

## ENERGIJSKO LOČLJIVA MASNA SPEKTROSKOPIJA PLAZME

Marijan Maček, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana; Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

### Energy-resolved mass spectroscopy of plasma

#### ABSTRACT

Basic principles of quadrupole mass spectrometer (QMS) is described, one of the key elements of energy-resolved mass spectroscopy of plasma and residual gases. From the fundamental Mathieu equations which describe the movement of ions in quadrupole field, stability criteria are derived for the transmission of ions with precisely defined mass-to-charge ratio ( $M/e$ ) through the spectrometer. Based on the understanding of the QMS principles, two modes of operation are described: by constant resolution  $M/\Delta M$  and by constant  $\Delta M$ , with an emphasis on advantages and disadvantages of respective modes. The construction of modern spectrometers is briefly presented, including ionization chamber, ion optics and counter electronics. Two typical examples of mass spectroscopy of plasma are also given.

#### POVZETEK

Podan je opis delovanja kvadrupolnega masnega spektrometra (QMS), ključnega elementa energijsko ločljive masne spektroskopije plazme in rezidualnih plinov. Iz osnovnih Mathieuevih enačb, ki opisujejo gibanje iona v kvadrupolnem polju so izvedeni stabilnostni pogoji, pri katerih spektrometer prepušča ione s točno določenim razmerjem med maso iona  $M$  in nabojem  $e$ , tj.  $M/e$ . Na osnovi razumevanja delovanja QMS sta razložena načina delovanja s konstantno resolucijo  $M/\Delta M$  in konstantnim  $\Delta M$  s poudarkom na dobrih in slabih straneh posameznega načina meritve. Na kratko je prikazana tudi izvedba sodobnih spektrometrov od ionizacijske celice oziroma ionske optike do števne elektronike. Podana sta še dva značilna primera uporabe masne spektroskopije plazme.

#### 1 UVOD

Plazemsko podprti procesi so v modernih tehnologijah našli zelo široko uporabo. Tako so danes osnova za nanose tankih plasti v polprevodniških tehnologijah, znane pod nazivi Plasma Enhanced/Assisted Chemical Vapor Deposition (PECVD, PACVD) /1,2/. Za nanose trdih ali korozijsko obstojnih prevlek (TiN, TiAlN, CrN) se uporabljajo postopki, znani z nazivom PVD (Physical Vapor Deposition). Poleg postopkov plazemsko podprtega nanašanja materialov je pomembno tudi plazemsko jedkanje in čiščenje, brez katerega ne bi bilo modernih polprevodniških tehnologij /2/. Široko uporabo so dosegli plazemski postopki tudi pri obdelavi površin /1/, kot je utrjevanje z ionskim nitriranjem, boriranjem ali ogljičenjem. Ti postopki nadomeščajo konvencionalne visokotemperaturne postopke površinske obdelave jekel, ki mnogokrat prav zaradi visoke temperature niso mogoči. Pomembno vlogo pa ima plazma tudi pri čiščenju in aktivaciji površin (predvsem različnih plastičnih mas), s katerim se doseže nižja površinska napetost /1,3/ in s tem omogoči dober oprijem premazov.

Razlog, zakaj so se plazemsko podprti postopki tako uveljavili, je v naravi same plazme. Plazma je četrto stanje materije, ki se odlikuje z visokimi temperaturami. V primeru hladne plazme, kakršna se uporablja za večino tehnoloških procesov, velja slednje le za elektrone, ki imajo povprečne energije od 1 do 10 eV (1 eV ustreza temperaturi 11.600 K), medtem ko imajo težki delci (ioni, vzbujeni radikali) mnogo nižjo temperaturo, vendar višjo od okolice in termično ravnovesnih molekul plina. Iz osnov fizike je znano, da je prenos energije iz lahkega elektrona z maso  $m_e$  na težko

