



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004117399/09, 07.06.2004

(24) Дата начала действия патента: 07.06.2004

(45) Опубликовано: 10.08.2005 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: МИНАЧЕВ Х.М. И ДР. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981, с.216. RU 2155729 C1, 10.09.2000. RU 2041576 C1, 09.08.1995. DE 2821303, 23.11.1978. US 4670325 A, 02.06.1987. US 4683652 A, 04.08.1987.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, ГОУ
УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Кийко В.С. (RU),
Макурин Ю.Н. (RU),
Корчагин В.П. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

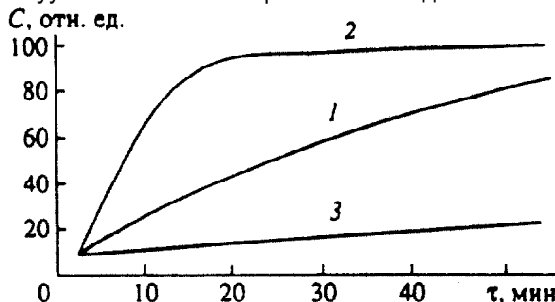
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Уральский государственный технический
университет - УПИ" (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ ОТ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки керамических изделий от примесей, в частности к способу очистки поверхности и объема изделий из керамики ВеО от примеси углерода, в том числе подложек для микросхем и мощных резисторов, транзисторов, окон для СВЧ-радаров, каналов газоразрядных лазеров, поверхности и объема вакуумно-плотных изоляторов, применяемых в камерах с магнитным обжатием-МАГО, для получения высокотемпературной замагниченной водородной плазмы. Способ очистки изделий из керамики ВеО от примеси углерода заключается в бомбардировке поверхности положительно заряженными ионами инертного газа, отличающийся тем, что облучение ионами проводят при щадящих режимах: $U=0,5 \div 2,0$ кВ, $I=5,0 \div 40,0$ мкА, $\tau=10 \div 20$ мин. После этой обработки изделие нагревают в вакууме $10^{-7} \div 10^{-9}$ Па до температуры $450 \div 500^\circ\text{C}$, выдерживают в течение $15 \div 20$ мин и затем обрабатывают поверхность высокочастотной водородной плазмой при

следующих режимах: давление плазмы не более 10^{-5} Па, ток разряда не более $I=10,0$ мкА, энергия атомов водорода $5,0 \div 10,0$ эВ. Техническим результатом является создание надежной технологии очистки поверхности и объема изделий от углерода без значительного разрушения структуры их поверхности; сокращение времени очистки объема изделий от примеси углерода, а также уменьшение время облучения ионами, а следовательно, и загрязнение, разрушение и распыление материала керамики ВеО, сохранение механической прочности электросопротивления и вакуумной плотности керамических изделий. 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004117399/09, 07.06.2004**

(24) Effective date for property rights: **07.06.2004**

(45) Date of publication: **10.08.2005 Bull. 22**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, GOU
UGTU-UPI, tsentr intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Kijko V.S. (RU),
Makurin Ju.N. (RU),
Korchagin V.P. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Ural'skij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet - UPI" (RU)**

(54) **METHOD FOR CLEANING BERYLLIUM CERAMIC PRODUCTS FROM CARBON ADMIXTURES**

(57) Abstract:

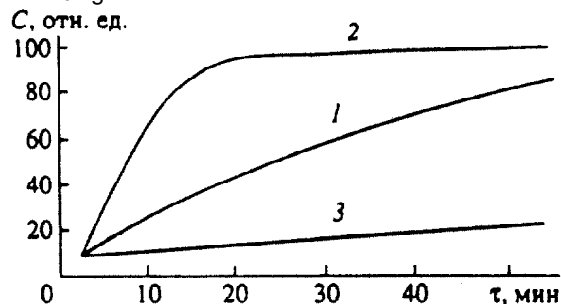
FIELD: ceramics, chemistry.

