

Kontrola čistosti površin kovin med ionskim jedkanjem

In-situ control of sputter cleaning of metallic and semiconductor surfaces

Peter Panjan, Boris Navinšek in Andrej Cvelbar, *Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 61111*

Ljubljana

Čiščenje kontaminirane oz. oksidirane površine z ionskim jedkanjem smo kontrolirali in-situ tako, da smo merili tok sekundarnih elektronov in hitrost jedkanja. Določili smo optimalne parametre ionskega jedkanja hitroreznega jekla (HSS), ki smo ga pripravili v obliki tanke plasti in v obliki masivnega vzorca.

Ion-induced electron emission and sputtering rate were used as a monitor of cleaning process of a contaminated or oxidized surface. Experiments were performed to determine optimum conditions for Ar ion sputter cleaning process of high speed steel (HSS) in form of thin film and bulk material.

Key words: ion sputter, ion-induced electron emission, sputtering rate, surface cleanliness

1 Uvod

S problemom čistosti površin se pogosto srečujemo na številnih raziskovalnih in tehnoloških področjih. Za primer bomo navedli le nekatera:

- znanost o površinah; čista površina je prvi pogoj vsake strukturne analize površin
- polprevodniška industrija; za pripravo VLSI vezij potrebujemo zelo čiste, v nekaterih primerih celo ekstremno čiste površine silicija (npr. termična oksidacija silicija, epitaksijska rast različnih plasti)
- priprava visokokvalitetnih optičnih in metalurških prevlek, kjer je čista površina predpogoj za dobro oprijemljivost plasti
- fuzijski reaktorji; nečistoče, ki izhajajo iz sten reaktorjske posode, znižujejo temperaturo plazme.

Absolutno čisto površino dobimo lahko s prelomom polikristalnega agregata ali z razkolom monokristala. Obe operaciji moramo izvesti v ultra visokem vakuumu, tj. pri tlaku 10^{-10} mbar, da preprečimo kontaminacijo površine s plini iz residualne atmosfere.

V praksi pa se najpogosteje zadovoljimo s tehnološko čistimi površinami. Po definiciji so to površine, na katerih je koncentracija nečistoč največ nekaj procentov mono-plasti.

Nečistoče (organske in neorganske) na površini trdne snovi so lahko fizikalno adsorbirani plini (vezavna energija 0.1 do 0.5 eV), kemisorbirani plini (vezavna energija 1 do 10 eV) ali pa tanka plast ene ali več spojin (vezavna energija 1 do 10 eV). Nečistoče se pojavijo na površini materiala najpogosteje med procesom obdelovanja in preoblikovanja (npr. olja, masti), med toplotno obdelavo (npr. oksidi) in kot posledica delovanja reaktivne atmosfere (npr. korozijski produkti), lahko pa so to tudi različni

prašni delci, prstni odtisi in adsorbirana vlaga. Na površinah materialov, torej, v splošnem nastanejo: adsorpcijska plast (nekaj desetink nm), oksidna plast (nekaj 10 nm) in reakcijska plast (nekaj 10 nm).

Postopek čiščenja je odvisen: (a) od vrste nečistoč in stopnje njihove oprijemljivosti na podlago, (b) od zahtevane stopnje čistosti podlage in (c) od vrste podlage.

Prvi korak (ex-situ) čiščenja kontaminiranih površin je kemijsko jedkanje. Bistvo vsakega postopka kemijskega čiščenja je izmenično jedkanje v oksidativni in reduktivni raztopini. Značilen zgled je npr. RCA postopek čiščenja silicijevih rezin, ki ima štiri zaporedne korake jedkanja: (a) $H_2SO_4:H_2O_2$ (2:1, 10 min, $T=100-130^\circ C$), (b) $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ (1:1:5, 10 min, $T=85^\circ C$), (c) HF (od 1:20 do 1:100, 20 s) in (d) $HCl:H_2O_2:H_2O$ (1:1:6, 10 min, $T=85^\circ C$)¹. S takšnim zaporedjem jedkanja odstranimo s površine večino organskih nečistoč ter tanko plast (≈ 5 nm) silicijevega oksida.

S kemijskim jedkanjem pa nečistoč kot sta kisik in ogljik ne odstranimo v celoti. Poveča se tudi hrapavost vzorca, kar je pogosto zelo kritično (npr. pri čiščenju poliranih orodij, silicijeve rezine za VLSI vezja itd.). Problem je seveda tudi kontaminacija površine materiala po jedkanju. V nekaterih primerih si lahko pomagamo s pregrevanjem v vakuumu (če npr. silicijevo rezino pregrejemo na $800^\circ C$, z njene površine desorbira silicijev oksid, ne pa tudi ogljik).

Pregrevanja v vakuumu, kot načina čiščenja površin, ne moremo vedno uporabiti. Tak primer so podlage iz orodnega jekla, ko ne smemo prekoračiti temperature popuščanja jekla. Učinkovito čiščenje orodnih jekel pa je ključ do priprave kvalitetnih metalurških prevlek s PVD postopki nanašanja. Od čistosti površine je namreč odvisna nukleacija in adhezija plasti.

