

УДК:539.141;537.868

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МЕТАНЕ**С.М. Баринов**

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
153000, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, Россия
E-mail: serg_barinov@mail.ru

Аннотация

В этой работе, мы разработали набор оборудования и соответствующее программное обеспечение для диагностики параметров плазмы по зондовой методике Ленгмюра и спектроскопии оптического излучения в условиях полимер-формирований в плазме. Кроме того, мы отрегулировали кварцевый метод микро-баланса для исследований обеих образования и разрушения кинетики для полимерных пленок.

Ключевые слова: плазма, программно-аппаратный комплекс, диагностика, метан, кинетика процессов, полимеризация

Введение

Плазменная полимеризация (ПП) является сопутствующим явлением при электрических разрядах в органических газах (парах) и их галогензамещенных производных. С одной стороны, ПП является одним из методов получения тонких полимерных пленок, обладающих высокой чистотой и уникальными физико-химическими свойствами [1,2]. С другой стороны, при проведении процессов плазменного травления, ПП может играть роль паразитного фактора, ухудшающего выходные характеристики целевого процесса. В обоих случаях, оптимизация целевых процессов невозможна без информации по кинетическим закономерностям роста и деструкции полимерной пленки в свете взаимосвязи этих параметров с электрофизическими характеристиками и составом плазмы.

Измерение электрофизических параметров плазмы полимеробразующих газов методом зондов Ленгмюра затруднено осаждением полимерной пленки на поверхность зондов. Поэтому для реализации зондовых измерений необходимо использовать термозонды или импульсную очистку зондов ионной бомбардировкой [3]. Изучение кинетики осаждения и травления пленок требует использования высокочувствительных методов, позволяющих работать с невысокими (~10-50 нм/мин) скоростями осаждения. Одним из таких методов является метод кварцевого микро-взвешивания [4].

Целью данной работы было создание единого аппаратного и программного комплекса, позволяющего:

- 1) исследовать электрофизические параметры плазмы методом зондов Ленгмюра;
- 2) контролировать состав плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии и
- 3) измерять скорости процессов осаждения и травления пленок в полимеробразующих плазменных системах.

В качестве тестового объекта была выбрана плазма метана.

Описание установки

Эксперименты проводились в реакторе цилиндрической геометрии (L=54 см, D=2.6 см) проточного типа в тлеющем разряде постоянного тока. Полюсные электроды из алюминия располагались в боковых отростках. Один торец реактора снабжался кварцевым оптическим окном, а другой играл роль загрузочного порта, снабженного вакуумными электрическими выводами. Зонды из молибденовой проволоки диаметром 0.5 мм и активной частью 4 мм располагались на расстоянии 4 см друг от друга. Место расположения зондов соответствовало области положительного столба разряда.

Регистрация излучения плазмы производилась с помощью спектрометрической системы AvaSpec-2048 в диапазоне длин волн 200–900 нм.

При исследовании кинетики полимеризации и деструкции пленок, терморегулирование образцов осуществлялось нагревательным элементом СТ-84 с хромель-копелевой термопарой и температурным контроллером DTD4848R. Погрешность установки и поддержания температуры составляла не более $\pm 2-3$ °С в режиме ПИД регулирования.

Система зондовых измерений

Для реализации зондовых методик в условиях полимеробразующей плазмы была разработана система зондовых измерений (рис. 1.) Для очистки зондов использовался метод импульсной очистки ионной бомбардировкой [3]. Очистка осуществлялась посредством подачи

на зонды напряжения 250 В от источника питания (ИП), через генератор (Г) меняющий его полярность с частотой ~ 5 Гц. Измерение зондовых характеристик проводилось с помощью регулируемого источника питания (РИП) П4105 и АЦП построенного на базе микроамперметра Ф-195. АЦП содержит генератор пилообразного напряжения и компаратор, сигнал с выходной части микроамперметра преобразуется в ШИМ сигнал и через оптрон поступает на LPT порт ПК. Время одного преобразования составляет 2 мс, погрешность измерения составляет $\sim 2-3\%$ на всех диапазонах прибора (50 нА, 100 нА, 500 нА, 1 мкА, 5 мкА, 10 мкА, 50 мкА, 100 мкА). Переключение режима измерения/очистка производится Ключом.