SUBSTANCE: method for cleaning products made of BeO ceramics from carbon admixture includes bombing surface with positively charged ions of inert gas, at sparing modes: $U = 0,5 \div 2,0$ kV, $I = 5,0 \div 40,0$ mA, $\tau = 10-20$ min. After such treatment product is heated in $10^{-7}-10^{-9}$ Pa vacuum up to temperature of 450-500°C, exposed during 15-20 min., and then surface is treated with high-frequency hydrogen plasma at following modes: plasma pressure no greater than 10^{-5} Pa, discharge current not exceeding $I = 10,0$ mA, hydrogen

atoms energy $5,0 \div 10,0$ eV.

EFFECT: higher reliability, higher durability, higher efficiency.

1 dwg



RU 2 2 5 8 3 3 1 C 1

RU 2 2 5 8 3 3 1 C 1

Изобретение относится к способам очистки керамических изделий от примесей, в частности к способу очистки поверхности и объема изделий из керамики BeO от примеси углерода, в том числе подложек для микросхем и мощных резисторов, транзисторов, окон для СВЧ-радаров, каналов газоразрядных лазеров, поверхности и объема вакуумно-плотных изоляторов, применяемых в камерах с магнитным обжатием (МАГО/МТФ. МАГО -

5 аббревиатура от русского МАГнитное Обжатие, МТФ - аббревиатура от английского Magnetized Target Fusion.), для получения высокотемпературной замагниченной водородной плазмы.

BeO-керамика в настоящее время широко применяется в электронной промышленности для диссипации тепла, выделяемого при работе радиоэлементов функциональной

10 электроники [1] (Получение и применение прозрачной бериллиевой керамики. Кийко В.С., Дмитриев И.А., Макурин Ю.Н., Софронов А.А., Ивановский А.Л. // Физика и химия стекла. 2004. Т.30. №1. С.149-151). Высокая теплопроводность, малая величина диэлектрических потерь, высокая электрическая (пробивная) прочность, высокая стабильность

15 электрофизических свойств позволяют использовать BeO-керамику в высокочастотных электронных схемах. Наряду с уникальной теплопроводностью (220-280 Вт/мК) BeO-керамика обладает высоким электрическим сопротивлением. Удельное объемное электрическое сопротивление керамики при T=300 К находится около

20 $8.0 \cdot 10^{15}$ - $1,0 \cdot 10^{16}$ Ом·см. Это позволяет использовать ее в мощных и высоконадежных резисторах, транзисторах и микросхемах в качестве изоляторов-теплоотводов, идеальных подложек резисторов, кристаллодержателей мощных транзисторов и микросхем, в электронной, радио- и электротехнической промышленности. Керамика BeO является радиопрозрачным материалом и широко применяется в источниках СВЧ-излучения, в качестве изоляторов и для окон радаров.

25 BeO-керамика характеризуется высокой химической стойкостью, что делает его ценным высокотемпературным материалом, а также химически стойким материалом тигля для плавки химически агрессивных сред в печах с СВЧ-нагревом.

Высокая вакуумная плотность BeO-керамики позволяет ее использование в вакуумных приборах и газовых лазерах для полых диэлектрических волноводов в волноводных

30 газовых лазерах среднего ИК-диапазона (на CO₂), в ионных лазерах на Ar, Kr в качестве диэлектрических трубок-резонаторов.

В большинстве случаев для применения керамики BeO в различных приборах и электронных устройствах требуется получение поверхности и объема керамики, очищенной от примесей углерода.

35 Концентрация примесей углерода, располагающихся на внешней поверхности BeO-керамики и изделий из нее, на уровне нескольких монослоев может значительно отличаться от содержания примесей в объеме материала. Примеси углерода на поверхности и в объеме керамики могут оказывать значительное влияние на ее каталитические, оптические, электрические, адсорбционные и эмиссионные свойства.

40 Керамика BeO обладает высокой радиационной стойкостью и может применяться в качестве высоковольтного изолятора в камерах МАГО.

