

# PLAZEMSKO ČIŠČENJE

Mag. Miran Mozetič in Miha Kveder, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko,  
Teslova 30, 61111 Ljubljana

## DISCHARGE CLEANING

### ABSTRACT

The technology of the discharge cleaning of inner walls of vacuum devices is described.

### POVZETEK

Prikazujemo tehnologijo plazemskega čiščenja notranjih površin vakuumskih naprav.

## 1 Uvod

Sodobni tehnološki procesi, ki se odvijajo v vakuumskih sistemih, zahtevajo izredno čistost površin. V mnogih primerih želimo, da je površina atomsko čista, kar pomeni, da na njej ni tujih atomov. Popolne atomske čistosti površine seveda v praksi ne moremo nikdar doseči. Vendar pa s sodobnimi metodami čiščenja v visokovakuumskih sistemih lahko dosežemo takšno čistost površine, da je gostota tujih atomov na površini več velikostnih redov manjša od gostote atomov, ki sestavljajo originalno površino materiala. Takšno površino v praksi imenujemo atomsko čisto. Takšno atomsko čistost površine npr. zahtevamo pri končnem črpanju elementov, ki za pravilno delovanje zahtevajo trajen visoki vakuum, ali pa pri površinah, ki so pripravljene za depozicijo raznih plasti.

Včasih se zadovoljimo že s tem, da površina sicer ni atomsko čista, pač pa zahtevamo, da je koncentracija nekaterih vrst nečistoč zelo majhna. Pogosto se želimo znebiti korozivnih elementov, npr. kisika, vode, klora in žvepla, toleriramo pa druge vrste tujih atomov, npr. vodik.

V obeh primerih se moramo lotiti čiščenja površin. V nadaljnjem besedilu predstavljamo nekatere metode, ki se standardno uporabljajo za čiščenje površin v vakuumu, s poudarkom na plazemskem čiščenju.

## 2 Nečistoče na površinah

Površine elementov, ki jih vgradimo v vakuumski sistem, nikdar niso čiste. Najmanj, kar lahko vedno pričakujemo, je tanka plast adsorbiranih molekul plinov, ki tvorijo atmosfero. Le-te so lahko na površini fizisorbirane, kemisorbirane ali kondenzirane. Pogosto najdemo na površinah še molekule organskih snovi, tanke plasti oksidov pa tudi žveplo in klor. Predvsem slednji je izredno škodljiv, saj zaradi majhne velikosti atoma zlahka prodre v notranjost kovine in katalizira oksidacijo nekaterih kovin.

## 3 Nekateri postopki čiščenja

### 3.1 Temeljno čiščenje

Preden se lotimo vgradnje elementov v vakuumski sistem, jih je treba grobo očistiti. To storimo običajno z mehanskim čiščenjem in kemijskim poliranjem. Za različne materiale obstajajo mnogi recepti za kemijsko

poliranje /1/. Bakrene elemente npr. dobro očistimo v mešanici kislin (33 ut. % dušikove kisline, 33 ut. % ortofosforne kisline in 33 ut. % ledocetne kisline).

### 3.2 Prežarevanje v kontrolirani atmosferi

Naslednji postopek čiščenja, ki se standardno uporablja za pripravo elementov, ki jih vgradimo v vakuum, je prežarevanje v kontrolirani atmosferi. Na površinah mnogih kovin je v splošnem prisotna plast oksidov, v kateri tipično najdemo tudi ogljik, klor in žveplo. Večino teh nečistoč lahko odstranimo z izmeničnim prežarevanjem v oksidativni (kisik ali dušikov oksid) in reduktivni (vodik) atmosferi. Dolžina čiščenja, tlak plina in temperatura, pri kateri čiščenje poteka, so odvisni od vrste materiala, debeline plasti nečistoč in posebnih zahtev. Natančni podatki za parametre čiščenja so zbrani v literaturi /2/. Žal je v mnogih primerih nepraktično menjavati oksidativno in reduktivno atmosfero, zato smo na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani našli dokaj uspešen recept za poenostavitev procedure. Elemente namreč prežarevamo v vlažnem vodik. Vodik je reduktivna atmosfera in dobro reagira z oksidnimi plastmi, kisik iz vode pa oksidira trdovratne ogljikovodike. Prežarevanje v kontrolirani atmosferi ima še eno dobro lastnost: pri visoki temperaturi popustijo morebitne napetosti v materialih, kar je še posebej pomembno za materiale, ki jih uporabljamo pri spojih steklo - kovina in keramika - kovina.

