

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВАКУУМНЫХ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЭКСИЛАМП (ОБЗОР)

© 2012 г. Э. А. Соснин, доктор физ.-мат. наук

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томский государственный университет, Томск

E-mail: badik@loi.hcei.tsc.ru

Представлены результаты применения вакуумных ультрафиолетовых эксиламп на возбужденных димерах инертных газов Xe_2^* (172 нм), Kr_2^* (146 нм), Ar_2^* (126 нм) в научных исследованиях и промышленной практике, а именно, в светотехнике, аналитическом приборостроении, создании новых оптических материалов, фотохимии, модифицировании свойств поверхности.

Ключевые слова: вакуумное ультрафиолетовое излучение, эксимер, эксилампа.

Коды OCIS: 260.7210, 230.6080, 240.6670, 350.3850, 350.5130, 160.4670, 310.0310

Поступила в редакцию 23.03.2012

Введение

Эксилампы являются подклассом разрядных ламп, излучающих за счет распада эксимерных молекул – эксимеров, (от англ. *excited dimer (excimer)* – возбужденный димер, если речь идет о молекуле, состоящей из одинаковых атомов, например, Kr_2^*), или эксиплексных молекул, эксиплексов, (от англ. *excited complex (exciplex)* – возбужденный комплекс, если речь идет о гетероядерной молекуле, например, KrBr^*). В зависимости от типа рабочих молекул эксилампы создают узкополосное излучение в ультрафиолетовой (УФ) или вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра. Обобщенное название для этого класса оптических приборов было введено в работе [1]. В одной из первых публикаций об эксилампах было прямо сказано: “Потенциал применения (эксиламп. – Прим. авт.) состоит в изучении фотохимических и фотобиологических реакций, селективных к длинам волн излучения, изучении стабильности лекарственных и косметических препаратов, красителей, моющих средств и пищевых добавок в растворах, а также для осуществления фотохимических процессов в промышленности” [2].

Что делает эксилампы такими привлекательными? Это их физические и технические характеристики: узкополосный спектр излучения от 2 до 15 нм для эксиплексных молекул

и до 30 нм для эксимеров инертных газов (за исключением многополосных эксиламп); высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные и/или простые источники излучения других типов (исключая эксилампы на дигалогенидах, например, I_2 -эксилампы); отсутствие ртути в составе газовой смеси (исключая эксилампы на галогенидах ртути HgX^*), что соответствует современным экологическим стандартам; широкие возможности в конструктивном исполнении (геометрия разряда определяет давление газов: в эксилампах тлеющего разряда оно не превышает десятка Торр, а в барьерном разряде может превышать 1 атм); легкость включения с быстрым выходом на максимум мощности после зажигания; достигнутые полезные сроки службы $t_r^{15-20} \approx 1000-8000$ ч для хлорсодержащих эксиламп и $t_r^5 > 10000$ ч – для заполненных инертным газом (см. подробнее в работе [3]).

В данном обзоре рассматриваются применения ВУФ эксиламп на возбужденных димерах инертных газов Xe_2^* (172 нм), Kr_2^* (146 нм), Ar_2^* (126 нм) в научных исследованиях и промышленной практике, не останавливаясь на физике формирования эксимерной люминесценции, которая широко представлена в научной литературе (см., например [4–6]). Цель обзора – дать систематическое представление о современном применении ВУФ эксиламп.

Светотехника

ВУФ эксилампы являются перспективным кандидатом на замену флуоресцентным ртутным лампам. Так, фирмой “OSRAM GmbH” (Германия) разработаны флуоресцентные эксилампы двух типов. В обоих случаях оболочка колб изнутри покрыта фосфором, обеспечивающим конверсию ВУФ излучения молекул Xe_2^* в белый или желто-зеленый свет. Такое излучение используется в сортировочном оборудовании, копировальных аппаратах, студийном освещении.

Серия облучателей LINEX® представляет собой цилиндрические эксилампы барьерного разряда. Длина ламп подобрана таким образом, чтобы соответствовать офисным форматам А3, А4, что позволяет использовать их в копировальных аппаратах вместо ртутных флуоресцентных ламп. Например, модель LINEX А3-10W40 имеет длину 375 мм, диаметр 10 мм, апертуру 75°, обеспечивая освещенность 80 000 лк на расстоянии 8 мм и цветовую температуру 5400 К [7].

Серия облучателей PLANON® представляет собой плоские прямоугольные и тонкие (от 8,5 до 10 мм) эксилампы барьерного разряда, оболочка которых покрыта изнутри фосфором, обеспечивающим конверсию ВУФ излучения молекул Xe_2^* в белый свет. Как и облучатели LINEX они представляют собой готовые облучающие системы и используются, например, для освещения офисов и в кинематографии. Масса одной такой панели составляет от 400 г до 1,7 кг, а размеры светоизлучающей части варьируются от 231×174 мм до 353×332 мм соответственно. Маркировка панелей привязана к размеру ее диагонали. Яркость такого источника света зависит от габаритов панели и может достигать 8800 кд/м².

Благодаря тому, что оболочка колбы изолирована от разрушающего действия ВУФ излучения, полезный срок службы облучателя t_r^{50} может достигать 100 000 ч [8]. Еще одним преимуществом таких источников света по сравнению с ртутными люминесцентными лампами с горячим или холодным катодом является возможность работы в широком диапазоне температур окружающей среды (от -25 до +70 °С) без существенного снижения интенсивности излучения. Излучатели этой серии позиционируются как источники света для подсветки жидкокристаллических дисплеев, рекламных постеров и освещения помещений.

ВУФ эксилампы в химическом анализе

Ультрафиолетовое облучение нашло применение для решения разнообразных задач химического анализа [9]. Рассмотрим примеры использования ВУФ излучения для мониторинга загрязнителей воздуха, в микроэлектронике и при анализе следов элементов в биологических объектах и пищевых продуктах.

