при виконанні пункті 3 не зменшиться, а навпаки буде підвищуватися, необхідно відключити живлення розпилювача стрижнів, та повторити послідовність виконання операцій, що викладені в пунктах 2 і 3. Таке підвищення можливе за умови забруднення вакуумної камери системи очистки та дегазації внутрішньої поверхні камери від адсорбованих газів. Особливу увагу необхідно звертати на відсутність в циліндричній камері мікротечі. У разі довготривалого використання системи очистки, підвищення тиску в системі очистки за рахунок десорбції газів з внутрішньої поверхні циліндричної камери, як правило, не відбувається.

Приклад. Спосіб для тонкої очистки аргону з вихідною концентрацією газоподібних домішок 2÷5 %, в сукупності з високовакуумною технологічною камерою, можна реалізувати наступним чином:

1. Підключити водяне охолодження до циліндричної камери системи очистки.

2. Приєднати до вхідного патрубку високовакуумної технологічної камери вихідний патрубок з дозованим клапаном 3 системи очистки, а патрубок балона з неочищеним аргонем пристати до патрубку дозованого напуску клапаном 4.

3. Отримати в технологічній камері вакуум $\sim 10^{-8}$ Па при повністю відкритому клапані 3 і закритому клапані 4 системи очистки.

3. Закрити клапан 3 і поступово відкриваючи клапан 4 системи очистки отримати в системі очистки тиск 5÷7 Па, та закрити клапан 4. Включити розпилювач титанових стрижнів та виставити потужність розпилювача на рівні 1.3÷1.5 Вт. За допомогою датчика 10 вакууму зафіксувати зменшення тиску в системі очистки приблизно па 2÷5 %. При ньому, спостерігаючи за газовим розрядом через вікно 11, зафіксувати зміну кольору розряду з світло-сірого до зелено-синього. Така зміна кольору свідчить про присутність газовому розряді виключно іонів аргону та титану.

4. Поступово відкрити клапани 3 та 4 для досягнення в системі очистки збалансованого тиску 5÷7 Па. В подальшому за методикою, що викладена в роботі [2], були проведені дослідження процентного вмісту домішок в очищеному аргоні. Суть цієї методики полягає в тому, що швидкість відкачки аргону дифузійним насосом на два порядки вища, ніж швидкість відкачки хімічно активних газоподібних домішок. Таким чином, при короткочасному (~ 15 с) підключенні до високовакуумної камери дифузійного насосу відбувається досить швидка відкачка інертних газів. При ньому за допомогою маспектрометра залишкових газів необхідно встановити відсутність в вакуумній камері аргону, тобто в пій залишаються газоподібні домішки. По тиску газоподібних домішок можна встановити ступінь очистки аргону. При ньому була встановлена залежність ступеня очистки аргону від збалансованого тиску в циліндричній камері. Так при збалансованому тиску 7 Па вміст домішок складає $6 \cdot 10^{-5}$ %, при тиску 6 Па - $3 \cdot 10^{-5}$ %, а при тиску 5 Па - $1,2 \cdot 10^{-5}$ %.

Таким чином, використання заявленого способу дає можливість проводити тонку очистку інертних газів до рівня при якому сумарний тиск домішкових газів складає величину $1,2 \cdot 10^{-5}$ %, що відбувається завдяки інтенсивному розпиленню іонами розігрітого титанового стрижня і його сублімації, та взаємного розташування стрижня і циліндричної вакуумної камери, бокова поверхня якої охолоджується водою.

Перелік посилань

1. Способ гонкой очистки инертных газов от газообразных примесей: Патент RU 2307698 С1/ Щербаков Л. Г., Петров И.И. (Россия) Заявка 2006101 346/1 5/1 7/01/2006; Опубл. 07.01.2006, 7 с.

