

UPORABA KISIKOVE PLAZME V SODOBNIH TEHNOLOGIJAH

Miran Mozetič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana
Peter Panjan, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Application of Oxygen Plasma in Modern Technologies

ABSTRACT

Some technologies based on application of oxygen plasma are described: discharge cleaning, activation of polymer surfaces, cold ashing, selective plasma etching, low temperature oxidation of metal surfaces, anisotropic etching and plasma sterilization. Some technological procedures are already used in Slovenia at least on the experimental scale, whilst the others are still beating their paths. With increasing demands on the quality of products and ecological suitability of technologies used, the technologies will find their application in Slovene science and industry.

Keywords: oxygen plasma, discharge cleaning, activation of polymer surfaces, cold ashing, selective plasma etching, low temperature oxidation, anisotropic etching, plasma sterilization

POVZETEK

Opisane so nekatere tehnologije, ki temeljijo na uporabi kisikove plazme: plazemsko čiščenje, aktivacija površin polimernih materialov, hladno upepeljevanje, selektivno jedkanje, nizkotemperaturna oksidacija kovinskih površin, izotropno jedkanje in plazemska sterilizacija. Nekatere tehnološke postopke že vsaj eksperimentalno uporabljajo v Sloveniji, drugi pa si še le utirajo pot. Z zaostrovanjem zahtev po kakovosti izdelkov in ekološki neoporečnosti uporabljenih metod se bodo tehnologije v prihodnosti uveljavile tudi v slovenski znanosti in industriji.

Ključne besede: kisikova plazma, plazemsko čiščenje, aktivacija površin, hladno upepeljevanje, selektivno jedkanje, nizkotemperaturna oksidacija, izotropno jedkanje, plazemska sterilizacija

1 UVOD

Zahteva po novih materialih in ekološko neoporečnih tehnologijah v industrijsko razvitih državah je povzročila razvoj vrste novih postopkov obdelave materialov. Mnogi postopki temeljijo na uporabi termodinamsko neravnovesnih stanj plinov. Posebno pozornost je pritegnila uporaba reaktivnih medijev, kamor spada tudi kisikova plazma. V zadnjem času se kisikova plazma uporablja v različnih vejah znanosti in industrije - kemiji, biologiji, fiziki, metalurgiji, medicini in sodobnih industrijskih panogah, predvsem v mikroelektroniki, kemijski in avtomobilski industriji.

Kisikovo plazmo generiramo z različnimi razelektritvami. Plin, skozi katerega teče električni tok, se delno ionizira, kar pomeni, da so poleg nevtralnih delcev tudi prosti elektroni in ioni. Prosti elektroni se v električnem polju pospešujejo in pri trkih z molekulami kisika povzročijo prehod molekule iz osnovnega termodinamsko ravnovesnega stanja v različna vzbujena stanja. Za prehod molekule v določeno stanje ji je potrebno dovesti energijo. V tabeli 1 so navedeni podatki za energijo, ki je potrebna za prehod molekule kisika v različna molekularna in atomarna stanja.

Molekule kisika v plazmi prehajajo v različna stanja pri neprožnih trkih z elektroni. Določeno končno stanje lahko nastane na različne načine. Pozitivni molekularni ion lahko na primer nastane pri reakcijah $e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$, $O^+ + O + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2$, $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$ ali $O_2(^1\Delta g) + O^+ \rightarrow O_2^+ + O$. V kisikovi plazmi

poleg ionizacije potekajo tudi različne vrste vzbujanj, disociacij, obešanj elektronov in pa različne vrste relaksacij in rekombinacij. V literaturi navajajo 76 vrst neprožnih trkov delcev v kisikovi plazmi, za katere obstajajo osnovni termodinamski podatki.