### 3.3 Čiščenje v vakuumskem sistemu

Ko smo elemente grobo očistili in jih prežarili v kontrolirani atmosferi, jih lahko vgradimo v visokovakuumske sisteme. Žal elementi še vedno niso niti približno atomsko čisti. Brž ko jih vzamemo iz peči, se na njih adsorbirajo plini, površinska plast mnogih kovin pa se v kratkem času oksidira. Prej opisani metodi sta torej uspešni zgolj kot predpriprava površin. Sedaj je na vrsti čiščenje v samem vakuumskem sistemu (postopek *in situ*). Postopki čiščenja v vakuumskem sistemu so v grobem trije: pregrevanje v visokem vakuumu, kemijski in fizikalni postopki.

### Pregrevanje v vakuumu

Kot smo že omenili, je na površinah elementov, ki so vgrajeni v vakuumski sistem, plast adsorbiranih atomov ali molekul. Fizisorbirane molekule zlahka odstranimo z razmeroma kratkotrajnim črpanjem v visokem vakuumu pri sobni temperaturi. Karakteristični čas desorpcije fizisorbiranih plinov je nekaj sekund ali kvečjemu minut (odvisno od razmerja med učinkovito črpalno hitrostjo in notranjo površino sistema).

Kondenziranih nečistoč na površini (predvsem vodna para) navadno ne moremo odstraniti v doglednem času zgolj s črpanjem. Površine elementov moramo med črpanjem pregrevati. Sodobni vakuumski sistemi

so pregrevni do 400°C, kar pomeni, da se karakteristični čas desorpcije skrajša za velikostni red. Desorpcija plinov je prav tako dobro razložena v literaturi /3/.

### Kemijsko plazemsko čiščenje

S pregrevanjem do 400°C v vakuumu smo odstranili večino fizisorbiranih in kondenziranih plinov. Nedotaknjene pa smo pustili kemisorbirane pline in tanke plasti oksidov, pa tudi drugih kemijsko vezanih nečistoč. Če se želimo znebiti teh vrst nečistoč, ne gre brez uporabe plazme.

Plazma je izredno širok pojem, zato se takoj omejimo na nizekotlačne plazme, to so tiste, ki jih generiramo v vakuumskih sistemih. Tlak plina v takšnih plazmah je navadno manjši od 1 mbar. Za delovni plin uporabimo reduktivne pline (za čiščenje oksidov, kloridov, sulfidov) in oksidativne pline (za odstranjevanje ogljikovodikov). Postopek je le na prvi pogled podoben prežarevanju v kontrolirani atmosferi. Bistvena prednost plazme je namreč v tem, da molekule vodika, kisika itd. v plazmi razpadejo na atome, ki so kemijsko izredno aktivni. V razmeroma preprostih plazmah smo dosegli 60 % stopnjo disociiranosti vodika /4/. Takšno stopnjo disociiranosti dosežemo v pečeh šele pri temperaturi 10000°C. Bistvena prednost plazme pred prežarevanjem je torej v tem, da s plazmo že pri sobni temperaturi dosežemo efekte, ki so sicer mogoči šele pri zelo visokih temperaturah. To prednost plazme so izdatno izkoristili kemiki, ki dandanes v plazmi pridobivajo snovi, katerih sinteza je s termodinamskega vidika praktično nemogoča /5/. Na tem mestu omenimo še bistveno pomanjkljivost uporabe plazme: tehnologija ni primerna za odstranjevanje debelejših plasti nečistoč.