Известно, что однофотонная ионизация ВУФ излучением позволяет эффективно ионизовать целый ряд органических загрязнителей. Для ее проведения можно использовать ВУФ лазер, но лазерные системы мониторинга являются сложными и дорогостоящими. Замена лазеров на дейтериевые лампы возможна, но плотность мощности их излучения сравнительно невелика, что не отвечает задаче оперативного мониторинга следовых загрязнителей.

Авторами [10] была разработана компактная ВУФ эксилампа с возбуждением от электронной пушки с энергией пучка 13 кэВ. Газовый объем отделен от электронной пушки 300-нм фольгой из нитрида кремния (SiN_x). Отмечается, что такая эксилампа является идеальной альтернативой лазерным источникам излучения для масс-спектрометрии, основанной на однофотонной ионизации [11]. Рабочими средами служат инертные газы Ar (126 нм), Kr (147 нм) и смеси Ne/H₂ (121,57 нм).

Предложенная лампа была использована для анализа содержания токсичных органических примесей в выхлопных газах. Для этого содержащиеся в поступающем в систему газе загрязнители ионизируются излучением Ar₂-эксилампы и поступают в масс-спектрометр. За счет этого, например, более легкий ион бензола достигает детектора ионов быстрее, чем ионы толуола и, соответственно, при развертке по времени сигнала с детектора ионов могут быть получены два отдельных сигнала, интенсивность которых пропорциональна концентрации определяемых компонентов. Созданная система компактна, имеет стабильный выход сигнала, поэтому было предложено ее использование для мониторинга содержания хлорбензола [11]. Другие возможные применения, отмечаемые авторами, это производство химических веществ, пищевая промышленность и научные исследования.

В микроэлектронике даже следовые концентрации примесей критически влияют на их функциональность. Мониторинг органических загрязнителей на кремниевых подложках –

сложная задача. Нередко применяемая здесь спектроскопия с термическим разложением является сложной и чувствительной процедурой, так как при повышенных температурах нарушает свойства анализируемых подложек. Поэтому в работе [12] для разложения органических загрязнителей вместо термического воздействия было предложено использовать ВУФ излучение Ar_2 -, Kr_2 - и Xe_2 -эксиламп. В качестве тестовых загрязнителей были исследованы углеводороды, содержащие пять атомов углерода (*n*-пентан, 1-пентан, циклопентан, циклопентен). Загрязнитель на поверхности полупроводника подвергался облучению эксилампой в газовой среде при давлении 12 Па, в результате этого происходила его декомпозиция и десорбция, а испарившиеся продукты фотолиза подавались на вход масс-спектрометра. В условиях экспериментов было показано, что подложка не подвергается термическому нагреву, и вся энергия излучения тратится на декомпозицию загрязнителя. Каждому типу загрязнителя соответствовала своя скорость декомпозиции и свой масс-спектр. Например, имеющие одинаковую молекулярную массу 1-пентен и циклопентан разлагались излучением Xe_2 -эксилампы с существенно разными скоростями. И хотя полученные на масс-спектрометре сигналы включали составляющую от продуктов вторичной фотохимической реакции в газовой фазе, авторы сделали вывод, что предложенный способ перспективен для выделения при обнаружении загрязнителей, имеющих сходные значения молекулярной массы, различных структур.

Признанным методом анализа следовых элементов в пробах органических материалов (например, в образцах пищевых продуктов) является электрохимический анализ. Его проводят поэтапно. Процедура включает разложение органической матрицы, перевод определяемого химического элемента в электрохимически активную форму с целью его дальнейшего определения электрохимическими методами, удаление окислителей и мешающих веществ из раствора. Каждый из перечисленных этапов может сопровождаться УФ облучением, для чего используются как традиционные источники излучения, так и УФ эксилампы [13]. А.М. Браун с коллегами впервые предложил использовать для этой цели излучение эксимеров [14]. Здесь для количественного анализа концентрации тяжелых металлов в гуминовых матрицах использовалась Xe_2 -эксилампа.

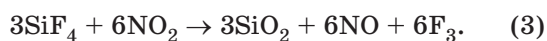
Но продолжения работа не получила. Тем не менее, возможно новое обращение к этой теме, о чем свидетельствует появление работы [15]. В ней Xe_2 -эксилампа использована при тестировании нового комбинированного электрохимического метода анализа на примере определения ионов $Hg(II)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ в пробах природной воды.

Производство оптических материалов

Пленки с низким коэффициентом преломления, таким как у пленок из MgF_2 и TiO_2 , широко используются в качестве просветляющих покрытий для оптических волокон. Пленка из SiO_2 с добавками атомов фтора или бора используется в качестве просветляющегося покрытия для кварцевых стекол. М. Мурахара с коллегами разработал новый метод ламинирования кварца с помощью Xe_2 -эксилампы [16]. Для этого в камеру с кремниевой подложкой для напыления напускается смесь фторида азота и трифторида азота, которые почти целиком поглощают излучение на длине волны $\lambda = 172$ нм



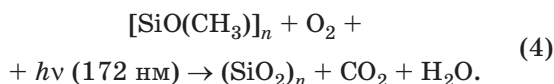
а далее происходит травление подложки и осаждение на ней диоксида кремния



20-минутное облучение позволило получить покрытие толщиной 60 нм. При комбинированном облучении эксилампой и KrF -лазером получено покрытие толщиной 170 нм. Показатель преломления полученной пленки составлял 1,36, отжиг при 200 °С в течение часа увеличивал это значение до 1,42.