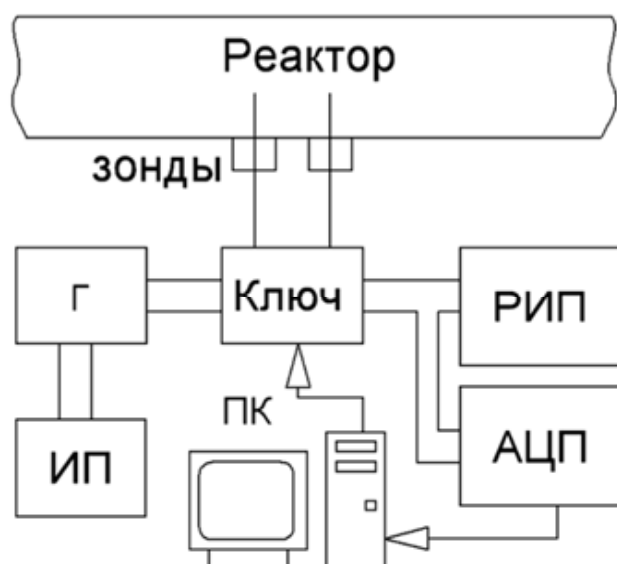


Рис. 1. – Блок схема системы зондовых измерений

Процесс управления и измерения осуществлялся через LPT порт ПК с помощью программы «LPT_АЦП» написанной на языке программирования Delphi в среде «Delphi Builder 6». Данная программа позволяет вести запись значения зондового тока во времени с шагом от 200 мс, и производить измерение напряженности электрического поля плазмы. Установка напряжения производится вручную с помощью регулируемого источника напряжения. При определении напряженности электрического поля (в интервале измерения) напряжение на зондах компенсируется напряжением источника питания, ток в измерительной цепи падает до нуля, и программа подает звуковой сигнал. Так же в программе реализована процедура калибровки.

Для измерения зондовых ВАХ необходимо использовать полностью автоматическое и быстродействующее устройство, поэтому логическим продолжением системы зондовых измерений стала система сбора данных «ALISA».

Система сбора данных «ALISA»

Система сбора данных «ALISA» позволяет производить зондовые измерения и исследовать кинетику осаждения и травления пленок методом кварцевого микро-взвешивания. Аппаратная часть системы сбора данных состоит из 3-х модулей:

- ✓ модуль измерения ВАХ,
- ✓ модуль кварцевых микровесов и
- ✓ процессорный модуль (рис. 2).