Plazmo ustvarimo tako, da damo plin v električno polje primerne jakosti. Za čiščenje površin so najbolj primerne plazme, ki jih generiramo z RF generatorjem. Tipična frekvenca nihanja električnega polja je 10 MHz. Tipična moč generatorja je 1 kW. S takšnim načinom vzbujanja preide plin v stanje plazme v širokem območju tlakov med  $10^1$  mbar in  $10^{-6}$  mbar (odvisno od nekaterih drugih parametrov, kot so razsežnosti razelektrivne komore, vrsta plina, usklajenost bremena z generatorjem...). Plazmo vzbujamo z induciranim poljem tuljave, ki je vezana na RF generator. S tem se izognemo neželenim lastnostim kapacitivne plazme, predvsem odprševanju.

Na površinah, ki so izpostavljene toku aktivnih delcev, potekajo kemijske reakcije. Poglejmo si nekoliko podrobneje vpliv vodikove plazme na tanko plast bakrovega oksida. Monoplast bakrovega oksida se lahko reducira že v nekaj sekundah. Redukcija debelejših plasti je dolgotrajnejša /6/. Tako npr. 10 nm debelo plast bakrovega oksida odstranimo v desetih minutah v plazmi pri totalnem tlaku 0.5 mbar, temperaturi površine 50°C, in gostoti toka atomov na površino  $6 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  /7/.

S takšnim postopkom smo odstranili s površine ves oksid, pa tudi večino atomov klora in žvepla /8/. S tehnologijo kemijskega plazemskega čiščenja lahko torej

odstranimo s površin skoraj vse nečistoče. Na površini snovi, ki kemisorbirajo vodik, ostane le monoplast vodikovih atomov.

Podobno velja za čiščenje plasti ogljikovodikov v kisikovi plazmi. Metoda se standardno uporablja za odstranjevanje fotouporne plasti pri proizvodnji mikročipov. Aktivni delci iz kisikove plazme (atomi, ozon in vzbujene molekule) reagirajo z ogljikovodiki. Reakcijski produkti so predvsem CO, OH, H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub>. Postopek je dobil celo svoje ime, namreč *plasma ashing* /9/.

### Fizikalno plazemsko čiščenje

S kemijskim plazemskim čiščenjem smo se znebili vseh nečistoč razen morebitne kemisorbirane plasti delovnega plina.

To pa lahko odstranimo samo z obstreljevanjem površine z energijskimi ioni. Za različne materiale obstajajo različni recepti uporabe ionov. V splošnem pa veljajo naslednje zakonitosti:

- Vedno uporabljamo ione žlahtnih plinov.
- Energija ionov naj bo reda velikosti 10 eV. Pri večjih energijah ionov prihaja že do izdatnega odprševanja atomov z originalne površine ali celo defektov na površinah (tvorbe konic stožčaste oblike) /10/.
- Masa ionov, s katerimi obstreljujemo površino, naj bo približno enaka masi atomov, ki jih želimo odstraniti. Za desorpcijo vodika bomo tako uporabili ione helija.
- Tok ionov na površino naj bo čim večji in čim bolj homogen. Za dosego visoke stopnje ioniziranosti v plazmi priporočamo uporabo Penningovih zmesi plinov.

Z vsemi opisanimi metodami čiščenja smo praktično dosegli atomsko čistost površine. Opisane metode so npr. uporabili za čiščenje površin tokamakov /11/.

### Doseganje idealne čistosti površin

Bralcu, ki se ne zadovolji s približno atomsko čistostjo površin, je na voljo še ena metoda čiščenja, ki pa se redko uporablja. To je metoda nizkotokovnih visokonapetostnih vakuumskih prebojev. Vzemimo, da imamo nekje na površini gručo tujih atomov. Površino nabijemo na potencial več kilovoltov. Ugotovili so, da pride do vakuumskega preboja navadno na mestu, kjer se nahaja gruča tujih atomov /12/. Takoj po preboju se napetost sesede, tako da ne poškodujemo originalne površine, ampak se desorbirajo samo tuji atomi. Tehnologijo uporabljajo na LEVT pri proizvodnji miniaturnih katodnih elektronk.