В другой работе излучение Xe_2 -эксилампы было использовано для изготовления так называемых зеркал с сотовой структурой (в англ. научной литературе – *honeycomb mirror*). Обычные оптические зеркала, выполненные из плавленного кварца, при увеличении диаметра увеличивают свою массу, что не всегда приемлемо на практике. Для уменьшения массы зеркал используют плоскую подложку из кварца, на которую наклеивают другую пластинку с вырезами, образующими сотовую структуру. Используемые в качестве клея органические вещества при температурах ≥ 100 °С выделяют газ и загрязняют зеркала. Разработан новый

метод получения прочных склеивающих слоев, основанный на фотохимической декомпозиции кремнийорганического масла $[\text{SiO}(\text{CH}_3)]_n$ излучением Хе₂-эксилампы [16, 17]. Метод основан на том, что для разрушения С–Н-, Si–С- и О–Si-связей требуются, соответственно, 81, 105 и 191 ккал/моль, а максимум излучения Хе₂-эксилампы приходится на 165 ккал/моль. Это делает возможной реакцию образования кварцевого материала

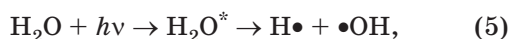


Измерения оптической прозрачности модифицируемого таким образом кремнийорганического масла показали, что на $\lambda = 200$ нм масло имеет пропускание порядка 30%. 30-минутная и 60-минутная экспозиции трансформируют его в кварц, имеющий пропускание 80 и 92%, соответственно. Новый вид соединений продемонстрировал высокий предел прочности на разрыв – 180 кг/см² и обеспечивает теплостойкость при температурах до 800 °С. Таким способом можно склеивать различные оптические элементы из плавленного кварца между собой.

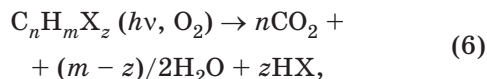
Различные эксперименты показали, что пленки, полученные этим методом, являются оптически прозрачными, твердыми, устойчивыми к факторам окружающей среды и могут широко использоваться в оптическом приборостроении. Например, многослойное зеркало YAG:Nd⁺-лазера ($\lambda = 1,06$ мкм, 5 Гц, 1 Дж/см²) для подводной сварки разрушается в течение 10 мин. А 560-нм покрытие, выполненное вышеописанным методом, не разрушалось даже после 5 ч работы [18].

ВУФ фотолиз органических соединений

ВУФ фотолиз растворов органических веществ (РОВ) является перспективным процессом для решения целого спектра научных и промышленных задач. От прямого фотолиза, в котором излучение действует непосредственно на вещество-мишень, которое требуется разложить, он отличается тем, что на первом этапе осуществляется ВУФ гомолиз воды [19]



а на втором этапе вещество-мишень (загрязнитель) реагирует с образовавшимися радикалами и происходит его разложение



где X – гетероатомные органические молекулы, которые трансформируются в соответствующие минеральные кислоты HX (HNO₂, H₂SO₄, HCl, HNO₃ и др.).

Поскольку концентрация растворенных в воде веществ сравнительно невелика, а ВУФ излучение почти целиком поглощается водой (т. е. в типичных условиях воды в миллион раз больше, чем растворенного в ней вещества), то энергия ВУФ излучения тратится главным образом на гомолиз (5).

К настоящему времени показано, что ВУФ фотолиз позволяет разлагать различные органические загрязнители, в том числе и такие, для разрушения которых прямой фотолиз непригоден. Подробные данные о ВУФ фотолизе воды и РОВ собраны в работах [20, 21].

Известно, что глубина проникновения ВУФ излучения в воду невелика и составляет микрометры. Поэтому в 1997 г. отмечалось, что данная методика имеет коммерческие перспективы только для доочистки воды. Но в 1999 г. был предложен вариант ВУФ фотолиза в условиях измененного агрегатного состояния воды, а именно, в работе [22] воду с загрязнителем предварительно превращали в пар, а затем облучали Хе₂-эксилампой. Это существенно увеличивало реакционный объем и ускоряло процесс фотолиза фенола. Процесс был назван “фотореактивной дистилляцией”.

Другой подход к увеличению производительности фотохимического реактора на основе Хе₂-эксилампы состоит в усилении перемешивания раствора в реакционной зоне, например, барботажем раствора воздухом или кислородом [23, 24].

Еще один путь применения ВУФ фотолиза состоит в облучении таких систем, в которых содержание воды невелико, но положительное или отрицательное влияние этого небольшого количества весьма существенно. Такой системой, например, является природный газ, добываемый из скважин и содержащий небольшой процент воды, которую необходимо удалять по технологическим причинам. В работе [25] было впервые предложено принципиальное решение этой проблемы, основанное на ВУФ фотолизе воды с последующим связыванием ОН-радикалов с субстратом (компоненты газовой смеси), и проведена его экспериментальная проверка. Оказалось, что воздействие

ВУФ излучения на газ газоконденсатных месторождений приводит к увеличению содержания в газе тяжелых компонентов за счет направленных фотохимических процессов димеризации пропана и бутанов. Из-за наличия в газе паров воды, согласно расчетам, основными процессами, которые приводят к уменьшению содержания воды в природном газе, являются реакции фотодиссоциации H_2O с последующим окислением соединений C_3-C_6 . Основными продуктами окисления алканов являются спирты и альдегиды. В расчетах и экспериментах степень конверсии паров воды в спирты и альдегиды составляла примерно 40%.

Найденные факты инициировали разработку мощных реакторов на основе He_2 -эксиламп [26]. Для этого в лаборатории оптических излучений ИСЭ СО РАН (Томск) были специально разработаны He_2 -эксилампы, способные выдерживать внешнее давление до 60 атм. Длина ламп могла варьироваться от 25 до 80 см, а плотность мощности излучения от 19 до 25 мВт/см². В 2006–2007 гг. фотореакторы были испытаны как в пилотном режиме, так и непосредственно на территории Мыльджинского газоконденсатного месторождения [27].

Другим возможным применением ВУФ фотолиза является исследование и разработка фотореакторов для бактерицидной обработки воды. Впервые бактерицидное действие излучения He_2 -эксилампы было продемонстрировано в 1996 г. [28]. Эта же эксилампа может использоваться для бактерицидной обработки воздуха, если учесть, что ВУФ излучение молекул He_2^* полностью поглощается воздухом с интенсивным образованием озона. Также возможна комбинированная обработка воды как озоном, так и излучением от ВУФ лампы [29]. На рис. 1 показан вариант комбинированной схемы об-

лучения. При этом через внутреннюю полость коаксиальной эксилампы барьерного разряда пропускается облучаемый раствор, а образующимся в воздухе вокруг эксилампы озоном дополнительно барботируется обрабатываемая жидкость.

