

УДК 537.5

В.А. Бурдовицин, Д.Б. Золотухин, А.А. Зенин, Е.М. Окс, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков

Новые возможности применения форвакуумных плазменных источников в технологических процессах электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов

Излагаются результаты применения форвакуумных плазменных электронных источников, полученные за последний год. К числу таких применений относятся: генерация пучковой плазмы в диэлектрической полости, испарение различных материалов с последующим осаждением покрытий, размерная обработка диэлектрических материалов.

Ключевые слова: плазменный электронный источник, форвакуум, пучковая плазма, диэлектрическая полость, испарение материалов, осаждение покрытий, электронно-лучевая фрезеровка.

doi: 10.21293/1818-0442-2017-20-3-70-75

Как известно, в плазменных источниках электронов (ПИЭЛ) эмиссия заряженных частиц осуществляется из газоразрядной плазмы. Это обстоятельство определяет особенности таких устройств по отношению к традиционным термокатодным источникам. Одна из особенностей состоит в возможности существенного повышения рабочих давлений вплоть до 100 Па [1]. Электронные источники, работающие при таких давлениях и называемые форвакуумными, являются объектом исследования коллектива лаборатории плазменной электроники ТУСУРа. Форвакуумные плазменные источники обладают уникальной возможностью непосредственной электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов. Достижения в области разработки электронных источников с плазменным катодом, функционирующих в области повышенных давлений, были представлены в нашей предыдущей публикации [2]. Настоящая статья отражает результаты, связанные с возможностями новых технологических применений источников электронов такого типа.

Генерация плазмы в диэлектрической полости

Одна из задач, стоящих перед современными устройствами для генерации плазмы, состоит в создании плазмы в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками. До настоящего момента эта задача решалась с применением плазмогенераторов на основе импульсного тлеющего [3], высокочастотного или микроволнового [4–6] разрядов. Однако, упомянутым способам присущи существенные недостатки, заключающиеся главным образом в наличии ионного распыления стенок сосуда интенсивным ионным потоком (в случае импульсного тлеющего разряда), а также в усложненном и малоэффективном пути преобразования энергии от источника питания до образования плазмы (высокочастотный и микроволновый разряды). Существенный прогресс в этом направлении достигнут в лаборатории плазменной электроники кафедры физики ТУСУРа в результате применения для генерации плазмы электронного пучка, инжектируемого в диэлектрическую полость [7]. Следует отметить, что в открытых лите-

ратурных источниках отсутствуют сообщения о таком способе создания плазмы в замкнутом диэлектрическом объеме, в связи с чем полученные результаты следует считать пионерскими. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Рисунок 2 иллюстрирует свечение плазмы, создаваемой электронным пучком при разных давлениях.

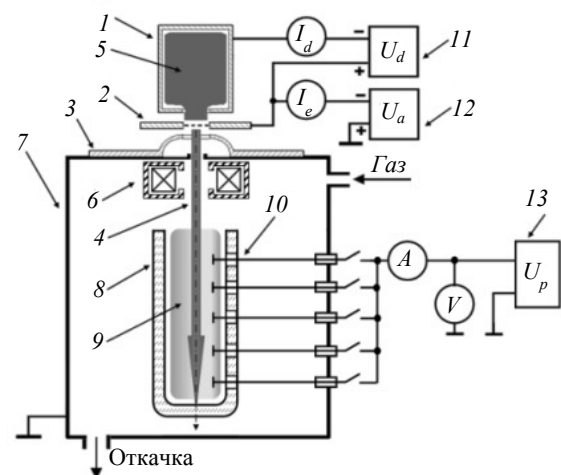


Рис. 1. Схема установки для генерации и исследования пучковой плазмы в диэлектрической полости в форвакууме [7]: 1 – полый катод; 2 – анод с сеткой; 3 – ускоряющий электрод (экстрактор); 4 – электронный пучок; 5 – эмиссионная плазма; 6 – магнитная линза; 7 – вакуумная камера; 8 – кварцевая полость; 9 – пучковая плазма; 10 – зонды Ленгмюра; 11–13 – источники питания разряда, ускоряющего напряжения и напряжения на зонды соответственно

Сравнение потенциалов дна полости при инжекции внутрь электронного пучка в диэлектрический сосуд в высоком вакууме (порядка 0,01 Па), и в форвакууме (единицы–десятки Па) [8] показало, что именно при форвакуумных давлениях пучок способен проникнуть внутрь полости, сохранив достаточно энергии и сгенерировав плотную плазму (10^9 – 10^{11} см⁻³), концентрация и электронная температура которой, как правило, до 1,5–2 раз превышает

аналогичные параметры пучковой плазмы в отсутствие полости (рис. 3).