## 4 Sklepi

Prikazali smo različne metode čiščenja površin elementov, ki jih vgrajujemo v vakuumске sisteme. Za različne potrebe uporabljamo različne metode. Običajna priprava površin elementov za visokovakuumske

sisteme vsebuje zgolj grobo čiščenje, prežarevanje v kontrolirani atmosferi in morebitno pregrevanje v visokem vakuumu. Za pripravo površin za nanašanje tankih plasti je treba uporabiti eno ali obe metodi plazemskega čiščenja. Pri tem uporabimo kemijske metode predvsem v primerih, ko se želimo znebiti tankih plasti kemijsko vezanih nečistoč (npr. kovinskih oksidov). Sicer pa največ uporabljajo metodo obstreljevanja površin z ioni. Naprave za plazemsko čiščenje izdelujejo mnoge večje firme, ki se ukvarjajo s proizvodnjo vakuumskih elementov. Metoda nizkotokovnih visokonapetostnih prebojev je izredno zahtevna in njeno uporabo odsvetujemo.

## 5 Literatura

- /1/ W. J. Tergart: The Electrolytic and chemical polishing of metals, Pergamon Press, London (1959).
- /2/ M. Grunze, H. Ruppender and O. Elshazly: Chemical cleaning of metal surfaces in vacuum systems by exposure to reactive gases, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988), 1266.
- /4/ R. J. Elsey: Outgassing of vacuum materials - part I, Vacuum 25 (1975), 299; part - II, Vacuum 25 (1975), 347.
- /5/ F. Brecej, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič: Behavior of catalytic probes at low pressure, Vacuum, v tisku.
- /6/ H. V. Boenig: Plasma science and technology, Cornell University Press, London (1982).
- /7/ F. Brecej and M. Mozetič: Reduction of metal oxide thin layers in hydrogen plasma, Vacuum 40 (1990), 177.
- /8/ M. Mozetič, M. Drobnič, F. Brecej and M. Kveder: Efficiency of copper oxide reduction by hydrogen plasma, Proc. XX ICPIG (1991), 235.
- /9/ M. Mozetič, B. Kambič in M. Drobnič: Površinska obdelava korodiranih kovin, Zbornik referatov SD-91 (1991), 354.
- /10/ B. Chapman: Glow discharge processes, J. Willey & Sons, New York (1980), p.297.
- /11/ O. Auciello and R. Kelly: Ion bombardment modification of surfaces, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1984).
- /12/ H. Amemia, S. Ishii, H. Oyama, Y. Sakamoto, H. Minagawa, T. Satake, M. Hashiba, T. Yamashina, N. Noda, Y. Hori, K. Akaishi, A. Miyahara, T. Banno, J. Winter, K. Hottker and W. Bieger: Characteristics of cleaning and carbonizing plasmas in TEXTOR, Jap. J. Appl. Phys. 26 (1987), 1534.
- /13/ A. van Oostrom and L. Augustus: Electrical breakdown between stainless steel electrodes in vacuum, Vacuum 32 (1982), 127.

---

## Čestitka prof. dr. Francu Vodopivcu ob izvolitvi v državni svet Republike Slovenije

**Prof. dr. Franc Vodopivec** je član izvršnega odbora DVTS in je bil naš kandidat za državni svet. Na volitvah je med osmimi kandidati zmagal z 91 elektorskimi glasovi od 140 ali s 65% vseh glasov.



Ob tej priliki želimo našim članom kratko predstaviti našega slavljenca.

Rodil se je 8.10.1931 v Rakitniku pri Postojni, leta 1956 je končal študij metalurgije na Univerzi v Ljubljani. Doktorsko disertacijo je zagovarjal l. 1962 na Univerzi v Parizu. Zaposlen je že od vsega začetka na Metalurškem inštitutu, sedaj Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije, kjer je ustanovil in vodil laboratorij za mikrostrukturne raziskave, od l. 1990 pa je direktor inštituta. Poznamo ga kot raziskovalca "od glave do petá", njegova bibliografija obsega 150 enot. Znan je tudi kot predavatelj doma in na tujem, oblikovalec raziskovalne sfere ter publicist in prejemnik najvišjega priznanja za znanstveno delo, Kidričeve nagrade.

Prepričani smo, da bo uspešno zastopal raziskovalce v državnem svetu.

**dr. Jože Gasperič**  
DVTS - Društvo za vakuumsko  
tehniko Slovenije