Заканчивая этот раздел, отметим, что исследования ВУФ фотолиза РОВ интенсивно продолжаются.

Изменение свойств поверхности

Действие фотонов на поверхность твердого тела меняет ее физические, химические и структурные свойства. Все это часто обозначают одним термином – модификация поверхности. Точный контроль за изменениями поверхности может быть достигнут, если использовать монохроматическое или узкополосное некогерентное излучение для селективного возбуждения и фотодиссоциации молекул, находящихся в газовой фазе и в тонких слоях, образующихся на поверхности. Чтобы обеспечить модификацию поверхности материала необходимо, чтобы фотоны от источника излучения имели значительную энергию. В большинстве случаев для однофотонных процессов эта энергия составляет от 3 до 10 эВ (УФ и ВУФ диапазоны спектра). Возможности использования для тех же целей некогерентных источников излучения до недавних пор определялись, главным образом, свойствами мощных ртутных ламп среднего давления. Относительно низкие интенсивности излучения в коротковолновой области спектра можно получать с помощью дейтериевой лампы, излучающей атомарную линию на 122 нм или континуальное излучение с максимумом на 160 нм. Еще более низкие потоки излучения могут быть получены на резонансных линиях аргона (107 нм), криптона (124 нм) и ксенона (147 нм), возбуждаемых в разряде низкого давления.

В этом же ряду источников излучения, свойства которых оказываются перспективными для организации фотопроцессов на поверхности или границе поверхность–газовая фаза, находятся и ВУФ эксилампы. Литература по этому вопросу весьма обширна, поэтому рассмотрим лишь несколько характерных примеров.

Очистка и травление поверхности

В производстве дисплеев для сотовых телефонов, экранов телевизоров и мониторов, из-

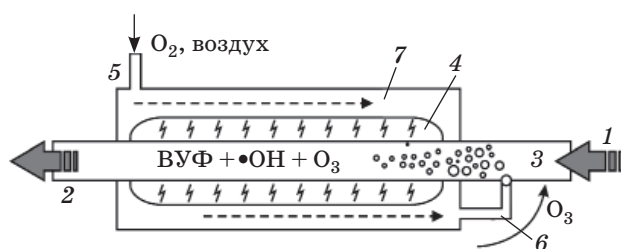


Рис. 1. Схема комбинированной установки для дезинфекции воды. 1, 2 – подача и отток обрабатываемой среды, 3 – ВУФ эксилампа, 4 – камера для обработки, 5 – подача воздуха или кислорода, 6 – напуск озона или озонозодной смеси, 7 – камера для конверсии кислорода в озон.

готовлении компакт-дисков и шаблонов для ВУФ фотолитографии и ВУФ обработки подложек в микроэлектронике облучение эксилампами становится стандартным процессом. Основной задачей при этом является улучшение адгезивных свойств материала перед нанесением/напылением на него слоя и/или удаление с поверхности остаточных органических загрязнителей. Поскольку энергии фотонов на $\lambda = 172$ нм достаточно, чтобы разрушить молекулярные связи различных типов, процесс очистки проводят, используя линейки цилиндрических Хе₂-эксиламп.

Таким образом, например, работает установка для вытравливания In₂O₃SnO₂ с поверхности некачественной тонкой оптической пленки тетрафталана полиэтилена (РЕТ), применяемой для изготовления сенсорных панелей [30]. ВУФ излучение разрушает (охрупчивает) дефекты, позволяя быстро удалять слой In₂O₃SnO₂ толщиной до 20 нм, а полученная “пыль” далее собирается электрохимическим коллектором.

Для усиления процесс фотоочистки может осуществляться в смеси Ar/O₂ при пониженных давлениях. Аргон является буферным газом, прозрачным для ВУФ излучения, в то время как кислород и органические загрязнители на поверхности обладают сильным поглощением. Очистка поверхности происходит за счет совместного действия ВУФ излучения и высокорепреактивных химических частиц (O₃, O(³P), O(¹D) и •ОН). В результате органические вещества подвергаются полному разложению с образованием H₂, H₂O, СО и СО₂ и выносятся с поверхности продувкой буферным газом.

Травлению ВУФ излучением подвергаются материалы на основе кремния, оксидов металлов и синтетических материалов. Для этого традиционно использовались эксимерные лазеры. В этом случае плотности мощности лазерного излучения и потоки составляют 1–10 мВт/см² и 10–100 мДж/см² соответственно. Пороговое значение потока энергии, при котором начинается абляция, определяется материалом и характеристиками излучения (длиной волны и длительностью импульса излучения). Долгое время считалось, что на допороговом уровне энергии фотонов недостаточно, чтобы происходила абляция. Но в 1991 г. было показано, что вынос материала подложки под воздействием излучения в случае обработки полимеров имеет скорость достаточную, чтобы называть этот процесс фототравлением [31].

Здесь использовалась Хе₂-эксилампа, а травлению подвергались слои полиметилакрилата (РММА) и полиамида (РІ). Эксперименты проводились при комнатной температуре и давлении среды 60 мкБар. Плотность мощности падающего излучения на поверхности полимера лежала в диапазоне от 10 до 100 мВт/см², что позволяло удалять материал со скоростью 1 нм/с. Исследование фототравления РЕТ, проведенное позже, показало скорость удаления материала около 1 мкм/мин.

Следует отметить, что при фототравлении меняются не только механические, но и химические, и оптические свойства полимерных пленок, что находит свое применение, например, в биотехнологии при работе с пленочными биоматериалами [32, 33].

Фотостимулированное низкотемпературное окисление

Одним из распространенных методов в микроэлектронной промышленности является процесс термического окисления (отжига) кремния подложек интегральных схем, который проводился при температуре 1000 °С. Использование эксиламп позволяет снизить температуру отжига, а сам процесс интенсифицировать. Термическое окисление Si при температуре 450 °С даже после 5 ч не дает необходимых результатов, а с использованием Хе₂-эксилампы оксидные пленки удается получить существенно быстрее и при температуре 250 °С [34].

