

MERITVE GOSTOTE ATOMARNEGA KISIKA Z OPTIČNO KATALITIČNO SONDO

MEASUREMENTS OF ATOMIC OXYGEN DENSITY USING A FIBER OPTICS CATALYTIC PROBE

Uroš Cvelbar^{1,2}, Miran Mozetič¹, Igor Poberaj³, Dušan Babič³

¹Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Kolektor, d. o. o., Idrija, Vojkova 10, 5280 Idrija, Slovenija

³Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani, Jadranska 19, 1000 Ljubljana, Slovenija
uros.cvelbar@guest.arnes.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-09; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-01-07

Pri tehnoloških postopkih selektivnega plazemskega jedkanja, čiščenja, aktivacije površin polimernih in kompozitnih materialov ter hladnega upepeljevanja je glavni reaktant atomarni kisik, ki nastaja pri neprožnih trkih elektronov z molekulami v kisikovi plazmi. Gostota atomov kisika je zato pri omenjenih tehnologijah najpomembnejši parameter plazme. V prispevku predstavljamo meritve z optično katalitično sondo, ki smo jo razvili v naših laboratorijih. Z njo smo merili gostoto atomov kisika v plazemskem reaktorju. Ugotovili smo, da v tlačnem območju med 30 in 80 Pa gostota atomov približno linearno narašča z naraščajočim tlakom. S spreminjanjem položaja rekombinatorja v reaktorju smo izmerili gostoto atomov kisika v odvisnosti od razdalje med konico rekombinatorja in sondo. Ugotovili smo, da je gostota atomov kisika v neposredni okolici sonde neodvisna od položaja rekombinatorja, dokler je razdalja večja od 10 cm. Pri manjših razdaljah pa gostota atomov kisika s približevanjem rekombinatorja sondi hitro pada.

Ključne besede: optična katalitična sonda, plazma, atomarni kisik, gostota

The main reactant in the technological processes of selective plasma etching, discharge cleaning, plasma activation of polymer and composite materials, and cold ashing is atomic oxygen. It is generated during inelastic collisions between electrons and molecules in an oxygen plasma. The density of the neutral oxygen atoms is therefore the most important plasma parameter. Measurements with an optical catalytic probe, developed recently at our laboratories, are described. We used the probe for measurements of the density of oxygen atoms in a plasma reactor. We found out that it increases fairly linearly with increasing pressure in the range between 30 and 80 Pa. By changing the position of a recombinator in the reactor we measured the density of oxygen atoms as a function of the distance between the recombinator tip and the probe. We found out that the density of oxygen atoms in the vicinity of the probe remained constant as long as the distance was more than 10 cm. At shorter distances, however, the density rapidly decreased with decreasing distance.

Key words: Optical catalytic probe, plasma, oxygen atoms, density

1 UVOD

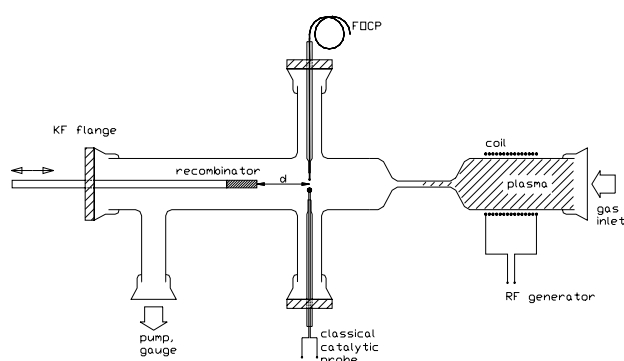
Pri ekološko čistih tehnoloških postopkih, kot so selektivno plazemsko jedkanje, čiščenje, aktivacije površin polimernih in kompozitnih materialov ter hladno upepeljevanje¹⁻⁶ velikokrat uporabljamo kot glavni reaktant atomarni kisik. Ta nastaja pri neprožnih trkih elektronov z molekulami v kisikovi plazmi. Za kontroliranje teh tehnoloških postopkov je najpomembnejši parameter plazme gostota reaktivnih delcev v plinu oz. atomov kisika v plazemskem reaktorju. Za merjenje tega parametra uporabljamo optično spektrometrijo^{7,8}, masno spektrometrijo, NO titracijo^{9,10} in katalitične sonde s termočlenom¹¹⁻¹⁴. Nobena od naštetih metod ne omogoča kontinuirnih meritev absolutnih vrednosti gostot v realnem času, dodaten problem pa je tudi zanesljivost meritve, kadar je stanje plina močno termodinamsko neravnovesno. Takšen primer je kisikova plazma, v kateri so poleg nevtrálnih molekul kisika tudi kisikovi atomi, katerih kemična aktivnost je bistveno večja od aktivnosti molekul. Karakterizacijo močno otežujeta neobstoynost večine snovi v kisikovi plazmi in močne radiofrekvenčne motnje, ki jih povzročí radiofrekvenčni izvir, ki ustvarja plazmo. Prav različni parazitski pojavi