molekulo/radikal z maso  $M$  pri elastičnem trku minimalen in sicer sorazmeren razmerju mas obeh delcev,  $W_{tr} = (2m_e/M)W_i$ . Vroči elektroni so potrebni predvsem za vzbujanje molekul plina. Te so namreč v osnovnem stanju, termično ravnovesnem z okolico, sorazmerno kemijsko neaktivne. Ko pa vroči elektroni izmenjajo preko neelastičnega trka energijo z molekulo, jo vzbude v višja rotacijska in vibracijska stanja. Pri dovolj velikih energijah pa pride tudi do ionizacije in cepitve molekule na radikale, ki so med nevtralnimi delci še posebej aktivni, tudi pri nizkih in srednjih temperaturah. Zato večina reakcij v plazmi poteka neprimerno hitreje kot v termično ravnovesnem plinu. Poseben efekt pa dajejo pozitivno nabiti ioni, ki bombardirajo površino z energijo  $|q(U_{pl} + U_{bias})|$ , in s tem še dodatno povzročajo dovajanje energije med rasto plasti, kar se izraža v usmerjeni rasti kristalov v tanki plasti, povečani migraciji atomov na površini, kar povzroči boljše pokrivanje stopnic, ali povzroče usmerjeno jedkanje med postopki reaktivnega ionskega jedkanja (RIE).

Če hočemo uspešno uporabljati katerikoli plazemski postopek, moramo poznati osnovne parametre plazme:

- gostoto nevtralnih delcev ( $n_n$ )
- gostoto elektronov ( $n_e$ ) in ionov ( $n_i$ ), ki sta v kvazi-nevtralni plazmi enaki ( $n_i = n_e = n$ )
- energijsko porazdelitev nevtralnih delcev, ionov in elektronov ( $f_{n,i,e}(W)$ )

Medtem ko je temperaturo elektronov in gostoto plazme sorazmerno lahko izračunati iz krivulje I-V, izmerjene z Langmuirjevo sondo, je določitev energijske porazdelitve (energijska spektroskopija) težkih nabitih in nenabitih delcev in tudi sama sestava plazme (masna spektroskopija) opravilo, ki zahteva sorazmerno kompleksno opremo. To je nujno, če hočemo kvalitativno in kvantitativno opisati procese v katerem koli kompleksnejšem plazemskem postopku, kot je to plazemsko jedkanje, ki se izvaja v mešanici plinov ( $CF_4$ , He,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ), ali pri depoziciji trdih karbonitridnih prevlek (Ti(CN), Cr(CN)). Pri teh postopkih se namreč tvori množica pozitivnih in negativnih ionov in radikalov v skladu s cepitvenim vzorcem.

#### 2 Masna spektroskopija

Spektroskopija nam poda energijsko in/ali masno porazdelitev analiziranih delcev, v primeru spektroskopije plazme torej porazdelitve nevtralov in pozitivno ter negativno nabitih ionov. Za masno spektroskopijo, ki bo predmet nadaljnje obravnave so na voljo v glavnem tri vrste analizatorjev /1, p.115/:

- magnetni spektrometer, ki selekcionira ione na osnovi gibalne količine (mv)
- spektrometer na čas preleta, ki izmeri hitrost ionov
- kvadrupolni masni spektrometer (QMS), ki določi razmerje  $M/e$  /4,5,6/.

Ker opis vseh treh postopkov presega normalni obseg članka, in zaradi aktualnosti QMS, ki se uporablja ne samo za diagnostiko plazme, temveč tudi za analizo

rezidualnih plinov v vakuumskem sistemu (RGA), se bom omejil le na opis delovanja kvadrupolnega masnega spektrometra.