Одним из этапов исследований и разработок в этом направлении является магнитогазодинамический метод (МАГО/МТФ) получения и удержания

45 высокотемпературной дейтерий-третиевой (ДТ) плазмы в небольшой по размерам камере. [2, 3]. (2. Исследование возможности получения термоядерной замагниченной плазмы в системе с магнитным обжатием - МАГО) Буйко А.М., Волков Г.И., Гаранин С.Ф. и др. // Третьи Забабахинские чтения. Январь 1992. Кыштым. Россия. 3. Target plasma formation for Magnetic Compression/Magnetized Target Fusion (MAGO/MTF) / Lidemuth I.R., Reinovsky R.E, Chrien R.E. // Phys. Rev. Lett. 1995. V.75. №10. P.1953).

50 Характерные времена термоядерного синтеза единицы и десятки микросекунд.

Магнитогазодинамический синтез основан на двух основных положениях. Первое - использование сверхсильных магнитных полей для предварительного разогрева ДТ-плазмы (до температуры в сотни электрон-вольт), обеспечения необходимой

термоизоляции горючего и удержания заряженных ядерных продуктов реакции в объеме камеры. Второе - использование последующего сжатия объема ДТ-плазмы с преварительно нагретым газом. Для осуществления второго этапа работ необходимо иметь горячую плазму, которая живет по крайней мере дольше, чем время, необходимое на ее дожатию. Одним из серьезных факторов, который может повлиять на время жизни и достигаемую плазмой температуру при ее дожатии, является появление в ДТ-плазме различных примесей веществ, которые могут появляться от высоковольтного керамического изолятора на входе в камеру МАГО и от ее стенок. По имеющимся в настоящее время расчетно-теоретическим и экспериментальным данным опасность остывания замагниченной высокотемпературной плазмы в камере МАГО за более короткие времена, чем время на ее дожатие, связана только с возможностью появления примесей в ДТ-плазме.

Одним из основных механизмов попадания примесей в ДТ-плазму в камере МАГО является поверхностный пробой исходного керамического изолятора, через который в камеру подается рабочий сильноточный импульс высокого напряжения (до $10^7 \div 10^8$ В), и его испарение.

По имеющейся приближенной теории плотность испарившейся изоляторной плазмы, а также наличие таких примесей, как углерод (эффективно рассеивающий нейтроны, появляющиеся в результате термоядерной реакции) в развитом ее режиме может быть много больше плотности ДТ-плазмы, а перемешивание плазмы с парами примесей углерода и изолятора может приводить к очень коротким временам остывания плазмы и к сокращению времени ее жизни до 3 мкс [4]. (4. Гаранин С.Ф., Павловский В.С., Якубов В.Б. Стационарный разряд при выходе магнитного потока через поверхность изолятора // ПМТФ. 1984. №2. С.9-15).

Наиболее реальным шагом в этом направлении является использование в практике экспериментов класса МАГО рабочих изоляторов из оксида бериллия вместо ранее применяемых алюмооксидных изоляторов. Однако в объеме изоляторов из ВеО и особенно на их поверхности содержится некоторое количество примеси углерода, наличие которого в процессе генерации высокотемпературной долгоживущей плазмы может привести к негативным результатам, так как в этом случае в первую очередь начинается интенсивное испарение примеси углерода с поверхности и объема изоляторов, в результате чего могут значительно изменяться физико-химические свойства ДТ-плазмы.

В процессе спекания изделий из керамики ВеО в форвакууме при температурах 1950-1970°C в печах с углеродными нагревателями или в углеродной засыпке (для уменьшения роста зерна при спекании керамики при высоких температурах) происходит науглероживание керамических изделий. При этом углерод внедряется в поверхностную область изделия и образует углеродные пленки. Углерод также проникает и в объем изделий. Примеси изменяют физико-химические и электрические свойства поверхности изделий, препятствуют металлизации, получению вакуумно-плотных спаев металла с керамикой, снижают электросопротивление, изменяют параметры водородной плазмы, что существенно снижает надежность изделий из керамики ВеО и в результате ограничивает ее применение в электронной и атомной технике в качестве высоковольтных изоляторов в камере МАГО. Как показали проведенные исследования, под действием различных факторов углерод из приповерхностной зоны может диффундировать на поверхность изделий, снижая их поверхностное электросопротивление, электрическую (пробивную) прочность и надежность.