Использование коротковолновой Ar₂-эксилампы позволило бы ускорить этот процесс, но традиционные конструктивные решения, применяемые для эксиламп здесь не подошли: излучение молекул Ar₂^{*} ($\lambda \approx 126$ нм) сильно поглощается как газами, так и на окнах устройства. Поэтому в 1992 г. У. Когельшатцем была предложена так называемая “безоконная” эксилампа, конструкция которой показана на рис. 2, в которой барьерный разряд зажигается в атмосфере инертного газа и вопрос о прозрачности оболочки снят [35]. Эта лампа, например, была успешно использована для окисления Si [36]. Достигнутая скорость окисления составила 8 нм/мин.

При окислении SiGe и Ge Хе₂-эксилампой при температурах ниже 400 °С была получена скорость окисления 0,1 нм/мин, что существенно выше скорости термического метода (см., например [37]).

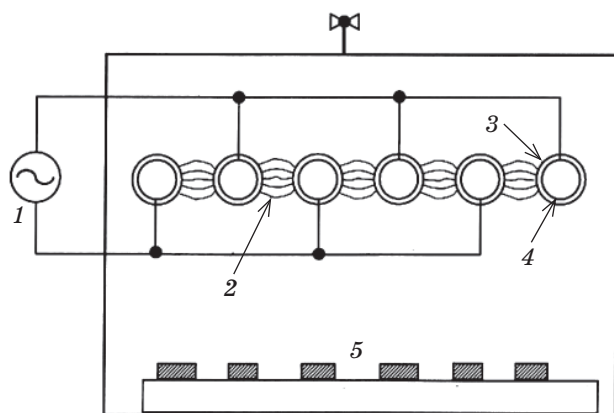


Рис. 2. Безоконная лампа для травления подложек. 1 – источник питания, 2 – барьерный разряд, 3 – диэлектрический барьер, 4 – металлический электрод, 5 – облучаемый субстрат [35].

Изменение гидрофильности

Взаимодействие между молекулами жидкости и твердого тела приводит к образованию поверхности раздела фаз. Одним из параметров оценки гидрофильности является угол смачивания, образуемый поверхностью жидкости и плоскостью, касательной к поверхности тела, на котором находится жидкость. Соответственно, чем меньше угол, тем больше гидрофильность поверхности.

Используемые в промышленности полимеры не всегда обладают хорошей смачиваемостью, что затрудняет их технологическую обработку. Освещение полимеров (PI, PMMA, фоторезисты для фотолитографии, PET, полиэтилен, тефлон) ВУФ излучением Хе₂-эксилампы приводит к фотодиссоциации молекулярного кислорода и увеличению количества функциональных ОН-связей на поверхности. Благодаря этому даже такой гидрофобный материал, как тефлон, существенно увеличивает свою гидрофильность.

Аналогичный эффект обнаружен при облучении на воздухе шелка Хе₂-эксилампой [38]. Механизм явления имеет фотохимическую природу: ВУФ излучение образует из воздуха озон и возбужденный кислород O(D). Последний реагирует с тканью и образует полярные группы –ОН и –С=О. Кроме того, электронная микроскопия показала увеличение размера нанопор ткани. Это ведет к увеличению гидрофильности поверхности, хотя масса, упорядоченность структуры и прочность материала меняются незначительно. С помощью этого эффекта можно ускорить процесс окрашивания текстильных материалов с первоначально высокой гидрофильностью

(прежде всего – шерстяных) и проводить его при меньших температурах.

С другой стороны, после ВУФ активации поверхности, появляется возможность “прививать” волокнам ткани различные вещества, обладающие гидрофобными свойствами. Исследования в этом направлении еще впереди.

Осаждение металлических пленок

Процесс нанесения тонких металлических пленок востребован в электронике, в технологиях изготовления дисплеев, элементов телекоммуникационного оборудования, сенсорных пластин и в оптической промышленности.

Использование эксиламп барьерного разряда в этих целях, как показала практика, является экономичным и снимает ряд проблем, присущих технике термического осаждения. Процесс нанесения металлической пленки состоит из трех стадий: облучения, очистки облученной поверхности и собственно осаждения (рис. 3). Впервые процесс ВУФ осаждения был

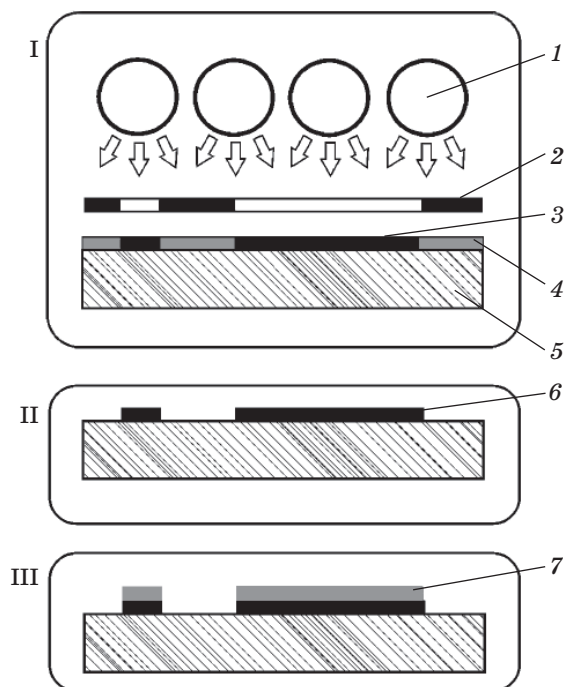


Рис. 3. Схема процесса фотоосаждения металлических пленок. 1 – эксилампа, 2 – маска, шаблон, 3 – облучаемая пленка из ацетата палладия, 4 – часть пленки ацетата палладия, не подверженная металлизации и легко удаляемая, 5 – подложка, 6 – структура из активированного палладия, 7 – надстройка на палладиевой структуре из осаждаемого металла. Римскими цифрами обозначены стадии процесса: I – облучение, II – очистка облученной поверхности, III – собственно осаждение [39].