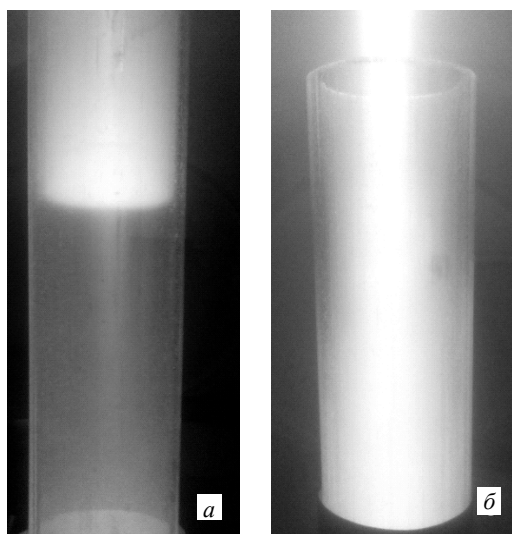


Рис. 2. Свечение плазмы в кварцевой колбе при энергии электронного пучка 7 кэВ и токе 20 мА для давлений 1,5 Па (а) и 4 Па (б) [7]

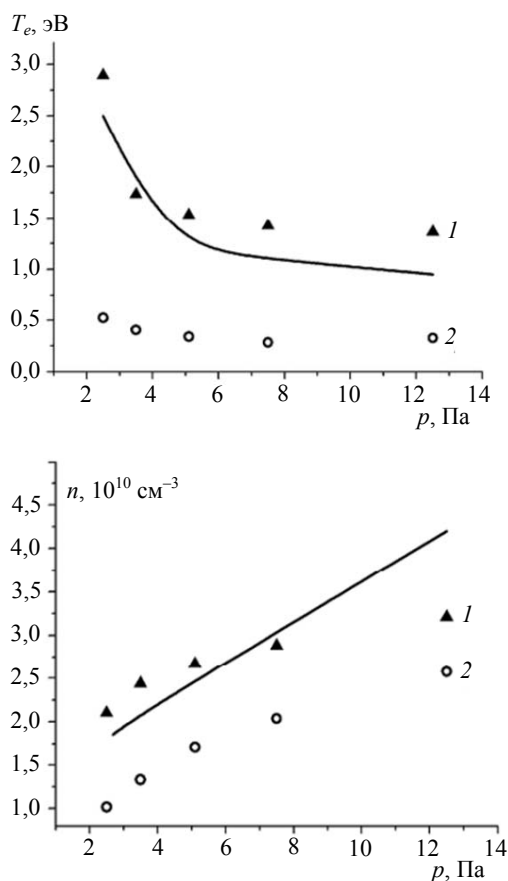


Рис. 3. Температура электронов (сверху) и концентрация плазмы (снизу): 1 – в кварцевой полости, эксперимент (треугольники) и моделирование (линия); 2 – в отсутствие полости (только эксперимент). Воздух, ток пучка 20 мА, энергия 3 кэВ, зонд расположен посередине полости [7]

Таким образом, повышенное (форвакуумное) давление газа приводит к генерации плотной пучко-

вой плазмы, ионы которой способствуют нейтрализации зарядки дна сосуда. Кроме того, как показывают оценки и результаты моделирования [7], существенным процессом, способствующим зарядовой нейтрализации и приводящим к повышению концентрации и электронной температуры плазмы в полости, является внесение дополнительной энергии вторичными электронами, выбитыми со дна полости и ускоренными в придонном ионном слое. В силу вышеизложенного создание плазмы может рассматриваться и как результат, и как необходимое условие проникновения электронного пучка в диэлектрическую полость.

Одним из возможных применений пучковой плазмы в диэлектрическом сосуде может быть стерилизация внутренней поверхности. На рис. 4 приведена зависимость степени стерильности образцов, инокулированных бактерией *E. Coli* и размещенных на дне и стенках стеклянного или пластикового сосуда, от удельной плотности энергии инжектированного внутрь пучка [9].

Рисунок 4 демонстрирует, что степень стерильности увеличивается с ростом удельной плотности энергии пучка, достигая 100% как для стеклянного, так и пластикового сосуда без заметных термических повреждений стенок сосуда.