Известен способ очистки поверхности полупроводников от примесей углерода, основанный на обработке поверхности высокочастотной водородной плазмой [5]. (5. Chang W. Tu. R.P.H., Shlier A.R. Summary Abstract: Surface-etching kinetics of hydrogen plasma on III-V compound semiconductors // J.Vac.Sci.Technol. 1983. A 1(2). P.637-638).

Применение способа [5] ограничивается тем, что он не способен очистить объем керамических изделий.

Известен также способ очистки поверхности керамических изделий от примеси углерода,

основанный на бомбардировке их в вакууме тяжелыми положительно заряженными ионами инертного газа, например: Ar^+ и др. [6]. (6. Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука. 1981. 216 с.)

5 Недостатком указанного способа [6] являются разрушение поверхности изделий, приводящее к ее аморфизации, распылению керамического материала, созданию на ней дефектов, внедрению ионов инертных газов в поверхностный слой образцов и сравнительно большое время, необходимое для очистки объема изделия.

10 Наиболее близким по технической сущности является способ очистки керамических изделий из BeO , основанный на бомбардировке поверхности образцов положительно заряженными ионами инертного газа (например, бомбардировкой ионами Ar^+), который и выбран в качестве прототипа [6].

15 Задача предлагаемого технического решения заключается в очистке поверхности и объема изделий из керамики BeO , применяемых в электронной, лазерной и ядерной технике от примесей углерода с минимальным физическим воздействием на них, при котором практически не происходит разрушение поверхности изделий.

20 Поставленная задача решается тем, что после предварительной бомбардировки поверхности изделий положительно заряженными ионами инертного газа при щадящих режимах (не приводящих к значительному разрушению поверхности, например: $U=0,5\div 2,0$ кВ, $I=5,0\div 10,0$ мкА, $\tau=10\text{-}20$ мин) их нагревают в вакууме $10^{-7}\div 10^{-9}$ Па до температуры $450\text{-}500^\circ\text{C}$, далее выдерживают в течение $15\text{-}20$ мин, а затем обрабатывают высокочастотной водородной плазмой.

25 Суть способа очистки поверхности керамического изделия из BeO -керамики заключается в следующем. Известно, что в соединениях типа A^2B^6 , к которым относится и оксид бериллия, наблюдается радиационно-стимулированная диффузия атомов [7]. (7. Канеев М.А. Экспериментальное определение коэффициента радиационно-стимулированной диффузии в CdS // ФТТ.1968. Т.10. №3. С.922-923).

30 С привлечением рентгеноэлектронной спектроскопии по площади пика электронного уровня $\text{C}1s$ (в вакууме $10^{-7}\div 10^{-9}$ Па) обнаружена активная диффузия углерода из объема на облучаемую поверхность образцов керамики BeO после ее бомбардировки положительно заряженными ионами инертного газа (например, ионами Ar^+ и Kr^+ при следующих режимах: $U=0,5\div 2,0$ кВ, $I=5,0\div 40,0$ мкА, $\tau=10\text{-}20$ мин). При этом с поверхности вначале исчезает значительная часть углеродных загрязнений в результате ее химического травления. На

35 фиг.1, кр.1-3 приведены кинетические кривые диффузии углерода (изменения концентрации углерода $C_{\text{отн.ед.}}$) из объема на поверхность керамики из BeO , определенные по площади пика электронного уровня $\text{C}1s$, после бомбардировки ее ионами инертного газа. Как установлено в процессе экспериментов, тип инертного газа (ионы Ar^+ , Kr^+ и др.) слабо влиял на характер процесса.