применен для палладий-ацетатных пленок: вначале с помощью шаблона 2 и эксилампы 1 (обычно это Хе₂-эксилампа) происходит фотодиссоциация пленки 3 из ацетата палладия. В результате образуется слой палладия 6 толщиной несколько нанометров, выступающий активатором химического осаждения на своей поверхности таких материалов, как медь, никель и золото [39].

Впоследствии были разработаны и другие процессы ВУФ фотоосаждения. Исследования по применению других эксиламп для обеспечения процесса ВУФ осаждения металлических пленок активно развиваются, и имеется обширная патентная литература по этому вопросу.

Данный метод особенно удобен при производстве печатных плат. В отличие от других известных методов нанесения тонких пленок ВУФ осаждение не требует дорогостоящей аппаратуры по созданию высокого вакуума. Кроме того, метод пригоден для осаждения металлов на ткани, бумагу и полимеры, которые нетерпимы к высоким температурам.

Осаждение тонких диэлектрических пленок

Слои и пленки из аморфного кремния используются, например, в производстве дисплеев и факсимильных аппаратов. Хотя большинство пленок в этих отраслях производства создаются методами плазменного осаждения в тлеющем разряде, ведутся исследования, в которых необходимый процесс реализуется альтернативными средствами. Так, в работе [40] для этого использовали ВУФ эксилампы, наполненные ксеноном, аргоном и криптоном, а также их смесями. Излучение направлялось на подложку, а в промежуток между ними вводили газы Si₂H₆ и иногда В₂H₆. Фотолиз гидрогенизованного кремния ультрафиолетом в этих условиях приводит к осаждению пленок *a*-Si:H превосходного оптического качества. Тем же способом были получены пленки гидрогенизованного аморфного карбида кремния (в средах Si₂H₆ + С₄H₁₀) и пленки *a*-Ge:H, содержащие германий (в средах Si₂H₆ + GeH₄).

Тонкие пленки из оксида кремния широко используются для создания изолирующих слоев полупроводниковых приборов. Огромное количество работ посвящено образованию слоев SiO₂ из SiH₄, Si₂H₆ или Si₃H₈ и кислородсодержащих газов N₂O, NO₂, N₂O₃ или обычного O₂. Для этих целей традиционно

использовались ртутные и дейтериевые газоразрядные лампы. Главные требования для проведения фотоокисления таковы: длина волны излучателя должна быть короче 200 нм, что необходимо для фотолиза первичных газов, плотность потока фотонов должна быть высокой, поскольку прямо пропорционально ей задается скорость осаждения оксида. ВУФ эксилампы отвечают этим требованиям. Проведены исследования процессов низкотемпературного осаждения SiO₂, Si₃N₄ и более сложных нитросоединений SiO_xN_y за счет ВУФ облучения смесей SiN₄, N₂O, NH₃. При осаждении пленки SiO₂ получена скорость 500 нм/мин при температуре 300 °С. Однако обычный пористый кварц, полученный при осаждении, имеет низкую диэлектрическую постоянную – от 1,7 до 3,6. Поэтому исследователи пытаются расширить спектр осаждаемых пленок, имеющих большую диэлектрическую прочность, в частности, используя облучение золь-гелей.

Например, в 1998 г. на поверхности кремния после облучения Хе₂-эксилампой раствора Та(ОС₂Н₅)₅ в этаноле с небольшими добавками воды и хлорной кислоты была получена пленка Та₂О₅, обладающая диэлектрической постоянной, равной 24 [41]. Аналогичным образом в 2000 г. из золь-геля Ti(ОС₃Н₇)₄ были выращены полупроводниковые пленки TiO₂ [42]. Обе методики имеют, по мнению специалистов, выдающиеся перспективы при создании изолирующих слоев. Но исследования не прекращаются. В ближайшие годы можно ожидать увеличения ассортимента новых оксидных материалов, полученных низкотемпературным ВУФ осаждением.

Применение в фундаментальных научных исследованиях

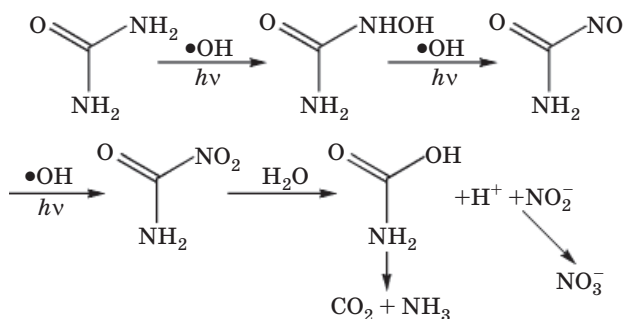
С распространением ВУФ эксиламп, выросла их доступность для ученых, поэтому сегодня появляются интересные исследования, в которых они применяются. В качестве примера приведем данные исследований по реконструкции условий появления на Земле первых биомолекул. Обычно для этого на простые молекулы с добавками воды и/или водорода воздействуют электрическими разрядами или УФ излучением. Показано, что при этом из простейших веществ формируются важные биомолекулы: синтезированы ряд аминокислот и несколько оснований, образующих молекулы РНК и ДНК. Из таких под-

систем построены все белки земных организмов [43].

В работе [44], под действием ВУФ излучения Хе₂-эксилампы из смеси малеиновой кислоты и карбамида (широко распространенные в условиях первобытной Земли) была синтезирована одна из аминокислот – аспарагиновая кислота.

Следует заметить, что карбамид и ряд других веществ по другой гипотезе могли быть занесены Землю на метеоритами. В этой связи встает вопрос об изучении влияния космических факторов (ВУФ излучения и жесткой радиации) на стойкость этих веществ. Известно, что прямой фотолиз карбамида источниками УФ излучения неэффективен, так как на длинах волн $\lambda > 240$ растворы карбамида не поглощают. Частичного окисления удавалось добиться фотокаталитическими методами [45] и долговременным пиролизом [46]. Но полученные в результате продукты разложения также обладали УФ резистентностью. Даже при облучении γ -лучами водных растворов карбамида он вновь обнаружил “относительную стабильность к радиации” [47]. В работе [48] на водные растворы карбамида действовали несколькими УФ и ВУФ эксилампами. Найдено, что только ВУФ фотолиз Хе₂-эксилампой обеспечивает его разрушение.