pa močno zmanjšujejo natančnost meritev pri prvih dveh zgoraj naštetih metodah. NO-titracija in katalitična sonda s termočlenom pa omogočata dovolj natančne meritve, slaba lastnost titracije je le njen dolg čas trajanja (1 ura za 1 meritev)¹⁵ ter občutljivost katalitične sonde na radiofrekvenčne motnje.

V nadaljevanju predstavljamo meritve z optično katalitično sondo (FOCP)¹⁶, ki smo jo razvili v naših laboratorijih. Sonda deluje po podobnem principu kakor katalitična sonda s termočlenom, razlikuje pa se po načinu merjenja temperature, ki v primeru FOCP temelji na termičnem sevanju v kombinaciji z uporabo optičnega vodnika^{17,18}. Optično katalitična sonda ima hitrejši odzivni čas kakor katalitična sonda s termočlenom, katere odzivni čas je reda velikosti sekunde, hkrati pa je neobčutljiva za radiofrekvenčne motnje. Te karakteristike nam omogočajo natančno merjenje gostote kisikovih atomov v plazemskem reaktorju tudi pri močnih radiofrekvenčnih izviri.

2 MERITEV GOSTOTE ATOMARNEGA KISIKA

Meritve gostote kisikovih atomov smo izvedli z optično in klasično katalitično sondo v merilni komori



Slika 1: Eksperimentalna postavitev. Sonde in rekombinator so vstavljeni v merilni delu reaktorja

Figure 1: Experimental setup. Probes and the recombinator are placed in the post-glow region of the reactor

vakuumskega sistema, prikazanega v **sliki 1**. Vakuumski sistem smo črpali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko s črpalno hitrostjo 2,2 l/s.

Steklena merilna komora je cilindrične oblike z notranjim premerom 3,6 cm in dolžino 30 cm. V geometrijski osi je v komoro vstavljen prečni bakreni rekombinator, stranski cevi pa uporabljamo za vstavev sonde FOCP in klasične katalitične sonde s termočlenom.

Med meritvami spreminjamo tlak kisika in lego rekombinatorja, torej dva parametra, ki najbolj vplivata na gostoto kisikovih atomov (n_0) na mestu, kjer sta sondi postavljene.

Z merjenjem temperature konice sonde FOCP, ki se segreje zaradi sproščanja energije pri rekombinaciji dveh kisikovih atomov ($W_D = 5,12\text{eV}$), lahko izračunamo sproščeno moč P_Q na površini katalizatorja:

$$P_Q = \frac{1}{8} W_D n_0 \bar{v} S \gamma$$

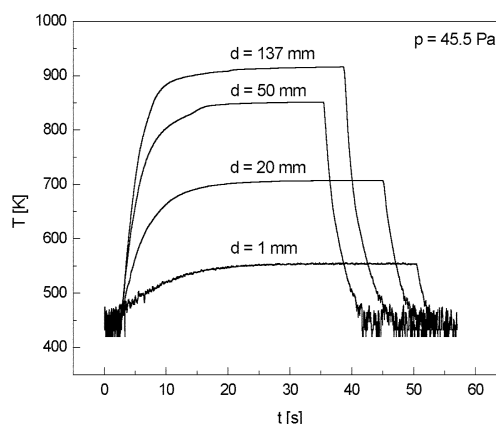
pri čemer je γ rekombinacijski koeficient (za nikelj $\gamma = 0,27$), \bar{v} povprečna velikost hitrosti termičnega gibanja kisikovih atomov in S površina konice sonde FOCP.