Ko vklopimo razelektritev, se v kratkem času (manj kot v 1 s) vzpostavi neravnovesno stanje plina, v katerem imamo poleg nevtralnih molekul v osnovnem termodinamsko ravnovesnem stanju še delce v neravnovesnih stanjih: pozitivno in negativno nabite eno-, dvo- in triatomne molekule, rotacijsko - vibracijsko vzbujene dvo- in triatomne molekule, enoelektronsko vzbujene eno-, dvo- in triatomne molekule. Za različne tehnološke postopke izkoriščamo različne vrste delcev.

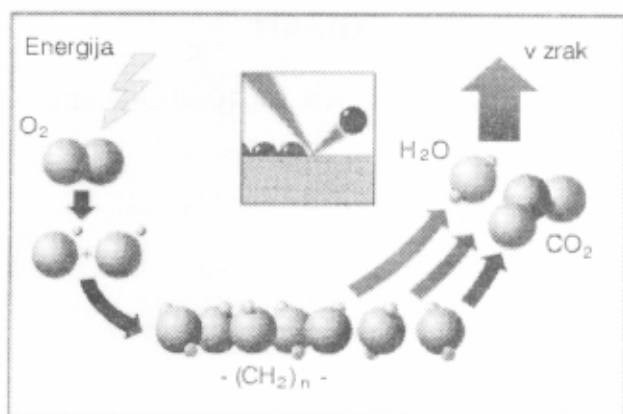
Tabela 1: Energija, ki je potrebna za prehod molekule kisika v osnovnem stanju v različna atomarna in molekularna stanja

Delec	ΔH [eV/molekulo]	Delec	ΔH [eV/molekulo]
O (3P)	2,58	O ⁺	16,26
O (1D)	4,55	O ₂ ⁺	12,14
O ₂	0	O ₃ ⁺	14,2
O ₂ ($^1\Delta g$)	0,98	O ⁻	1,05
O ₂ ($^1\Sigma g^+$)	1,63	O ₂ ⁻	-0,50
O ₃	1,48	O ₃ ⁻	-2,05

2 TEHNOLOGIJE

2.1 Čiščenje

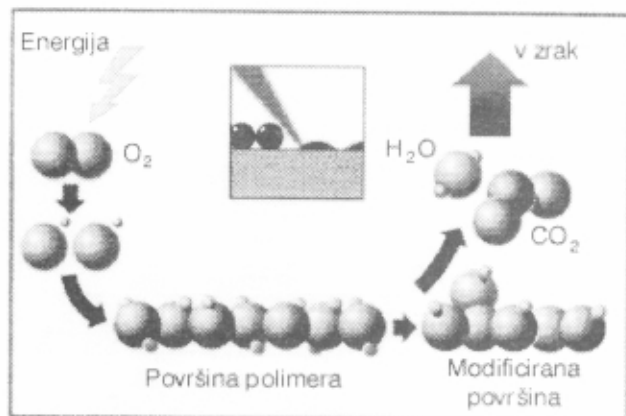
Vpeljava čiščenja različnih kovinskih, steklenih in keramičnih predmetov s kisikovo plazmo je posledica zahteve po izredni čistosti površin in ekološki neoporečnosti postopka. Čiščenje s kisikovo plazmo je primerno predvsem za odstranjevanje tankih plasti ogljikovodikov s površin. Pri tem postopku izpostavimo površine kisikovi plazmi z razmeroma majhno gostoto nabitih delcev in veliko gostoto ozona, atomov kisika in enoelektronsko vzbujenih dvoatomnih molekul. Postopek poteka pri temperaturi vzorcev med 300 K in 500 K. Reaktivni delci že pri tej temperaturi reagirajo z organskimi nečistočami na površinah. Produkta oksidacije različnih olj in maščob sta v glavnem le ogljikov dioksid in voda. Z uporabo plazme s primernimi parametri je navadno mogoče očistiti površino kovinskih oziroma keramičnih predmetov tako, da na njih ni več sledov ogljika. Pomanjkljivost opisanega tehnološkega postopka je v tem, da navadno nastane po končani obdelavi v kisikovi plazmi na površini vzorca tanka plast oksida.