Zato že vrsto let raziskovalce zanimajo nizkotemperaturni postopki čiščenja, kot sta ionsko jedkanje in jedkanje v vodikovi plazmi. Ionsko jedkanje je standarden postopek čiščenja podlag v večini naprav za vakuumsko nanašanje (PVD) tankih plasti ^{2,3}, medtem ko je jedkanje z vodikovo plazmo v ospredju zanimanja šele zadnja leta ⁴⁻⁶.

V nadaljevanju prispevka se bomo omejili samo na ionsko jedkanje. Parametre jedkanja moramo izbrati optimalno, da se izognemo (radiacijskim) poškodbam in povečanju hrapavosti. Pri tem se pojavi vprašanje kako nadzorovati čistost površine med procesom jedkanja. Uporabimo lahko standardne analitske metode, kot so AES, SIMS, ISS, RBS ^{4,7}, vendar je uporaba le-teh na mestu samem (in-situ) zelo draga, zapletena in nedostopna širšemu krogu raziskovalcev. Zato smo se odločili, da bomo preizkusili metodo, ki temelji na merjenju emisije sekundarnih elektronov med ionskim obstreljevanjem. Ideja temelji na dejstvu, da ioni iz kontaminirane in/ali oksidirane površine izbijejo več elektronov kot iz čistega materiala ⁸. Med ionskim čiščenjem se zato tok sekundarnih elektronov zmanjšuje in postane konstanten, ko je površina očiščena.

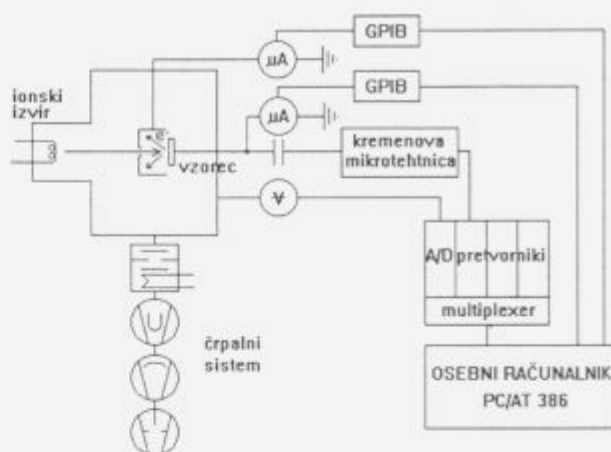
Tanko plast izbranega materiala smo v nekaterih primerih napršili na površino kremenovega kristala. Po nanosu smo plast izpostavili zraku in jo na ta način kontaminirali oz. oksidirali. Sočasno smo merili sekundarni elektronski tok, in tudi hitrost jedkanja, ki smo jo spremljali s kremenovo mikrotehniko. Izhajali smo iz opazovanj, ki so pokazala, da je hitrost jedkanja oksidov manjša od tiste za čiste materiale ⁹.

2 Eksperiment

Vse meritve smo izvedli v napravi, ki jo prikazuje **slika 1**. Eksperimentalno komoro smo izčrpali z difuzijsko in titanovo sublimacijsko črpalko do tlaka 10^{-7} mbar. Za podlage smo uporabili hitrorežno jeklo v obliki masivnega vzorca in v obliki tanke plasti, ki smo jih napršili na silicijeve rezine ali na poliran kremenov kristal. Za ionsko čiščenje smo uporabili doma izdelan nizkoenergijski (200-500 eV) Kaufmanov ionski izvir. Tok sekundarnih elektronov smo merili z Faradayevo kletko. Tanke plasti smo pripravili z naprševanjem v napravi Sputron, jih izpostavili zraku in šele nato vgradili v sistem, kjer smo jih jedkali. Vsi merilni instrumenti so bili povezani z osebnim računalnikom preko Burr Brown sistema za zajemanje podatkov.

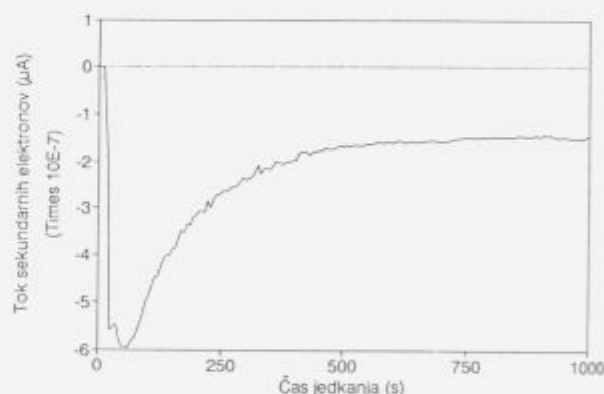
3 Rezultati in diskusija

Uporabnost metode za in-situ kontrolo čistosti površine bomo demonstrirali na primeru jedkanja poliranega masivnega vzorca iz hitroreznega jekla BRM 2 in tanke plasti istega materiala, ki smo jo napršili na poliran kremenov kristal. Na **sliki 2** je prikazan tok sekundarnih elektronov, ki so jih iz površine vzorca izbili ioni argona z energijo 400 eV, v odvisnosti od časa jedkanja. Kot vidimo se je tok elektronov ustalil po 560 s jedkanja. Ker je bil tok ionov na tarčo $30 \mu\text{A}$, je doza ionov, ki ustreza temu času jedkanja 0.016 As (ali 10^{17} ionov). Gostota toka ionov na tarčo pa je bila 0.1 mA/cm^2 .