С учетом того, что известно об окислении ОН-радикалами, был предложен вероятный механизм минерализации карбамида.



Поскольку цепочка требует трехкратного “вмешательства” ВУФ излучения, процесс окисления занимает много времени. Для определения электронной структуры уровней молекулы карбамида и путей релаксации

энергии между уровнями в работе [48] были выполнены квантово-химические расчеты по методу частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией. Расчеты показали, что схема релаксации энергии излучения такова, что возбуждение источниками излучения на $\lambda > 205$ нм приводит к заселению колебательных состояний нижнего синглета. То есть в силу фотофизических особенностей молекулы карбамида прямой фотолиз неэффективен, и его фотодеградация происходит исключительно через окисление ОН-радикалами, полученными в процессе ВУФ фотолиза воды Хе₂-эксилампой. Поэтому в отсутствие воды (или малой ее концентрации) молекулы карбамида могут долгое время сохраняться в составе метеоритов.

В целом исследования в этом направлении сулят еще много интересных открытий.

Заключение

В мире ежегодно появляются новые фирмы и исследовательские группы, занятые исследованием и выпуском эксиламп или использующие их в качестве компонентов для различного оборудования. Не обходят вниманием эксилампы и известные производители источников излучения, такие как *Heraeus Noblelight GmbH* (Германия), *Philips* (Нидерланды), *Ushio Inc.* (Япония). По сравнению с лазерами ВУФ эксилампы являются недорогими и обеспечивают возможность облучения протяженных объектов. Все это объясняет тот факт, что появление ВУФ эксиламп было встречено рынком научных технологий с живым интересом и породило несколько направлений исследований по их применению.

Автор благодарит своих коллег С.М. Авдеева, Н.Ю. Васильеву, М.В. Ерофееву, М.И. Ломаева, Т. Оппенлэндера, В.М. Орловского, В.А. Панарина, В.С. Скакуна, А.Н. Суслова, В.Ф. Тарасенко и Д.В. Шитца, вместе с которыми были получены некоторые представленные в обзоре результаты.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойченко А.М., Тарасенко В.Ф., Фомин Е.А., Яковленко С.И. Широкополосные континуумы в инертных газах и их смесях с галогенидами // Квант. электрон. 1993. Т. 20. № 1. С. 7–30.

2. *Oppenländer T.* Novel incoherent excimer UV irradiation units for the application in photochemistry, photobiology, photomedicine and for waste water treatment // Eur. Photochem. Assoc. Newsletter. 1994. V. 50. P. 2–8.
3. *Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф.* Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. Томск: СТУ, 2001. 512 с.
4. *Смирнов Б.М.* Эксимерные молекулы // УФН. 1983. Т. 39. № 1. С. 53–81.
5. *Герасимов Г.Н., Крылов Б.Е., Логинов А.В., Щукин С.А.* Ультрафиолетовое излучение возбужденных молекул инертных газов // УФН. 1992. Т. 162. № 5. С. 123–159.
6. *Мак-Каскер М.* Эксимеры инертных газов // В кн. Эксимерные лазеры / Под ред. Рондза Ч. М.: Мир, 1981. С. 70–117.
7. LINEX® – Linear Excimer LAMP System (123 D05 E 05/03 Co) // http://osram.com/_global/pdf/Professional/Display_Optic/Display_Systems/123D005GB_PI_LINEX.pdf.
8. PLANON® // Product Information Bulletin. FO135R3.
9. *Немодрук А.А., Безрогова Е.В.* Фотохимические реакции в неорганической химии. М.: Химия, 1972. 167 с.
10. *Wieser J., Murnick D.E., Ulrich A., Huggins H.A., Liddle A., Brown W.L.* Vacuum ultraviolet rare gas excimer light source // Review of Scientific Instruments. 1997. V. 68. Iss. 3. P. 1360–1364.
11. *Mühlberger F., Wieser J., Ulrich A., Zimmermann R.* Single photon ionization mass spectrometry with a novel electron-pumped excimer lamp for detection of trace compounds from thermal processes // Organohalogen Compounds. 2004. V. 66. P. 795–799.
12. *Wasamoto M., Kattob M., Kakua M., Kubodera S., Yokotania A.* Mass spectrometric study of photo dissociation of organic molecules by vacuum-ultraviolet irradiation for development of analysis technique // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 9861–9863.
13. *Соснин Э.А., Захарова Э.А., Баталова В.Н.* Применение эксиламп в аналитической химии (обзор) // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71. № 8. С. 18–24.
14. *Griechetschkina M.V., Zaitsev N.K., Braun A.M.* VUV-photolysis oxidative degradation of organics inhibiting the inverse-voltammetric determination of heavy metals. 1. Humic substances // Toxicol. Environ. Chem. 1996. V. 53. P. 143–151.
15. *Sheremet A., Averyaskina E., Chekmeneva E., Ermakov S.* Standardless electrochemical method for mercury, cadmium, lead and copper determination in aqueous solution // Electroanalysis. 2007. V. 19. Iss. 21. P. 2222–2226.
16. *Murahara M., Ogawa Y., Yoshida K., Okamoto Y.* Photochemical laminating of low refractive index transparent antireflective SiO₂ film // Proc. SPIE. 2003. V. 4932. P. 48–54.
17. *Asano K., Murahara M.* Photochemical bonding of fluorocarbon and fused silica glass for ultraviolet ray transmitting // MRS Proc. 2003. V. 796. V3.7 (6 pages).
18. *Murahara M., Sato N., Funatsu T., Okamoto Y.* Water-resistant hard coating on optical material by photo-oxidation of silicone oil // Proc. SPIE. 2005. V. 5991. P. 599118.
19. *Baum G., Oppenländer T.* VUV-oxidation of chloroorganic compounds in an excimer flow through photoreactor // Chemosphere. 1995. V. 30. № 9. P. 1781–1790.
20. *Oppenländer T.* Photochemical purification of water and air. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003. 368 p.
21. *Gonzalez M.G., Oliveros E., Wörner M., Braun A.M.* Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2004. V. 5. P. 225–246.
22. *Oppenländer T., Fradl M.* TOC destruction of a phenol/water azeotrope by “Photoreactive distillation” through an incoherent vacuum-UV excimer lamp // Chem. Eng. Technol. 1999. V. 22. № 11. P. 951–954.
23. *Oppenländer T., Walddörfer C., Burgbacher J., Kiermeier M., Lachner K., Weinschrott H.* Improved vacuum-UV (VUV) photomineralization of organic compounds in water photoreactor (Xe₂* lamp, 172 nm) containing an axially centred ceramic oxygenator // Chemosphere. 2005. V. 60. P. 302–309.
24. *Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Тарасенко В.Ф.* Фотоминерализация метанола в Хе₂-фотореакторе (λ ~ 172 нм) с аэрированием раствора // Известия вузов. Физика. 2006. № 10. С. 95–97.
25. *Соснин Э.А., Ерофеев М.В.* Осушка природного газа и фотолиз метанола в проточных фотореакторах на основе Хе₂- и KrCl-эксиламп // Мат. 3-й школы-семинара молодых ученых России (8–12 июня 2004 г.). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2004. С. 247–248.
26. *Ахмедов А.Ю., Ерофеев В.И., Ерофеев М.В., Истомин В.А., Коровин С.Д., Медведев Ю.В., Польшгалов Ю.И., Орловский В.М., Сергеев О.А., Соснин Э.А., Степанов В.П., Тарасенко В.Ф.* Способ осушки природного