Slika 1: Razmaščevanje v kisikovi plazmi

2.2 Aktivacija površin

Večina polimernih materialov je sestavljena iz kovalentnih nepolarnih vezi, zato je te materiale izredno težko prekrivati z različnimi barvami, črnili in kovinskimi plastmi. Omočljivost plastičnih predmetov za barve in lake je navadno premajhna, da bi zagotavljala kakovosten nanos. Zato je treba površino pred nadaljnjo obdelavo aktivirati. V preteklih letih so površino aktivirali tako, da so jo obdelovali z različnimi agresivnimi kemikalijami. Zaradi ekološke oporečnosti takega postopka so pred leti vpeljali plazemsko aktivacijo površin plastičnih materialov. Pri izpostavi polimerne površine kisikovi plazmi se v površinsko plast kemijsko vežejo kisikovi atomi. Globina tako modificirane plasti je odvisna od kinetične energije kisikovih ionov iz plazme in s tem od potencialne razlike med plazmo in površino vzorca. Če želimo modificirati zgolj ogljikovodike prav na površini vzorca, izberemo zelo majhno potencialno razliko med plazmo in vzorcem, za modifikacijo plasti debeline okoli 10 nm pa potrebujemo potencialno razliko reda 100 V. S takšnim načinom obdelave povzročimo nastanek polarnih vezi na površini plastičnih materialov in s tem dobro omočljivost. Tehnološki postopek se rutinsko uporablja v avtomobilski industriji za barvanje plastičnih avtomobilskih delov (odbijači, ogledala...). Aktivacija površine s kisikovo plazmo zagotavlja optimalno omočljivost, pomanjkljivost te tehnologije pa je, da aktivnost s časom pada. Plastične dele je navadno treba prebarvati v nekaj dneh po plazemski obdelavi.



Slika 2: Aktivacija površin polimerov

2.3 Hladno upepeljevanje

V medicini, biologiji in farmaciji se je uveljavila tehnologija hladnega upepeljevanja vzorcev. Kot že ime pove, želimo od vzorca ohraniti le pepel, to pa želimo storiti pri nizki temperaturi. Najrazličnejše klasične tehnologije sežiga vzorcev uporabljajo za upepeljevanje razmeroma visoko temperaturo. Pri takšni temperaturi pa se tudi siceršnje lastnosti vzorca, npr. struktura, navadno spremenijo. Zato je hladno upepeljevanje odlična metoda za odstranitev gorljivih delcev iz vzorcev in hkratio ohranitev prvotne koncentracije in strukture vseh negorljivih delcev. Postopek poteka z uporabo izredno "nežne" kisikove plazme z zanemarljivo gostoto nabitih delcev in razmeroma majhno gostoto molekul ozona in atomov kisika. Zaradi nizke koncentracije reaktivnih delcev poteka postopek počasi. Masa vzorcev je navadno reda 10 g, in za upepelitev takšnega vzorca pogosto potrebujemo večurno izpostavitvev kisikovi plazmi. Postopek bi seveda lahko pospešili z uporabo agresivnejše plazme, vendar bi se v tem primeru površina vzorcev vendarle ogrela in bi tako izgubili bistveno prednost plazemskega upepeljevanja pred klasičnimi načini.

2.4 Selektivno jedkanje

Za prepoznavanje strukture nehomogenih organskih vzorcev je nepogrešljiva tehnologija selektivnega plazemskega jedkanja. Metoda temelji na različnih verjetnostih za oksidacijo različnih vrst organskih oz. ogljik vsebujočih materialov. Reaktivni delci iz kisikove plazme reagirajo z vsemi vrstami čistega ogljika in ogljikovodikov. Verjetnost za oksidacijo pri nizki temperaturi je odvisna od vezavne energije ogljika v snovi. Najmanjša je pri diamantu, sledi grafit, saje in fulereni, največja pa je pri ogljikovodikih. Verjetnost za oksidacijo je tudi nekoliko odvisna od vrste ogljikovodikov. Če vzorec, ki vsebuje eno ali več vrst ogljikovodikov in ogljik v drugih, zgoraj naštetih oblikah, izpostavimo kisikovi plazmi, le-ta začne odstranjevati ogljikovodike, ki se najlaže jedkajo, druge delce, ki vsebujejo ogljik, pa jedka počasneje. Po določenem času jedkanja dobimo iz prvotno gladke površine vzorca strukturirano površino, iz katere lahko pozneje z uporabo elektronskega mikroskopa ugotovimo porazdelitev delcev v polimerni osnovi. Postopek je posebej uporaben za karakterizacijo različnih vrst organskih premazov.