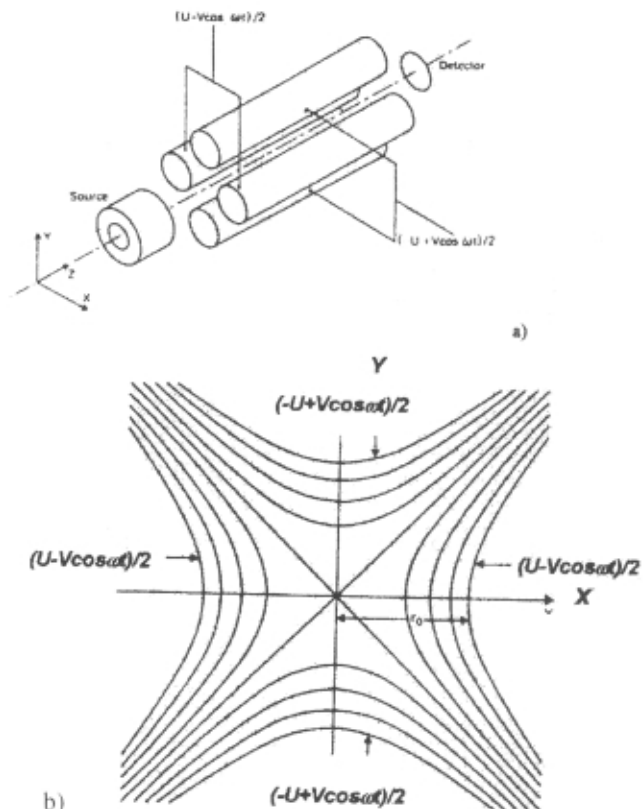
### 2.1 Principi delovanja kvadrupolnega masnega spektrometra QMS

QMS je od vseh navedenih metod masne spektroskopije doživel najširšo uporabo predvsem zaradi svoje sorazmerno preproste in kompaktne konstrukcije, linearne masne skale in relativno hitre meritve.

Srce spektrometra je kvadrupolni masni filter, ki je sestavljen iz 4 vzporednih, prevodnih palic, kakor je prikazano na sliki 1 a,b. /5,7/. Po opisu v referencah ima električni potencial  $\Phi(x,y)$  med neskončno dolgimi palicami analizatorja, razmaknjenimi za radij kvadrupolnega polja  $r_0$  in paroma povezanimi na potencial  $\pm\Phi_0/2$ , obliko hiperbol:

$$\Phi(x,y) = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} \tag{1}$$

za katere so značilne 4 asimptote pod kotom 45°. Gibanje iona v kvadrupolnem električnem polju, napajanjem s konstantno napetostjo (U) in izmeničnim signalom s frekvenco  $\omega=2\pi f$  ter amplitudo V, kar je  $\pm(U-V\cos(\omega t))$ , opišemo v smeri z s t. i. Mathieuevimi enačbami /7/:



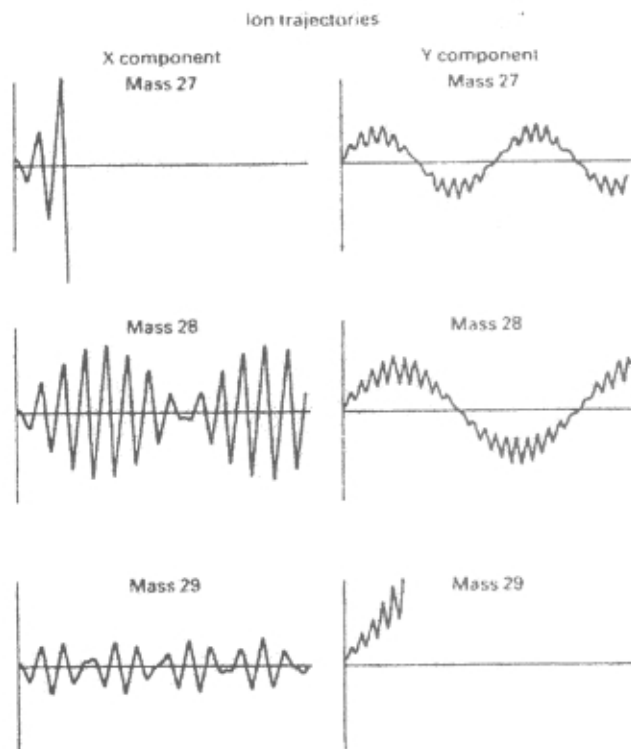
Slika 1: Shematični prikaz kvadrupolnega masnega spektrometra (a) in električnega polja v ravnini x-y (b)

$$\ddot{x} + \frac{e}{Mr_0^2}(U - V\cos(\omega t)) = 0 \tag{2a}$$

$$\ddot{y} + \frac{e}{Mr_0^2}(U - V\cos(\omega t)) = 0 \tag{2b}$$

Gibanje v smeri osi z je neuspešno,  $z=0$ , ion se giblje konstantno s svojo vstopno hitrostjo, seveda če med vstopom in izstopom filtra ni potencialne razlike.