Рис. 4. Степень стерилизации в зависимости от общей плотности энергии, вводимой в сосуд. Ток пучка 5 мА, энергия пучка 3–6 кэВ, число сеансов 1–18, длительность сеанса 5 с, перерыв между сеансами 20 с

Создание диэлектрических покрытий

Керамические покрытия получают все большее распространение при изготовлении как бытовых, так и промышленных приборов и устройств. Среди них особое место занимают покрытия на основе алюмооксидной керамики, благодаря своим уникальным оптическим, антикоррозионным, диэлектрическим свойствам, а также высокой износостойкости. Наиболее востребованы такие покрытия в процессах создания защитных слоев для солнечных батарей [10], формирования диэлектрических прослоек в конденсаторах [11], многослойных диэлектрических зеркал [12, 13], жаропрочных, твердых покрытий [14, 15], катализаторов [16]. На сегодняшний день

можно выделить несколько способов получения покрытий, таких как плазменно-детонационный способ [14], золь-гель-метод [17], метод химического осаждения из газовой фазы [18], метод ионного распыления диэлектрической мишени в ВЧ-магнетронном разряде [19], сверхзвуковое термическое напыление [20] и лазерная наплавка [21]. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Ионное распыление не обеспечивает достаточных скоростей нанесения покрытий и применимо только для синтеза пленок микронных толщин, при искровом анодировании процесс роста пленки прекращается, как только керамическое покрытие полностью покрывает поверхность, тем самым обеспечивая ее электроизоляция. Наплавка порошков приводит к образованию «зернистых» покрытий, а приклеивание не способно обеспечить высокую надежность вследствие недостаточной адгезии, особенно при механических ударных воздействиях.

Предлагаемый альтернативный метод электронно-лучевого испарения выгодно отличается простотой реализации процесса, достаточно высокими скоростями осаждения (на уровне нескольких единиц микрометров за минуту), возможностью регулирования параметров нанесения в широких пределах [22–24]. Несмотря на то, что электронно-лучевое испарение давно применяется в технологии нанесения покрытий, круг используемых для испарения веществ ограничивался металлами. Испарение диэлектриков связано с проблемой накопления заряда, преодоление которой требует использования специальных устройств, усложняющих технологическую установку. В условиях форвакуума проблема накопления заряда отсутствует вовсе благодаря пучковой плазме, обеспечивающей стекание заряда.

Процесс создания покрытий сводится к испарению мишени электронным пучком, переносу испаряемого вещества на подложку и формированию на подложке слоя вещества за счет конденсации паровой фазы. Эксперименты проводились на установке [1], схематично изображенной на рис. 5. Электронный пучок 3 с током до 250 мА и энергией 1–20 кВ создавался форвакуумным источником электронов 1. Пучок фокусировался до диаметра 5 мм магнитным полем фокусирующей системы источника. На коллектор 9, выполненный в виде диска из стали диаметром 50 мм, помещался танталовый тигель 8 с фрагментом материала (мишень 7). Электронный пучок на пути к мишени транспортировался через пространство вакуумной камеры, заполненное рабочим газом при давлении 3–15 Па, и создавал плотную пучковую плазму 4. Электронный пучок нагревал и испарял мишень, вследствие чего происходила частичная ионизация испаренного материала 6. Испаренный с поверхности мишени материал осаждался на экспериментальные образцы 5 (подложки), которые располагались радиально симметрично относительно оси распространения электронного пучка. Материалом подложек являлись кремний и титан. Температура поверхности образцов контроли-

ровалась быстродействующим оптическим пирометром Marathon MM фирмы RAYTEK.

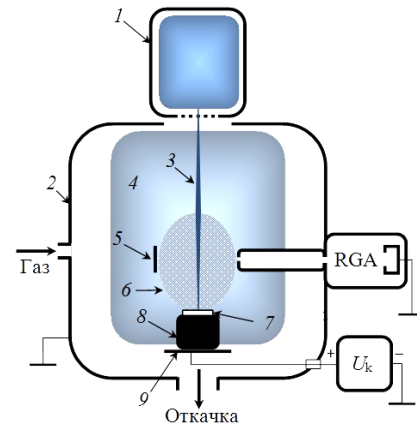


Рис. 5. Схема экспериментальной установки:
1 – плазменный источник электронов; 2 – вакуумная камера; 3 – пучок электронов; 4 – пучковая газовая плазма; 5 – подложка; 6 – плазма и пары материала мишени; 7 – мишень (твердотельный диэлектрик); 8 – тигель из тантала; 9 – коллектор электронного пучка; U_k – источник электрического смещения коллектора