2.5 Nizkotemperaturna oksidacija kovinskih površin

Kisikovo plazmo uporabljamo tudi za formiranje tanke kompaktne oksidne plasti na površini kovinskih materialov. Za doseganje plasti debeline nekaj nm navadno uporabimo kisikovo plazmo z majhno gostoto nabitih delcev in veliko gostoto nevtralnih atomov kisika. Atomi se vežejo na površino kovine in sprožijo elektromigracijo ionov skozi kovinsko plast. Postopek poteče v kratkem času. Za pripravo oksidne plasti debeline 5 nm na površini nerjavnega jekla zadošča izpostava vzorca kisikovi plazmi nekaj sekund. Za pripravo debelejših oksidnih plasti na kovinskih vzorcih izberemo plazmo z veliko koncentracijo kisikovih ionov. V tem primeru je debelina plasti odvisna od kinetične energije vpadnih ionov. Pri energiji reda 1 keV je debelina plasti reda nekaj 10 nm, pri 100 keV pa že 1000 nm. Debelino oksidne plasti torej določa predvsem kinetična energija

vpadnih ionov, strukturo in druge lastnosti pa doza ionov in temperatura vzorcev med obdelavo.

2.6 Anizotropno jedkanje

V mikroelektroniki se je že pred desetletji uveljavil tehnološki postopek anizotropnega jedkanja polimernih materialov s kisikovo plazmo. Postopek temelji na implantaciji kisikovih ionov s kinetično energijo reda keV v polimerno matrico. Kisikovi ioni na poti skozi organski material rušijo strukturo in se upočasnijo, tako da lahko kemijsko reagirajo z ogljikovimi in vodikovimi atomi. Nastale molekule H₂O in CO₂ se desorbirajo, v polimernem materialu pa nastane vdolbina, ki se pojavi na mestu, ki je bil izpostavljen curku kisikovih ionov. S primerno masko, ki jo postavimo med kisikovo plazmo in vzorec, lahko torej definiramo obliko jedkane površine vzorca. Postopek ima prednost pred klasičnimi v tem, da je rob vdolbine vselej izredno oster, kar je posledica dejstva, da ioni vpadajo na površino vedno pod pravim kotom.