40 Положительно заряженные ионы инертного газа отдают свой заряд облучаемой поверхности керамического образца. После прекращения бомбардировки под влиянием электростатического поля при 300°C в течение длительного времени (до 60 мин и более) наблюдается диффузия углерода из объема керамического изделия на его поверхность (фиг.1, кр.1). Экспериментами установлено, что скорость диффузии углерода сильно

45 зависит от температуры керамических образцов, поэтому после бомбардировки (в камере подготовки спектрометра) поверхности ионами инертного газа образцы переносили в камеру анализатора спектрометра и производили их нагревание до температуры $450\text{-}500^\circ\text{C}$ в условиях вакуума $10^{-7}\text{-}10^{-9}$ Па и выдержку в течение $15\text{-}20$ минут (фиг.1, кр.2). В процессе выдержки нагретого изделия в вакууме наблюдается интенсивная

50 радиационно-стимулированная диффузия примеси углерода из объема на заряженную положительным потенциалом поверхность керамического изделия. Как следует из фиг.1, кр.2, значительная скорость диффузии наблюдается в течение первых $20\text{-}25$ мин, далее она значительно уменьшалась.

По окончании выдержки примесь углерода удаляли путем обработки поверхности

высокочастотной водородной плазмой (со следующими режимами: давление плазмы не более 10^{-5} Па, ток разряда не более 10,0 мкА, энергия атомов водорода 5-8,0 эВ) [5].

Как следует из фиг.1, кр.3, после проведенных операций дальнейшая бомбардировка керамики BeO положительно заряженными ионами инертного газа (в течение 20-30 мин) уже не сопровождается большой скоростью диффузии углерода на ее поверхность.

Многократное повторение описанных действий позволяет достичь высокой степени очистки поверхности и объема изделий из керамики BeO от примеси углерода.

Использование предложенного (радиационно-стимулированного) способа очистки поверхности и объема изделий из керамики BeO от углеродных примесей позволяет:

1. Создать надежную технологию очистки поверхности и объема изделий без значительного разрушения структуры их поверхности.

2. Сократить время очистки объема изделий от примеси углерода (после бомбардировки положительно заряженными ионами инертного газа, за счет значительного увеличения скорости диффузии углерода при нагревании изделий до 450-500°C в условиях вакуума

10^{-7} - 10^{-9} Па), а также уменьшить время облучения ионами, а следовательно, и загрязнение, разрушение и распыление материала керамики BeO.

3. Сохранить механическую прочность, электросопротивление и вакуумную плотность керамических изделий.

Формула изобретения

Способ очистки изделий из керамики BeO от примеси углерода, заключающийся в бомбардировке поверхности положительно заряженными ионами инертного газа, отличающийся тем, что бомбардировку положительно заряженными ионами инертного газа проводят при напряжениях $U=0,5\div 2,0$ кВ, токе $I=5,0\div 40,0$ мкА, времени $\tau=5\div 20$ мин, после этой обработки изделие нагревают в вакууме $10^{-7}\div 10^{-9}$ Па до температуры 450°C-500°C, выдерживают в течение 15-20 мин и затем обрабатывают поверхность высокочастотной водородной плазмой при давлении плазмы не более 10^{-5} Па, токе разряда не более $I=10,0$ мкА, энергии атомов водорода 5,0-8,0 эВ.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**(21), (22) Заявка: **2004117399/09, 07.06.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.06.2004(45) Опубликовано: **10.08.2005**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: МИНАЧЕВ Х.М. И ДР. Фотозлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981, с.216. RU 2155729 C1, 10.09.2000. RU 2041576 C1, 09.08.1995. DE 2821303, 23.11.1978. US 4670325 A, 02.06.1987. US 4683652 A, 04.08.1987.

Адрес для переписки:
**620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, ГОУ
УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной
собственности**

(72) Автор(ы):

**Кийко В.С. (RU),
Макурин Ю.Н. (RU),
Корчагин В.П. (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Уральский государственный технический
университет - УПИ" (RU)**(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ ОТ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА**Опубликовано на CD-ROM: **MIMOSA RBI 2005/22D** **RBI200522D****ММ4А - Досрочное прекращение действия патента СССР или патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**(21) Регистрационный номер заявки: **2004117399**Дата прекращения действия патента: **08.06.2006**Извещение опубликовано: **27.01.2008** **БИ: 03/2008**