Одновременно с процессом напыления проводился мониторинг масс-зарядового состава пучковой плазмы с помощью модифицированного квадрупольного масс-спектрометра RGA-100, функционирующего в режиме анализатора масс ионов пучковой плазмы, созданной при давлениях порядка единиц и десятков паскаль [25]. В целях обеспечения возможности мониторинга масс-зарядового состава на коллектор электронного пучка дополнительно подавался положительный потенциал U_k величиной 30 В. Потенциал плазмы отслеживает потенциал коллектора, благодаря чему осаждение покрытия происходит в условиях бомбардировки низкоэнергетичными ионами, что способствует улучшению адгезии. Фотография поперечного среза экспериментального образца из титана с осажденным покрытием, полученная методом растровой электронной микроскопии, представлена на рис. 6.

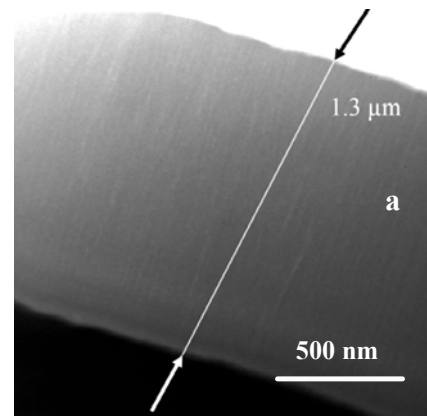


Рис. 6. Поперечный срез экспериментального образца

Еще один важный результат состоит в сглаживании исходно шероховатой поверхности образца.

При относительно малом времени напыления (около 1 мин), толщина покрытия составляет порядка 1,5 мкм, что говорит о достаточной скорости осаждения. Измерения, проведенные на бесконтактном профилометре Micro Measure 3D Station, показали, что амплитуда неровностей снизилась от 1,2 мкм для исходного образца до 0,8 мкм.

Еще одной важной задачей является получение борсодержащих покрытий. Как правило, борирование осуществляется химико-термическим методом, который заключается в диффузионном насыщении поверхности металлов и сплавов бором, приводящим к упрочнению поверхности обрабатываемых изделий [26–29]. По сравнению с этим методом плазменные методы обладают преимуществами, связанными с наличием в направленном на изделие потоке частиц со значительной энергией (единицы и десятки электрон-вольт), что обеспечивает внедрение этих частиц в приповерхностный слой и улучшает свойства полученных покрытий.

Процесс нанесения борсодержащих покрытий аналогичен процессу получения керамических покрытий, различие состоит лишь в мощности электронного пучка, т.к. температура испарения бора больше, чем у оксидной керамики. Фотография поверхности экспериментального образца из титана с осажденным покрытием представлена на рис. 7. После минуты напыления частично изолированные микрокристаллы верхнего слоя трансформировались в гладкий сплошной поликристаллический слой с плоской поверхностью.

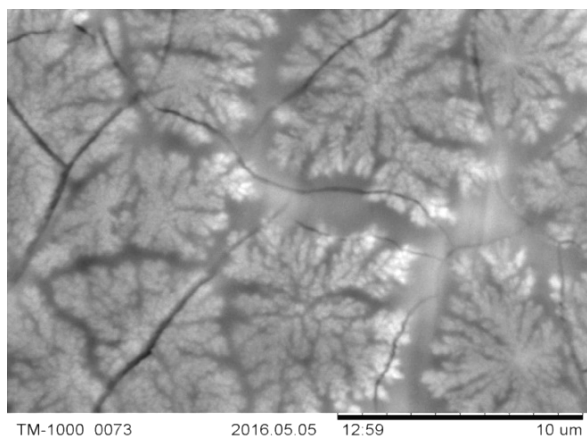


Рис. 7. Фотография поверхности покрытия на основе бора

На поверхности образца наблюдаются микротрещины, которые, по-видимому, связаны с термическими напряжениями, возникающими в процессе нанесения покрытия. Следует отметить постоянство элементного состава покрытий по его толщине, (рис. 8), что свидетельствует о стабильности и равномерности процесса его нанесения [30, 31].