Slika 1 Shema naprave za merjenje toka sekundarnih elektronov in hitrosti jedkanja med ionskim obstreljevanjem.

Figure 1 Schematic diagram of the experimental setup for secondary electron emission and sputtering rate measurements.

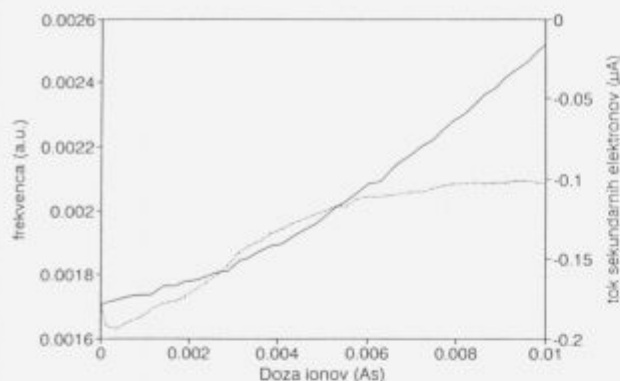


Slika 2 Tok sekundarnih elektronov v odvisnosti od časa jedkanja, pri obstreljevanju hitroreznega jekla z ioni Ar (400 eV).

Figure 2 Variation of the total secondary electron current as a function of the sputter time for high speed steel and 400 eV argon ions.

Iz meritev spremembe teže pred in po jedkanju (čas jedkanja je bil 4500 s) smo določili tudi povprečno vrednost koeficienta razprševanja, ki je bil 0.8 atomov/ion. Iz teh meritev lahko ocenimo globino kontaminiranega področja plasti, ki je nekaj deset nm. Tok sekundarnih elektronov je bil $0.5 \mu\text{A}$. Koeficient elektronske emisije je torej 0.017 elektronov/ion, kar pomeni da v povprečju šele vsaki 60 ion izbije en elektron.

Na **sliki 3** sta prikazani meritvi toka sekundarnih elektronov in hitrosti jedkanja BRM 2 tanke plasti v odvisnosti od doze ionov argona z energijo 200 eV. Plasti smo napršili na poliran kremenov kristal. Doza ionov, ki je potrebna, da postaneta tok sekundarnih elektronov in hitrost jedkanja konstantna je enaka za obe vrsti meritev



Slika 3 Frekvenca kremenovega kristala, ki je sorazmerna hitrosti jedkanja (a) in tok sekundarnih elektronov (b) v odvisnosti od doze ionov pri obstreljevanju tanke plasti iz hitroreznega jekla z ioni Ar (200 eV).

Figure 3 The frequency of quartz crystal (a), which is proportional to sputter rate and secondary electron current (b) of high speed steel as a function of ion dose; the argon ion energy was 200eV.

⁹ P. Panjan, B. Navinšek in A. Žabkar, Zbornik referatov simpozija o elektronskih sestavnih delih in materialih, Topolščica (1987) 333

in je v primerjavi z masivnim vzorcem za red velikosti manjša. Razlago za to bo treba iskati bodisi v manjši hrapavosti površine ali preprosto v drugačni pripravi površin.

4 Sklep

Preliminarne meritve toka sekundarnih elektronov in hitrosti jedkanja med ionskim obstreljevanjem, so pokazale, da lahko ti dve metodi koristno uporabimo pri in-situ kontroli ionskega jedkanja. Določili smo optimalne parametre čiščenja vzorcev iz hitroreznega jekla z ionskim jedkanjem.

5 Literatura

- ¹ M. Maček and I. S. Liu, Proceedings of 21st Inter. Conf. on Microelectronics, Ed. R. Osredkar and M. Hrovat, Bled, 1993, p.323
- ² E. Taglauer, Applied Physics A 51 (1990) 238
- ³ H.M. Gabriel and K.H. Kloos, Vak.-Tech., 33, 8 (1984) 242
- ⁴ J. Ramm, E. Beck, A. Zügler, A. Domman and R.E. Pixley, Thin Solid Films, 222 (1992) 126
- ⁵ P. Raynaud and C. Pomot, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (3), Ma/Jun (1993) 699
- ⁶ M. Mozetič in M. Kveder, Vakuunist 29 (1992) 4
- ⁷ N. Eguchi, V. Grajewski, H.H. Uchida and E. Fromm, Mater. Sci. and Engineering, A139 (1991) 339
- ⁸ D. Hasselkamp, A. Scharmann, Vak.-Tech. 31 (1982) 242