газа, проточный реактор для осушки природного газа // Патент RU 2284850. Приоритет 09.03.2006. Рег. № заявки 2005106634/15 от 09.03.2005. Опубл. 10.10.2006. Бюл. № 28.

27. *Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Полыгалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А.* Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 3. С. 83–87.
28. *Oppenländer T., Baum G.* Wasseraufbereitung mit Vakuum-UV/UV-Excimer-Durchflussphotoreaktoren // Wasser-Abwasser. 1996. В. 137. № 6. S. 321–325.
29. *Waizenegger K., Oppenlaender T.* Verfahren zur Mediumaufbereitung mit einem Excimer-Strahler und Excimer-Strahler zur Durchführung eines solchen Verfahrens // Offenlegungsschrift DE 195 07 189. Anmeldetag: 02.03.1995. Offenlegungstag: 12.09.1996.
30. *Pa P.S.* Optical assistance in thin film microelectro-removal for touch-panel displays // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011. V. 651. P. 38–45.
31. *Esrom H., Kogelschatz U.* Modification of surfaces with new excimer UV Sources // Thin Solid Films. 1992. V. 218. P. 231–246.
32. *Sato Y., Sato N., Shimizu K., Sasou M., Parel J.-M., Murahara M.* Photochemical surface modification method for fibrin free intraocular lens // Proc. SPIE. 2005. V. 5688. P. 260–267.
33. *Heitz J., Olbrich M., Moritz S., Romamin C., Svorcik V., Bäuerle D.* Surface modification of polymers by UV-irradiation: applications in micro- and biotechnology // Proc. SPIE. 2005. V. 5958. P. 5958U1–U6.
34. *Zhang J.Y., Boyd I.W.* Rapid photo-oxidation of silicon at room temperature using 126 nm vacuum ultraviolet radiation // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 186. P. 64–68.
35. *Kogelschatz U.* Silent-discharge driven excimer UV sources and their applications // Appl. Surf. Sci. 1992. V. 54. P. 410–423.
36. *Boyd I.W.* Dielectric photoformation of Si and SiGe / Advances in rapid thermal and integrated Proc. Dordrecht: Kluwer Publ., 1996. P. 235–264.
37. *Cracium V., Boyd I.W., Hutton B., Williams D.* Characteristics of dielectric layers grown on Ge by low temperature vacuum ultraviolet-assisted oxidation // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 1261–1263.
38. *Periyasamy S., Gupta Deepti, Gulrajani M. L.* Nanoscale surface roughening of mulberry silk by monochromatic VUV excimer lamp // Journal of Applied Polymer Science. 2007. V. 103. P. 4102–4106.
39. *Esrom H., Kogelschatz U.* Modification of surfaces with new excimer UV sources // Thin Solid Films. 1992. V. 218. P. 231–246.
40. *Kessler F., Mohring H.-D., Bauer G.H.* VUV excimer light source for deposition of amorphous semiconductors // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 192. P. 559–565.
41. *Zhang J.Y., Bie L.J., Boyd I.W.* Thin tantalum oxide films prepared by 172 nm excimer lamp irradiation using sol-gel method // Thin Solid Films. 1998. V. 318. P. 252–256.
42. *Kaliwoh N., Zhang J.Y., Boyd I.W.* Titanium dioxide films prepared by photoinduced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 424–427.
43. *Miller S.L.* Production of some organic compounds under the possible primitive earth condition // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2351–2361.
44. *Terasaki M., Nomoto S., Mita H., Shimoyama A.* A new pathway to aspartic acid from maleic acid affected by ultraviolet light // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. 2002. V. 32. P. 91–98.
45. *Pelizzetti E., Calza P., Mariella V., Maurino V., Minero C., Hidaka H.* Different photocatalytic fate of amido nitrogen in formamide and urea // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 2004. V. 13. P. 1504–1505.
46. *Shaber P.M., Colson J., Higgins S., Dietz E., Thieilen D., Brauer J.* Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production // American Laboratory. 1999. № 9. P. 13–21.
47. *Navarro-Gonzalez R., Negron-Mendoza A., Chacon E.* The γ -irradiation of aqueous solutions of urea // Origins of life and evolution of biosphere. 1989. V. 19. P. 109–118.
48. *Соснин Э.А., Гросс А., Бартник Н., Оппенлэндер Т., Васильева Н.Ю.* Изучение фотодеградациии карбамида в проточных фотореакторах на основе УФ и ВУФ эксилламп // Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии: Мат. 3-й Всерос. Конф. молодых ученых. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. С. 169–172.