Результаты проведенных исследований показали принципиальную возможность распыления твердых диэлектриков (керамика и бор) форвакуумным электронным источником и его использования для получения покрытий.

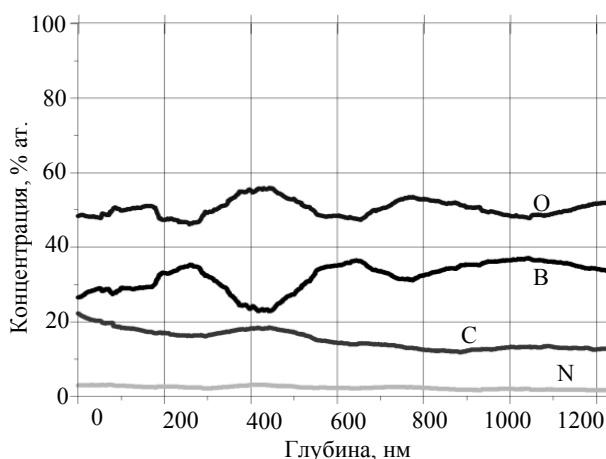
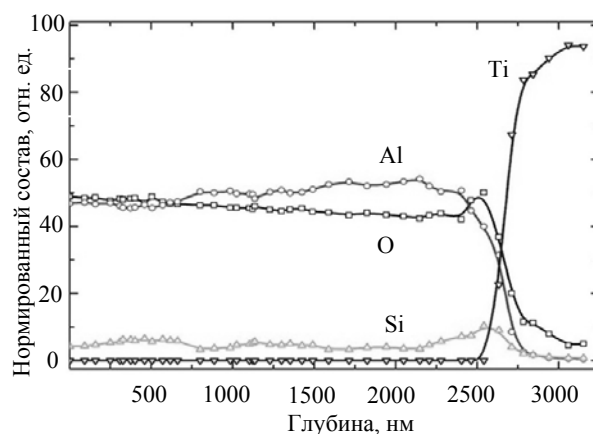


Рис. 8. Элементный состав покрытий по глубине: сверху – керамическое; снизу – борсодержащее покрытие

Электронно-лучевая фрезеровка диэлектрических материалов

В силу высокой плотности мощности (более 100 кВт/см²) электронный пучок может быть использован для сверления и фрезеровки различных материалов [32]. При этом обрабатываемый материал уносится из зоны взаимодействия в результате испарения. Процесс осуществляется сравнительно просто для металлов, а в случае обработки диэлектриков (керамики, стекол) возникает проблема накопления заряда. Традиционный подход к решению этой проблемы состоит в использовании высокоэнергетического (150–200 кэВ) электронного пучка с длительностью импульса в несколько сотен микросекунд. Наличие высоких ускоряющих напряжений требует использования дорогостоящего высоковакуумного оборудования и предъявляет повышенные требования к обслуживающему персоналу. Иной подход состоит в использовании форвакуумного источника [2], формирующего электронный пучок при давлении 5–30 Па в рабочей камере. В этом случае проблема зарядки отсутствует, и для обработки диэлектрика может быть использован как импульсный, так и непрерывный электронный пучок с энергией 10–20 кэВ.

В настоящей работе в качестве тестового материала было использовано кварцевое стекло, а система управления электронным пучком была оснащена

блоком развертки по заданной программе. На рис. 9 представлен результат фрезеровки кварцевой пластины.



Рис. 9. Результат фрезеровки кварцевой пластины электронным лучом

Надписи выполнены в образцах из кварцевого стекла толщиной 4 мм. Ускоряющее напряжение в эксперименте достигало 18 кВ, ток непрерывного пучка 10 мА, в качестве рабочего газа использовался гелий, давление в вакуумной камере 15 Па, диаметр пучка около 1 мм. Применение остросфокусированного электронного пучка с высокой плотностью мощности обеспечивало испарение и унос материала в конкретных участках обрабатываемого изделия.

Заключение

Полученные в последнее время результаты по разработке и применению форвакуумных плазменных источников электронов открывают перспективы новых технологических применений источников электронов такого типа для обработки диэлектрических материалов. Особый интерес представляет плазма, генерируемая в области ускорения и транспортировки электронного пучка. Это пучковая плазма не только нейтрализует зарядку диэлектрической поверхности ускоренным электронным пучком, но также обеспечивает возможности ионно-плазменной модификации поверхности различных материалов, а также синтез диэлектрических покрытий.