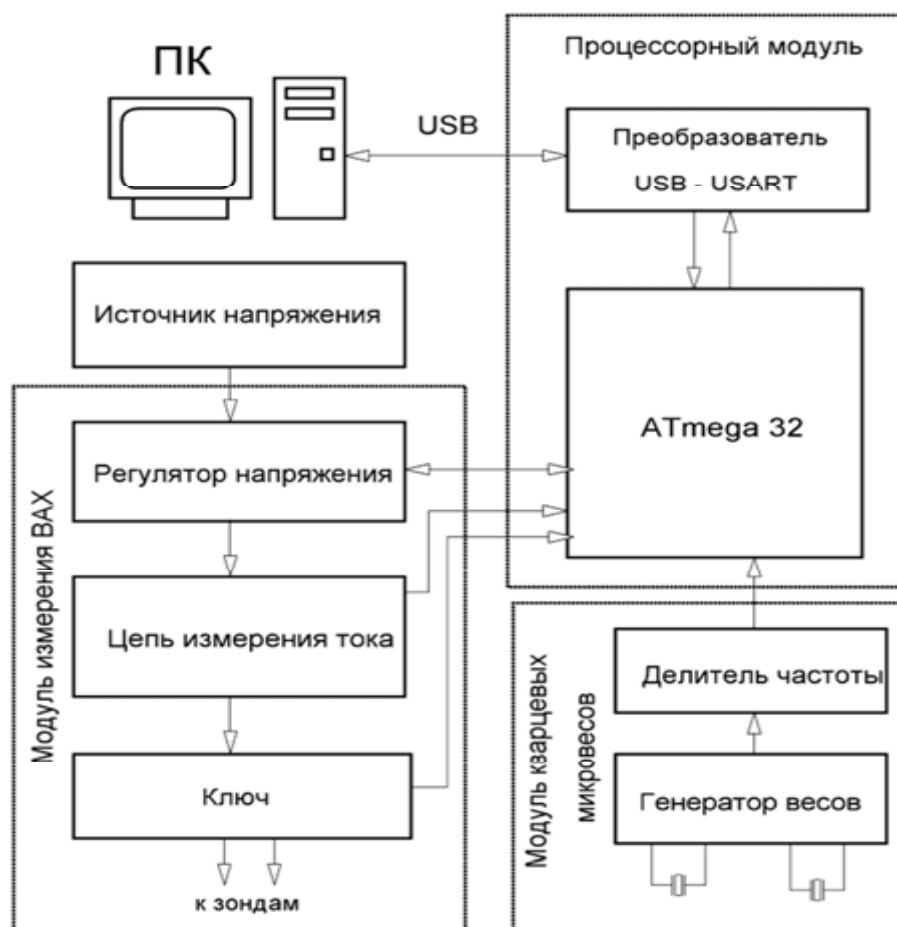


Рис. 2 – Блок схема системы сбора данных «ALISA»

Процессорный модуль выполнен в виде отладочной платы и позволяет гибко изменять схемы включения цепей контроллера, что удобно при модернизации устройства. На плате находятся цепи стабилизации питания, обвязки микроконтроллеров, индикаторы сигнала. Сердцем процессорного модуля является высокопроизводительный AVR 8-битный RISC микроконтроллер ATmega32 (16 миллионов операций в секунду при частоте тактирования 16 МГц). Он имеет 32 Кб FLASH памяти программ, 1024 байт EEPROM памяти для хранения данных и 2 Кб внутренней SRAM памяти.

Периферия микроконтроллера содержит:

- 3 интерфейса (I2C, USART, SPI),
- 8-ми канальный 10-ти битный АЦП,
- аналоговый компаратор,
- 3 таймера/счетчика (два 8 битных и один 16 битный) с возможностью построения:
 - 4 ШИМ каналов,
 - счетчика реального времени и
 - счетчика захвата.

Связь микроконтроллера с ПК осуществляется через USART на скорости 52000 бод через преобразователь USB-USART, выполненный на микроконтроллере ATmega8A (с программной реализацией USB). Для защиты ПК от пробоя линия связи USART гальванически развязана с помощью оптронов.

В модуле измерения ВАХ напряжение от внешнего источника питания (до 200 В) через регулятор напряжения, цепь измерения тока и ключ подается на зонды. Регулирование напряжения осуществляется регулятором напряжения за счет 10-битного ШИМ сигнала, поступающего от микроконтроллера на высоковольтные транзисторы через RC фильтр, изменение напряжения от минимального до максимального значения имеет 1023 шага для положительной и отрицательной полярности. Напряжение, полученное после регулятора, измеряется с помощью АЦП микроконтроллера, для этого задействовано 2 канала с разными диапазонами измерений (см. таб. 1).

Таблица 1. Параметры системы сбора данных «Alisa»

Параметр	Значение
Блок ВАХ измерений	
Диапазон рабочих напряжений	-200...200В
Количество шагов дискретности	2048
Канал 1 (напряжение)	-20...20В
Погрешность канала	1 ±0,04В
Канал 2 (напряжение)	-200...200В
Погрешность канала	2 ±0,4В
Канал 3 (ток)	-28...28мкА
Погрешность канала	3 ±0,06мкА
Канал 4 (ток)	-170..170мкА
Погрешность канала	4 ±0,4мА
Количество усреднений	1...64
Время одного измерения	~50мкс
Блок кварцевых весов	
Количество каналов	2
Частота используемого кварцевого резонатора	1...8МГц
Оптимальное время измерения	от 2с
Диапазон измерения	до 100мкг
Погрешность измерения	±0,4 мкг
Активная площадь измерения резонатора	0,2 см ²

Настройка диапазонов осуществляется изменением номиналов резистивных делителей, а смена полярности с помощью ключа на реле. Измерение тока реализовано за счет измерения напряжения на измерительном резисторе небольшого номинала (до 100 Ом). Измеренное напряжение усиливается с помощью операционных усилителей и поступает на вход АЦП микроконтроллера. Каждый канал занимает по 2 линии АЦП для измерения положительного и отрицательного тока, при отрицательном значении тока усиленный сигнал дополнительно инвертируется операционным усилителем.