Gibanje iona, opisano z enačbama (2a, b), je dokaj komplicirano. Numerične rešitve trajektorij za gibanje ionov z  $M/e = 27, 28$  in  $29$  v kvadrupolu ( $r_0 = 2,75$  mm,  $f = 2$  MHz,  $U_{dc} = 20$  V,  $V_{rf} = -122$  V) so prikazane na sliki 2. Ioni, lažji od želene mase, so nestabilni v smeri x, težji pa v smeri y. Stabilne rešitve enačb (2a,b) so možne le za določen izbor parametrov (M,  $r_0$ , f, U, V).



Slika 2: Numerično izračunane trajektorije ionov z maso M = 27, 28, in 29 v kvadrupolu z radijem polja  $r_0 = 2,75$  mm in frekvenco izmeničnega signala  $f = 2$  MHz

Če naredimo substitucije:

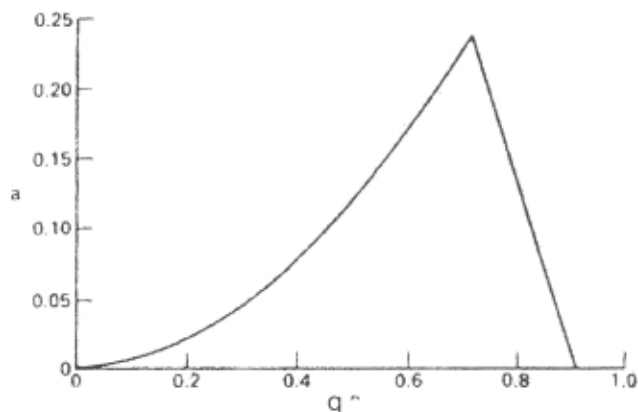
$$a = \frac{4eU}{M\omega^2 r_0^2}, \quad q = \frac{2eV}{M\omega^2 r_0^2}, \quad \zeta = \frac{\omega t}{2} = \pi f t \tag{3}$$

preidejo enačbe (2a, b) v standardno obliko Mathieujeve enačbe:

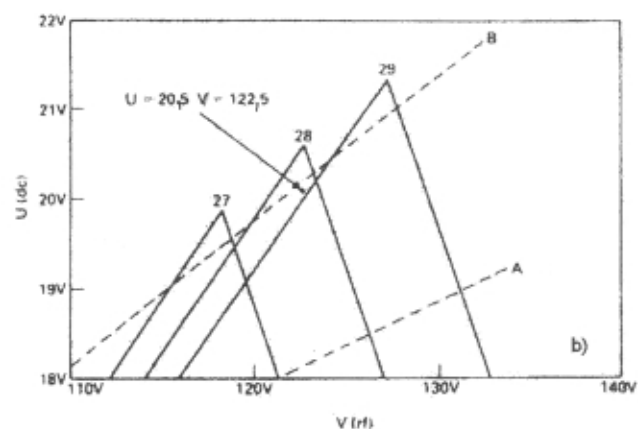
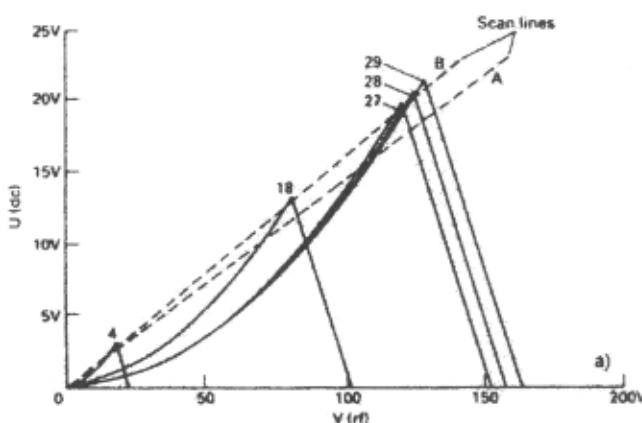
$$\frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} + (a - 2q\cos(2\zeta))u = 0 \tag{4}$$