Исследования в области разработки и применения форвакуумных плазменных источников электронов поддерживаются в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 11.1550.2017, гранта Президента России для поддержки ведущих научных школ и грантов для молодых кандидатов наук, грантов РФФИ, в том числе грантов для молодых ученых, персональных грантов для молодых разработчиков и исследований по программе У.М.Н.И.К.

Литература

1. Бурдовицин В.А. Форвакуумные плазменные источники электронов / В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, А.В. Медовник и др. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2014. – 288 с.
2. Бурдовицин В.А. Опыт разработки и применения форвакуумных плазменных электронных источников / В.А. Бурдовицин, И.Ю. Бакеев, А.А. Зенин и др. // Доклады ТУСУРа. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 5–10.
3. Major R. Inner surface modification of the tube-like elements for medical applications / R. Major, J.M. Lackner, K. Gorka et al. // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – P. 11283–11291.
4. Deilmann M. Pulsed microwave plasma polymerization of silicon oxide films: Application of efficient permeation barriers on polyethylene terephthalate / M. Deilmann, S. Theiß, P. Awakowicz // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 2. – P. 1911–1917.
5. Conrads H., Schmidt M. Plasma generation and plasma sources // Plasma Sources Sci. Technol. – 2000. – Vol. 9, No. 4. – P. 441.
6. Lebedev Yu.A. Microwave discharges at low pressures and peculiarities of the processes in strongly nonuniform plasma // Plasma Sources Sci. Technol. – 2015. – Vol. 24. – P. 053001.
7. Zolotukhin D.B. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures / D.B. Zolotukhin, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // Plasma Sources Sci. Technol. – 2016. – Vol. 25, №1. – P. 015001.
8. Золотухин Д.Б. Генерация пучковой плазмы форвакуумным источником электронов в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками / Д.Б. Золотухин, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 142–144.
9. Zolotukhin D.B. Sterilization of dielectric containers using a fore-vacuum pressure plasma-cathode electron source / D. Zolotukhin, V. Burdovitsin, E. Oks et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 652. – P. 012044.
10. On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge dielectric Al_2O_3 / B. Hoex, J.J.H. Gielis, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels // Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – P. 113703.
11. Yota Jiro. Characterization of atomic layer deposition HfO_2 , Al_2O_3 , and plasma enhanced chemical vapor deposition Si_3N_4 as metal-insulator-metal capacitor dielectric for GaAs HBT technology / Jiro Yota, Hong Shen, and Ravi Ramanathan // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2013. – Vol. 31. – P. 01A134-1-9.
12. Rainer F. Materials for optical coatings in the ultraviolet / F. Rainer, W. Howard Lowdermilk, D. Milam et al. // Appl. Opt. – 1985. – Vol. 24, No. 4. – P. 496–500.
13. Welsch E. Investigation of the absorption induced damage in ultraviolet dielectric thin films / E. Welsch, K. Etrich, H. Blaschke et al. // Opt. Eng. – 1997. – Vol. 36, No. 2. – P. 504–514.
14. Погребняк А.Д. Физико-механические свойства керамических и металлокерамических покрытий, нанесенных плазменно-детонационным способом / А.Д. Погребняк, М.В. Ильешенко, С.Н. Братушка и др. // ФИП PSE. – 2006. – Vol. 4, № 1–2. – P. 48–72.
15. Погребняк А.Д. Формирование многослойного сверхтвердого покрытия Ti-Hf-Si-N/NbN/ Al_2O_3 для высокоэффективной защиты / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.Ш. Каверина и др. // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, вып. 4. – С. 9–16.
16. Kuznetsova L.I. Nature of the active component of copper-zinc-aluminium catalyst for methanol synthesis / L.I. Kuznetsova, T.M. Yurieva, T.P. Minyukova et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1982. – Vol. 19, No. 3–4. – P. 355–359.
17. Gutmann E. Preparation of aluminosilicate crystalline coatings from sol-gel derived alumina films deposited on silicon/silica substrates / E. Gutmann, A.A. Levin, I. Pomrich, D.C. Meyer // Crystal Research and Technology. – 2004. – Vol. 40, № 1–2. – P. 114–124.
18. Basu S.N. Formation of mullite coating on silicon-based ceramics by chemical vapor deposition / S.N. Basu, Ping Hou V.K. // Sarin International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1998. – Vol. 16, № 4–6. – P. 343–352.
19. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

20. Пат. 2100474 РФ, МКИ6 С 23 С 4/00. Устройство для газодинамического нанесения покрытий из порошковых материалов / А.И. Каширин, О. Ф. Клюев, Т.В. Буздыгар. – Оpubл. 27.12.97. Бюл. № 36. – 3 с.