Линии АЦП защищены от перенапряжения и отрицательной полярности с помощью ограничительных стабилитронов. Пример получаемой ВАХ приведен на рис.3.

Измерение массы, осаждаемой или стравливаемой пленки осуществляется с помощью кварцевого резонатора. Использовались резонаторы на 4 МГц. После удаления корпуса оставалась кварцевая пластина с обкладками площадью 0.2 см². Осаждение пленок производилось на одну из обкладок.

Зависимость резонансной частоты f_p от массы m является следствием зависимости:

$$f_p = v/2h \quad (1)$$

где v – скорость упругой волны;
 h – резонансный размер [4].

Если увеличить резонансный размер пьезоэлемента на Δh при $\Delta h \ll h$, то пропорционально уменьшится и резонансная частота:

$$\Delta f = f_p = - \Delta h / h \Delta f / f_p = - \Delta h / h \quad (2)$$

при этом приращение массы составляет:

$$\Delta m = \Delta h \rho S \Delta m = \Delta h \rho S \quad (3)$$

где ρ – плотность пьезоматериала;

S – поверхность пьезоэлемента, нормальная к резонансному направлению, в котором происходит "наращивание" слоя Δh .

Предполагая, что $\Delta h = const$ по всей поверхности S комбинирование уравнений (2) и (3) дает:

$$\frac{\Delta f}{f_p} = - \Delta m / M \Delta f / f_p = - \Delta m / M \quad (4)$$

где M – масса пьезоэлемента.

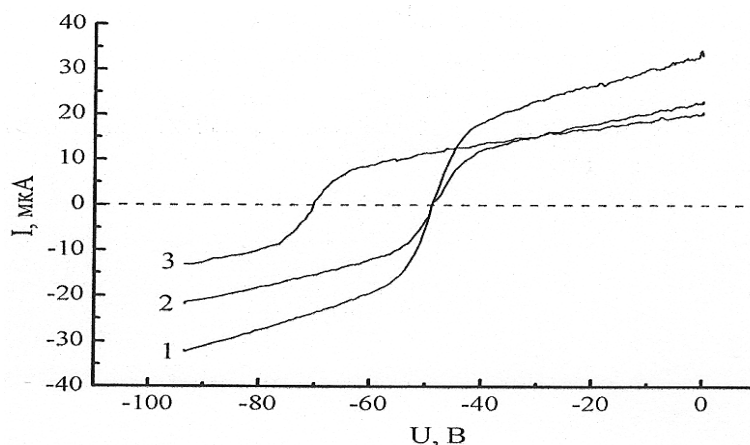
1) $I = 70 \text{ мА}$ $P = 100 \text{ Па}$, 2) $I = 50 \text{ мА}$ $P = 100 \text{ Па}$, 3) $I = 50 \text{ мА}$ $P = 200 \text{ Па}$

Рис. 3. ВАХ плазмы метана

Для реализации кварцевого микро-взвешивания измерительный резонатор подключается в задающую цепь генератора через разделяющие емкости, которые одновременно служат в качестве разделителей постоянного высокого напряжения со стороны разряда и в качестве цепи стабилизации частоты. Подключение резонатора в цепь генератора осуществляется с помощью ключа на реле. Генератор выполнен на ТТЛ микросхеме K155ЛА3, сигнал с которой поступает на делитель частоты на микросхеме K155ИЕ5, позволяющей уменьшать измеряемую частоту в 2, 4, 8, 16 раз, что полезно при использовании различных резонаторов. В составе модуля кварцевых микровесов имеется два измерительных канала. Измерение частоты производится микроконтроллером, для этого задействовано два таймера: 8-битный, который отсчитывает временные интервалы, опираясь на системную частоту (16 МГц), и 16-битный который непосредственно считает, количество тактов измерительного генератора. Каждое переполнение счетчиков записывается в переменные и по окончании цикла измерения значения этих переменных передаются на ПК, где уже программное обеспечение рассчитывает на их основе частоту и привес массы. Основные параметры модуля кварцевых весов представлены в таблице 1.