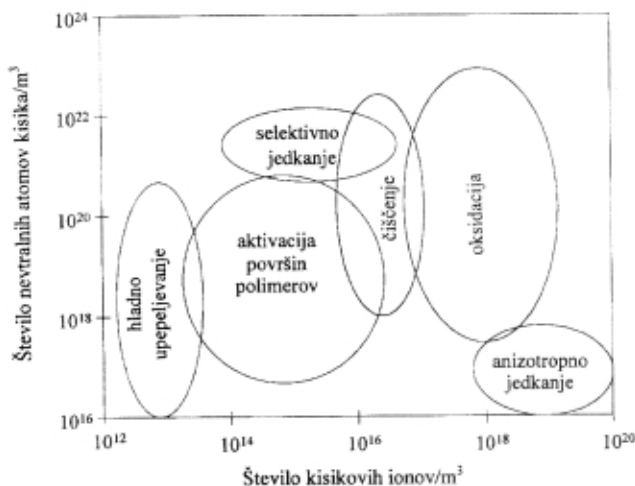
2.7 Plazemska sterilizacija

Uporaba plazemskih tehnologij v zadnjem času prodira tudi v medicino. Najbolj obetavna tehnologija, ki temelji na uporabi kisikove plazme, je sterilizacija različnih medicinskih predmetov. Mikroorganizme lahko s kisikovo plazmo uničujemo na različne načine - obe skrajnosti predstavljata izkoriščanje ultravijoličnega sevanja, ki nastaja v plazmi, in oksidacija z ioni. Sterilizacija steklenih medicinskih predmetov s kisikovo plazmo je trivialen proces, ki je podoben zgoraj opisanemu čiščenju. Aktivni delci iz kisikove plazme kemijsko reagirajo z mikroorganizmi (ki so z vidika plazme zgolj organske nečistoče), ne reagirajo pa s stekleno površino. Mikroorganizme tako preprosto oksidiramo in s tem odstranimo s površine steklenih predmetov do zadnjega atoma ogljika. Nekaj podobnega velja tudi za sterilizacijo kovinskih predmetov, ki pa ima to pomanjkljivost, da nekateri reaktivni delci reagirajo s kovinsko površino. Zaradi tega je v ozkih režah in porah težko zagotoviti zadostno koncentracijo reaktivnih delcev za učinkovito oksidacijo mikroorganizmov. Še zahtevnejši je proces plazemske sterilizacije medicinskih predmetov, ki so izdelani iz organskih materialov. V tem primeru je treba doseči izredno selektivnost interakcije

aktivnih delcev iz kisikove plazme z medicinskimi predmeti in mikroorganizmi. Najbolj obetavna se zdi uporaba plazme z veliko koncentracijo metastabilnih kisikovih molekul in hkratio obsevanje z UV-svetlobo iz plazme. Postopek je trenutno v fazi eksperimentov, tako da komercialne naprave še niso dostopne.

3. SKLEP

Predstavili smo nekaj sodobnih tehnoloških postopkov, ki temeljijo na uporabi kisikove plazme. Različne vrste tehnologij zahtevajo kisikovo plazmo z različnimi parametri. Naloga raziskovalcev je optimizacija parametrov plazme glede na tehnološke zahteve. Za večino zgoraj navedenih tehnologij je mogoče kupiti komercialne naprave. Vendar pa zanje velja, da navadno povsem ne izpolnjujejo zahtev kupcev. V tem primeru je treba povprašati za nasvet strokovnjake za določene tehnologije. Pogosto sta najpomembnejša parametra plazme gostota nabitih delcev in gostota nevtralnih atomov kisika. Na diagramu (slika 3) so označene tehnologije, kjer je na abscisi gostota kisikovih ionov, na ordinati pa gostota nevtralnih atomov kisika.



Slika 3: Uporabnost kisikove plazme z dano gostoto atomov in ionov za različne tehnologije.

STROKOVNA EKSKURZIJA

Obveščamo vse člane društva, da bomo letos organizirali predvidoma dve strokovni ekskurziji, in sicer eno spomladi in eno jeseni. V pripravi so dogovarjanja s tremi delovnimi organizacijami, in sicer:

- 1 - **Železarna Jesenice** (ogled proizvodnje jekla po vakuumskem postopku)
- 2 - **Reaktor Podgorica** (pospeševalnik ionov - tandetron) in **Center za trde prevleke Domžale** (naprave in tehnologije za nanos plasti TiN na orodna jekla)

V obeh primerih bi se iz Ljubljane odpravili dopoldne, opravili ogled ob koncu dopoldanske izmene in se na povratku ustavili na kosilu v primernem gostišču. Glede na število prijav bi določili prijavnino (2000 do 3000 SIT) ter izbrali prevoz z avtobusom ali z osebnimi avtomobili.

Prva ekskurzija bo v četrtek, 25. maja 2000, in sicer v Železarno Jesenice. Svojo odločitev sporočite v pisarno IMT (Lepi pot 11, Ljubljana, tel 1251 161), kjer se bodo zbirale prijave. Podrobnosti o ekskurziji bodo sporočene vsem prijavitelcem okrog 20. maja.