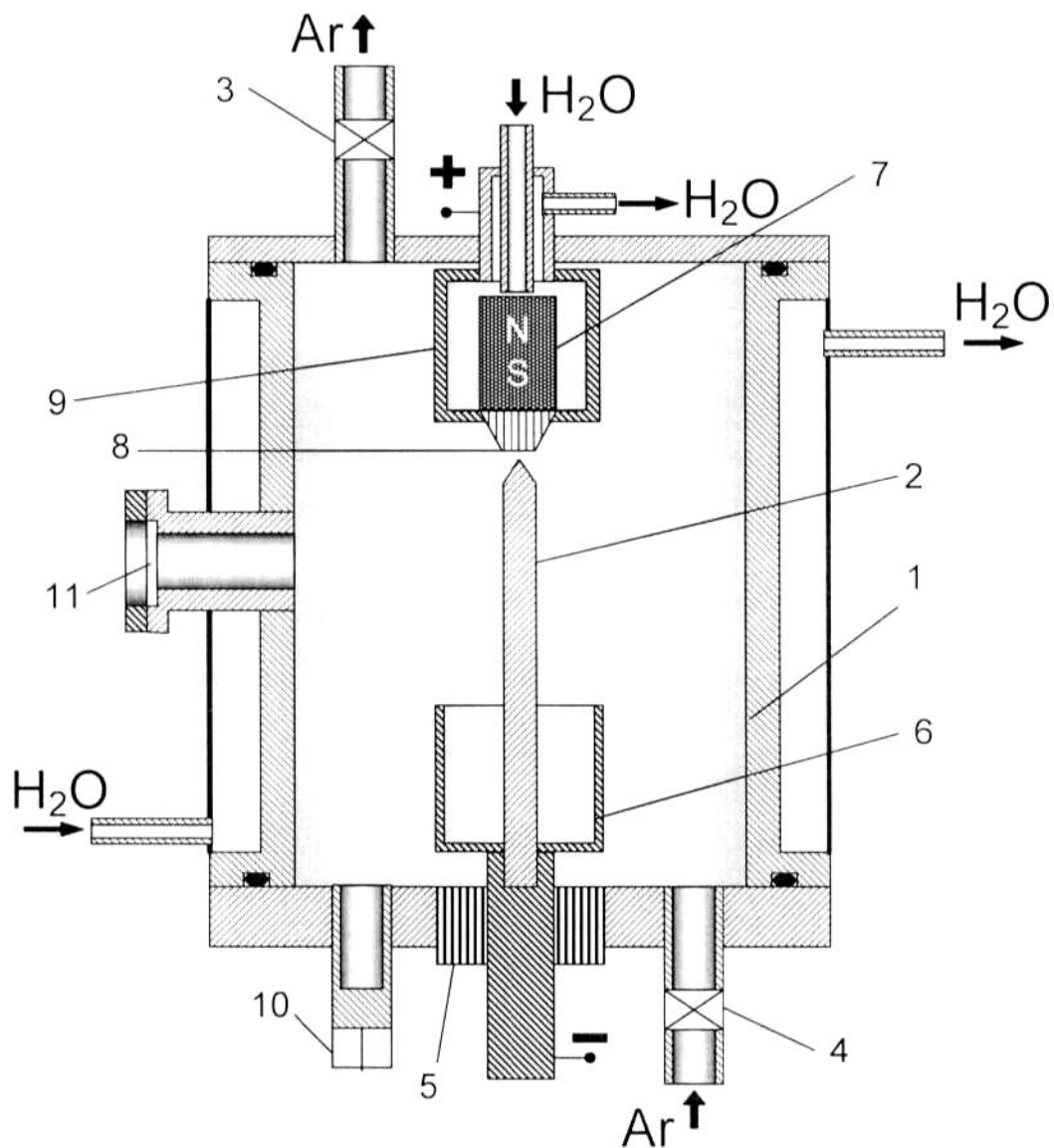
2. Перекрестов В.И., Кравченко С.И. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. 2002. - № 3. - С. 123-126.

3. Москалев Б.И. Разряде полым катодом. - М.: Энергия, 1969. - 182 с.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб тонкого очищення інертних газів від газоподібних домішок, що включає введення у вакуумну камеру через клапан дозованого напуску неочищеного інертного газу, розкладання в плазмі газоподібних домішок неочищеного інертного газу на компоненти, розпилення титанової мішені іонами неочищених інертних газів з наступною конденсацією парів титану і утворенням плівки титану на внутрішній поверхні вакуумної камери, поглинання плівкою титану компонентів газоподібних домішок, який **відрізняється** тим, що як вакуумну камеру, в яку вводять неочищений інертний газ, використовують камеру циліндричної форми, внутрішню бокову поверхню якої охолоджують проточною водою, при цьому як титанову мішень для іонного розпилення використовують розігрітий до температури, що перевищує 1100 °С, титановий

стрижень, який розташовують співвісно циліндричній вакуумній камері, що оснащена клапаном для дозованого відведення очищених інертних газів.



Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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