Прошивка для микроконтроллера, обеспечивающая работу системы сбора данных, написана на языке C в среде «Code Vision AVR». Программное обеспечение для ПК написано на языке программирования C++ в среде «C++Builder 6». Главное программное окно содержит органы управления и отобра-

жения информации. Окно настроек позволяет произвести гибкую настройку работы комплекса, варьируя различными временами задержек и измерения, а также количеством усреднений, и режимами вывода информации. Окно калибровки позволяет провести калибровку прибора по эталонным приборам в ручном и полуавтоматическом режиме.

Программное обеспечение обработки спектров «SPECTR AVA»

При спектральном исследовании, накапливается большое количество файлов, содержащих зарегистрированные спектры и при однотипной обработке возникает необходимость автоматизации данного процесса. С этой целью была разработана программа «SPECTR AVA», написанная на языке программирования Delphi в среде «Delphi Builder 6».

Программное обеспечение «AVASOFT» для спектрометра AvaSpec-2048 позволяет экспортировать полученные результаты в ASCII файлы. Программа «SPECTR AVA» открывает серию файлов, находящихся в одной папке и производит их обработку, которая сводится к поиску максимального и минимального значения интенсивности линий в заданных интервалах длин волн. Диапазон для поиска максимального значения задается так, чтобы в него попадала искомая линия, имеющая заведомо большую интенсивность на всем диапазоне. Диапазон для поиска минимального значения необходим для поиска значения фона. Затем программа производит вычитание фона из максимального найденного значения, при необходимости можно исключить эту опе-

рацию. Задание диапазонов искомым длин волн производится в отдельном файле, где можно прописать несколько десятков линий. Так же есть опция, позволяющая поделить найденные интенсивности на время интеграции (параметр, задающийся при регистрации спектра), для возможности сравнения обрабатываемых спектров. Рассчитанные интенсивности выводятся в таблицу Microsoft Excel, столбцы соответствуют заданным линиям (название линии выводится в заголовки столбцов), строки сохранённым экспериментам (в название строк выводится название соответствующего эксперимента). В программе дополнительно предусмотрена возможность выводить про нормированные (к одной из строк) интенсивности, а также выводить различные соотношения интенсивностей. Для проверки внизу таблицы выводится таблица длин волн,

на которых была измерена каждая интенсивность. Программа позволяет обрабатывать до 200 спектров за один раз в течение нескольких секунд.

Литература

1. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 214 с.
2. Arefi F., Andre V., Motjtazer-Rahmati P., Amouroux J. // Pure & Appl. Chem. 1992. Vol. 64, No. 5, P. 715-723.
3. Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981, 142 с.
4. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.

SOFTWARE AND HARDWARE SET FOR DIAGNOSTICS OF PLASMA PARAMETERS AND POLYMERIZATION KINETICS IN METHANE

S.M.Barinov

«Ivanovo State University of Chemistry and Technology», 153000, F. Engel's av., 7, Ivanovo, Russia
E-mail: serg_barinov@mail.ru

Abstract

In this work, we designed the set of equipment and the corresponding software for diagnostics of plasma parameters by Langmuir probe technique and optical emission spectroscopy under the conditions of polymer-forming plasmas. Also, we adjusted the quartz micro-balance method for the investigations of both formation and destruction kinetics for polymer films.

Keywords: plasma, software and hardware, diagnostics, methane, kinetics of polymerization

МЕТАНДА ПОЛИМЕРЛЕНУ ПРОЦЕСТЕРІНІҢ КИНЕТИКАСЫ МЕН ПЛАЗМА ПАРАМЕТРЛЕРІН ДИАГНОСТИКАЛАУ ҮШІН БАҒДАРЛАМАЛЫҚ-ҚОНДЫРҒЫЛЫҚ КЕШЕН

С.М.Баринов

«Химия және технология Иваново мемлекеттік университеті», 153000, Ф. Энгельс данғылы, 7, Иваново
E-mail: serg_barinov@mail.ru

Аннотация

Бұл жұмыста плазмада полимер-түзілу шарттарында оптикалық сәулелену спектроскопиясы және Ленгмюрдің зондтық әдістемесі бойынша плазма параметрлерін диагностикалау үшін тиісті бағдарламалық қамтамасыз ету және қондырғы жиынтығы ойлап табылды. Сонымен қатар полимерлі қабықша үшін түзілу және бұзылу кинетикасын зерттеу үшін кварцты микро-баланс әдісін реттедік.

Түйінді сөздер: плазма, бағдарламалық және аппараттық, диагностика, метан, полимерлеу кинетикасы