V praksi uporabne stabilne rešitve leže znotraj »trikotnika«, prikazanega na sliki 3. Vrh stabilnega področja je pri  $q = 0,706$ . Iz enačbe (3) izhaja linearna zveza med  $M/e$  in amplitudo napetosti RF-signala:

$$\frac{M}{e} = \frac{2V}{r_0^2 \omega^2} \quad (5)$$



Slika 3: Stabilnostni diagram za vrednosti  $a$  in  $q$ , definirane v enačbi (3)



Slika 4. Stabilnostni diagram za napetosti  $U_{DC}$  in  $V_{RF}$  in mase do  $AMU = 29$  pri skeniranju s konstantno ločljivostjo  $M/\Delta M$  (trajektorija A) in konstantnim  $\Delta M$  (trajektorija B). b) Shematični prikaz skeniranja s konstantnim  $\Delta M$  (B) in  $M/\Delta M$  (A) v okolici  $m/e = 28$

Ločljivost spektroskopa  $M/\Delta M$  se spreminja, če spreminjamo parameter  $a$ , določen v enačbah (3). Večji kot je  $a$ , večja je ločljivost QMS (slika 3), dokler noben ion ne more preleteti masnega filtra. Majhna sprememba parametra iz  $a = 0,233$  v  $a = 0,236$  poveča ločljivost  $M/\Delta M$  iz 50 na 500. Seveda se vse nastavitve napetosti  $U$ ,  $V$  in razmerja  $U/V$ , ki določa ločljivost, izvajajo avtomatsko z uporabo elektronike.

Meritev lahko izvajamo na dva načina:

- pri meritvah s **konstantno ločljivostjo  $M/\Delta M$**  vzdržujemo razmerje med enosmerno in izmenično napetostjo nespremenjeno. Ta način ima neprijetno slabost. Z naraščajočim  $M/e$  narašča tudi  $\Delta M$ , vendar ostaja prepustnost nespremenjena v vsem območju  $M/e$ . Če torej pri ločljivosti  $M/\Delta M = 50$  lahko ločimo 1 AMU (atomska masna enota) pri masi  $M = 50$ , pa lahko pri masi  $M = 500$  ločimo le  $\Delta M = 10$ . Shematično je meritev s konstantno ločljivostjo prikazana na sliki 4 a, trajektorija A.
- pri meritvi s **konstantnim  $\Delta M$**  izberemo izmenično napetost tako, da bodo  $\Delta M$  konstantne (značilno manj kot 1 AMU) za ves obseg  $M/e$ . V tem primeru mora konstantna napetost  $U$  slediti izmenični napetosti  $V$  po naslednji zvezi  $U = KV + U_{offset}$ , pri čemer je  $K$  konstanta in  $U_{offset}$  negativna napetost, katere pomen je razviden s slike 4b /8/. Na tej sliki je tudi prikazano območje vrednosti napetosti  $V$  pri dani vrednosti  $U$ , ko bo filter prepuščal izbrane ione. Manjša kot je  $U_{offset}$ , manjša bo širina vrhov v spektru. V literaturi je širina določena dokaj poljubno, vse od širine pri 50% višine vrha, pa do širine pri 5% največje intenzitete. Pomanjkljivost tega načina delovanja je obratno sorazmerna odvisnost prepustnosti masnega filtra od mase ( $\propto (M/e)^{-1}$ ).
- Obstaja tudi možnost meritve pri zelo majhni, **konstantni napetosti  $U$** . V tem primeru bo filter prepuščal vse ione v območju spreminjanja RF-napetosti. Na ta način lahko izmerimo totalni tlak /7/.