21. Морозов Е.А. Лазерная наплавка на лопатки газотурбинных двигателей / Е.А. Морозов, А.В. Долговечный, А.М. Ханов // Изв. Самар. науч. центра РАН. – 2012. – Т. 14, № 1–2. – С. 665–668.

22. Huang Hong-Hsin. Effect of oxygen pressure on the microstructure and properties of the Al_2O_3 - SiO_2 thin films deposited by E-beam evaporation / Hong-Hsin Huang, Yuan-Shing Liu, Yen-Ming Chen et al. // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200, No. 10. – P. 3309 – 3313.

23. Shuzhen Shang. Annealing effects on electron-beam evaporated Al_2O_3 films / Shang Shuzhen, Chen Lei, Hou Haihong et al. // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 242. – P. 437–442.

24. Li Minghua. SiO_2 Antireflection Coatings Fabricated by Electron-Beam Evaporation for Black Monocrystalline Silicon Solar Cells / Minghua Li, Hui Shen, Lin Zhuang, Daming Chen, Xinghua Liang // International Journal of Photoenergy. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–5.

25. Zolotukhin D.B. Modified quadrupole mass analyzer RGA-100 for beam plasma research in forevacuum pressure range / D.B. Zolotukhin, A.V. Tyunkov, Yu.G. Yushkov, E.M. Oks // Review of scientific instruments. – 2015. – Vol. 86. – P. 123301

26. Лахтин Ю.М. Основы металловедения: учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1988. – 320 с.

27. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия. – Киев: Техника, 1989. – 158 с.

28. Бернштейн М.Л. Металловедение и термическая обработка стали: перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 472 с.

29. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. – Минск: Беларусь, 1981. – 205 с.

30. Юшков Ю.Г. Электронно-лучевое испарение бора для ионно-плазменного синтеза покрытий в форвакуумной области давлений / Ю.Г. Юшков, А.В. Тюньков, Д.Б. Золотухин, Е.М. Окс // Прикладная физика. – 2016. – № 4. – С. 54–57.

31. Тюньков А.В. Мониторинг масс-зарядового состава пучковой плазмы модернизированным квадрупольным анализатором в форвакуумной области давлений / А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков, А.С. Климов // Прикладная физика. – 2016. – № 1. – С. 96–99.

32. Electron Beam and Laser Beam Machining [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nptel.ac.in/courses/112105127/pdf/LM-40.pdf>, свободный (дата обращения: 08.06.2017).

Бурдовицин Виктор Алексеевич

Д-р техн. наук, профессор каф. физики ТУСУРа

Тел.: +7 (382-2) 41-33-69

Эл. почта: burdov@fet.tusur.ru

Золотухин Денис Борисович

Аспирант каф. физики

Тел.: +7 (382-2) 41-33-69

Эл. почта: ZolotukhinDen@gmail.com

Зенин Алексей Александрович

Ст. науч. сотрудник каф. физики

Тел.: +7 (382-2) 41-33-69

Эл. почта: zenin1988@gmail.com

Окс Ефим Михайлович

Д-р техн. наук, профессор, зав. каф. физики

Тел.: +7 (382-2) 41-47-12

Эл. почта: oks@fet.tusur.ru

Тюньков Андрей Владимирович

Доцент каф. физики

Тел.: +7 (382-2) 41-33-69

Эл. почта: andrew71@sibmail.com

Юшков Юрий Георгиевич

Доцент каф. физики

Тел.: +7 (382-2) 41-33-69

Эл. почта: yushkovyu@mail.ru

Burdovitsin V.A., Zolotukhin D.B., Zenin A.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Yu.G.

New possibilities of applying fore-vacuum plasma sources in technological processes of electron-beam treatment of dielectric materials

The paper presents the results of the application of fore-vacuum plasma electron sources obtained during the last year. Such applications include: generation of beam plasma in a dielectric cavity, evaporation of various materials with subsequent deposition of coatings, dimensional processing of dielectric materials.

Keywords: plasma electron source, fore-vacuum, beam plasma, dielectric cavity, evaporation of materials, deposition of coatings, electron beam milling.