Za določitev gostote kisikovih atomov n_0 za sondo FOCP uporabimo preprosti model toplotnega segrevanja in prenosa. Za segrevanje in ohlajanje konice sonde, prevlečene s katalizatorjem, uporabimo model¹⁶:

$$C_t \dot{T}_t(t) = P_Q - \epsilon_t \sigma S_t (T_t^4(t) - T_0^4) - \Lambda_g S_t (T_t(t) - T_0) - \Lambda_f (T_t(t) - T_f(x=0, t))$$

$$T_f(x, t) = \frac{\lambda_q}{\rho_q c_{pq}} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} - 2 \frac{\epsilon_q \sigma}{\rho_q c_{pq}} \frac{1}{r_f} (T_f^4(x, t) - T_0^4) - 2 \frac{\Lambda_g}{\rho_q c_{pq}} \frac{1}{r_f} (T_f(x, t) - T_0)$$

kjer sta T_t in C_t temperatura in toplotna kapaciteta konice sonde FOCP. Konica se hladi s termičnim sevanjem, odvisnim od termične emisivnosti konice ϵ_t in njene površine S_t , toplotne prevodnosti skozi raz-



Slika 2: Prikazane so merjene temperature sonde FOCP pri različnih oddaljenosti konice rekombinatorja in konstantnem tlaku 45,5 Pa

Figure 2: Temperature of the FOCP at different distances between the recombinator tip and the probe at a constant pressure of 45.5 Pa

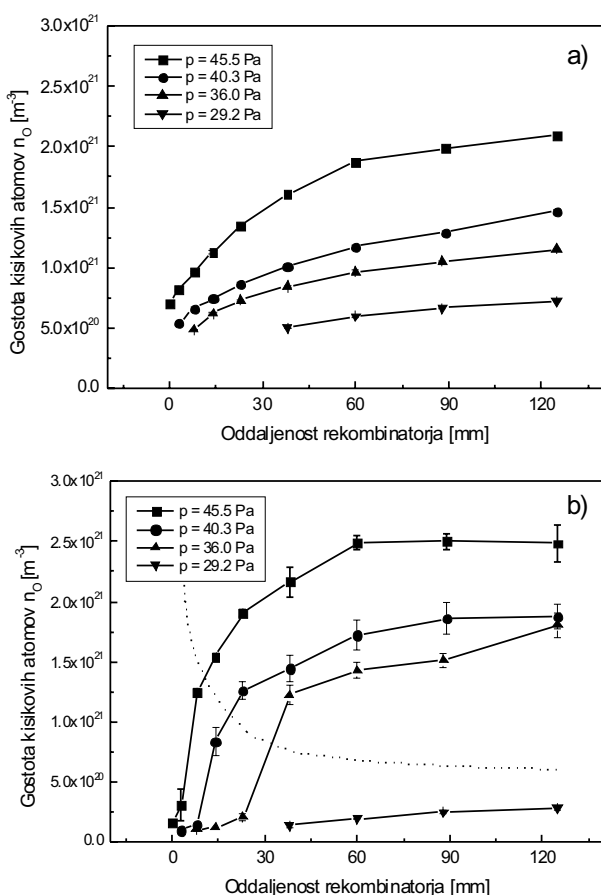
redčen plin Λ_g in termične povezave z optičnim vlaknom Λ_f . Temperaturni profil optičnega vlakna T_f z radijem r_f je konstanten.

V zgornji enačbi imamo več parametrov, ki jih moramo določiti za različne vrednosti tlaka. Ko so ti parametri znani, lahko določimo gostoto nevtralnih kisikovih atomov že iz ravnovesne temperature sonde. Velja namreč, da je sprememba ravnovesne temperature sonde pri konstantnem tlaku enolična funkcija gostote kisikovih atomov v okolici sonde. Na **sliki 2** prikazujemo značilen potek temperature sonde pri različnih položajih rekombinatorja.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Rezultati meritev z obema sondama so prikazani na **sliki 3**. Ugotovili smo, da v tlačnem območju med 30 in 80 Pa gostota atomov približno linearno narašča z naraščajočim tlakom. S spreminjanjem položaja rekombinatorja v reaktorju smo izmerili gostoto atomov kisika v odvisnosti od razdalje med konico rekombinatorja in sondama. Izkazalo se je, da je gostota atomov kisika v neposredni okolici sonde neodvisna od položaja rekombinatorja, dokler je razdalja med konico rekombinatorja in sondo večja od 10 cm. Pri manjših razdaljah pa gostota atomov kisika s približevanjem rekombinatorja sondi hitro pada.