## 2.2 Ločljivost QMS

Čeprav bi moral biti QMS v principu izdelan iz hiperboličnih palic, so skoraj vsi spektrometri izdelani iz okroglih zaradi enostavnosti konstrukcije. Premer palic  $r$  je nekoliko večji kot polovični razmik med njimi  $r_0$ , torej je  $r/r_0 = 1,148$  /7/. Zelo pomembna je njihova natančna namestitve. Za to so potrebna posebna orodja, kar pomeni, da je to domena servisov. Nепорavnost palic se pokaže v slabo oblikovanih vrhovih, lastnosti pa hitro padajo z naraščajočo maso.

Širina vrhov v spektru  $\Delta M$  je določena z naslednjo enačbo /7/:

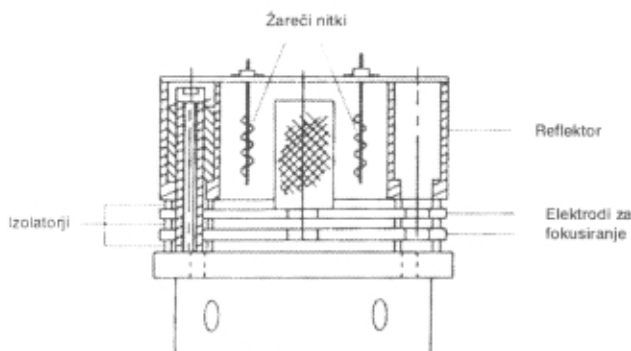
$$\Delta M = \frac{4 \cdot 10^9}{f^2 l^2} V_z \quad (6)$$

Enačba pokaže pomembnost povečevanja frekvence  $f$  in dolžine  $l$  spektrometra ter zmanjševanje vstopne napetosti  $V_z$ , ki je okrog 3 - 15 V /8/. Vendar pa na žalost vstopne energije ne moremo poljubno znižati, prav tako pa smo omejeni s fizično velikostjo QMS-filtra.

Iz enačb (5) in (6) izhaja, da je območje delovanja QMS omejeno le z napetostjo  $V$ , vendar se pri delu s konstantnim  $\Delta M$  pri večjih masah pojavi problem prepustnosti spektrometra. Ta dela namreč s parametri  $a$  in  $q$  na vrhu konice stabilnega področja (slika 3). Amplitude oscilacije ionov so velike, zato tudi verjetnost, da zadevajo elektrodo. Prepustnost pada hitreje kot  $(M/e)^{-1}$ , zato govorimo o »masni diskriminaciji«, ki se jo da deloma odpraviti s primernimi vstopnimi in izstopnimi zaslonkami.

### 2.3 Ionski izvir

Če s QMS izvajamo analizo nevtralnih delcev v plazmi ali analizo rezidualnih plinov, mora biti spektrometer opremljen z ionskim izvirom. Značilen primer je prikazan na sliki 5. Ionski izvir značilno deluje s konstantnim tokom 1- 1,5 mA pri napetosti -70 V proti sredinski elektrodi, ki je navadno kovinska mrežica, s čimer se poveča verjetnost ionizacije. Pri izbiri napetosti in kasnejši interpretaciji spektrov radikalov pa je potrebna previdnost. Pri omenjeni energiji elektronov 70 eV lahko pride do razcepitve molekul v samem ionskem izviru. Zato je treba v primeru dvoma izvesti meritev s spremenljivo energijo 0-150 eV in ugotavljati energijo,



Slika 5: Prikaz značilnega ionskega izvira

pri kateri se pojavijo določeni ioni (appearance potential). Kot primer naj navedem podatke za vodik /9/:

- $H_2 \rightarrow H_2^+$ ,  $E_i = 15,4$  eV
- $H_2 \rightarrow H_1^+$ ,  $E_i = 18,1$  eV
- $H_1 \rightarrow H_1^+$ ,  $E_i = 13,6$  eV