Primerjava diagramov na **sliki 3** pokaže, da je v primeru FOCP naraščanje gostote kisikovih atomov z oddaljenostjo med sondo in rekombinatorjem monotono, kar pa ne velja za podatke, ki smo jih izmerili s klasično katalitično sondo. Razlago za nepričakovano vedenje klasične sonde poiščemo v temperaturni odvisnosti rekombinacijskega koeficienta za nikelj (katalizator). Opaženo je bilo, da katalitična aktivnost niklja pri temperaturi 110 °C naglo naraste¹⁶. Pri sondi FOCP ta pojav ni pomemben, saj deluje vselej pri temperaturi nad 130 °C. Temperatura klasične sonde je pri veliki gostoti



Slika 3: Gostota kisikovih atomov pri različnih legah rekombinatorja in delovnih tlakih, izmerjena z: a) optično katalitično sondo, b) klasično katalitično sondo. Črtkana krivulja v grafu b) deli točke, merjene nad temperaturo praga in pod njo

Figure 3: Oxygen atom concentration at different recombinator positions and working pressures measured with: a) FOCP, b) classical catalytic probe. Dashed line on graph b) separates points measured above and below the threshold temperature

kisikovih atomov krepko nad 110 °C, pri majhni gostoti pa pod to vrednostjo. Ker je rekombinacijski koeficient niklja pod mejno temperaturo bistveno nižji kot nad njo, dobimo s klasično sondo prenizko vrednost za gostoto atomov kisika, kar je lepo razvidno s **slike 3b**.

Natančnost rezultatov meritev s FOCP je večinoma odvisna od modela, ki ga uporabljamo za izračun gostote kisikovih atomov iz meritev temperature sonde. Z modelom, v katerem bi bolj podrobno opisali geometrijsko zgradbo sonde in uporabili bolj natančne vrednosti kinetičnih koeficientov (temperaturna odvisnost rekombinacijske verjetnosti in termična prevodnost

plina), lahko izboljšamo natančnost meritve gostote kisikovih atomov do 1%. Največja prednost meritev z optično katalitično sondo v primerjavi s klasično je popolna neobčutljivost za elektromagnetne motnje visokofrekvenčnega generatorja, ki omejuje uporabo klasičnih sond.

4 SKLEP

Rezultati meritev so pokazali, da v tlačnem območju med 30 in 80 Pa gostota atomov kisika narašča približno linearno z naraščajočim tlakom. S spreminjanjem položaja rekombinatorja v reaktorju spreminjamo gostoto kisikovih atomov v neposredni okolici sonde. Gostota kisikovih atomov je neodvisna od položaja rekombinatorja, dokler je razdalja med konico rekombinatorja in sondo večja od 10 cm. Pri manjših razdaljah pa gostota atomov kisika s približevanjem rekombinatorja sondi hitro pada.

5 LITERATURA

- ¹ B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, J. Willey & Sons, New York, 1980
- ² H. Boeing, *Plasma Science and Technology*, Cornell University Press, London, 1982
- ³ M. R. Werthmeier, L. Martin, and E. M. Liston, *Handbook of Thin film Processes Technology* (IOP Publishing, Bristol, 1998), Chapter: Plasma Sources for Polymer Surface Treatment
- ⁴ A. Richard, *Reactive Plasmas*, Societe Francaise du Vide, Paris, 1996
- ⁵ M. Schmeling, D. Klockow, *Anal. Chim. Acta.* 30 (1997) 121
- ⁶ M. Gillard, P. Raynaud, A. Richard, *Plasmas and Polymers* 4 (1999) 241
- ⁷ R. E. Walkup, K. L. Saenger, G. S. Selwyn, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2668
- ⁸ P. Peze, A. Paillous, B. Dubreuil, *J. Phys. D* 26 (1993) 1622
- ⁹ T. Czerwicz, J. Gavillet, A. Ricard, *J. Phys. III France* 6 (1996) 1205
- ¹⁰ I. Šorli, R. Rocak, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 338
- ¹¹ J. C. Greaves, J. W. Linnett, *Trans. Faraday. Soc* 55 (1959) 1346
- ¹² R. H. Hartunian, W. P. Thompson, S. J. Safron, *Chem. Phys.* 43 (1965) 4003
- ¹³ M. R. Carruth, R. F. DeHaye, J. K. Norwodd, A. F. Whitaker, *Rev. Sci. Instr.* 61 (1990) 1211
- ¹⁴ M. Mozetič, *Inform. Midem* 28 (1998) 175
- ¹⁵ A. Vesel, M. Mozetič, A. Rekar, *Vakuumist* 20 (2000) 2
- ¹⁶ D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, Fiber optic catalytic probe for weakly ionized oxygen plasma characterization, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 11
- ¹⁷ K. T. V. Grattan, Z. Y. Zhang, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, edited by J. R. Lakowicz, Vol. 4, Chap. 11, 335
- ¹⁸ J. P. Dakin, D. A. Kahn, *Opt. Quan. Electron QE* 18 (1982) 676