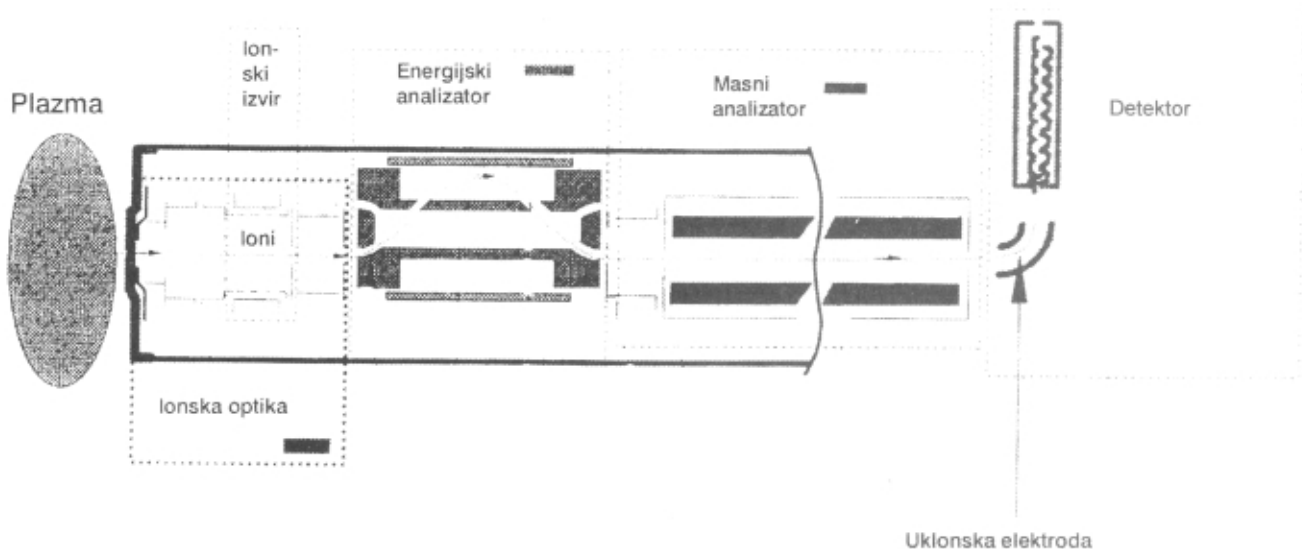
Če torej hočemo zaznati prisotnost atomarnega vodika, mora biti ionizacijska energija izvira pod 18,1 eV.

### 2.4 Detekcija ionov

Po končanem filtriranju ionov z izbranim razmerjem  $M/e$  jih je treba prešteti. Najpreprostejši način je z uporabo Faradayeve čaše, v kateri se ioni nevtralizirajo z elektroni, izmerjen elektronski tok pa je enak ionskemu, saj konstrukcija čaše ne dovoljuje sekundarnim elektronom izhod iz nje. Ker so tokovi zelo majhni, je potreben dober ojačevalnik; kljub temu pa je spodnja meja detekcije dobre Faradayeve čaše okrog  $10^{-14}$  A ali  $\approx 6 \cdot 10^4$  ionov/s.

Precej boljšo občutljivost se doseže z uporabo pomnoževalke sekundarnih elektronov (SEM). Ioni iz masnega filtra se pospešijo na napetost 1-3 kV. Ko trčijo ob prvo elektrodo (dinodo, material Cu-Be) izbihejo iz nje sekundarne elektrone, ki se pospešijo na naslednjo elektrodo in ponovno povzročijo nastanek novih sekundarnih elektronov. Proces se ponavlja, tako da se dobi na izhodu iz pomnoževalke množica elektronov, katerih signala ni težko izmeriti s Faradayevo čašo in po potrebi ojačati z ojačevalniki.

Ojačitev pomnoževalke je funkcija pospeševalne napetosti, vstopnega kota, na žalost pa tudi stanja površine elektrod. Značilno ojačanje je reda  $10^4 - 10^8$ , kar pomeni, da lahko merimo intenzitete nekaj pulzov/s. Na primer 6 ionov/s  $\approx 10^{-18}$  A ojačimo v  $10^{-12}$  A, kar ob uporabi ustreznih filtrov zagotavlja sprejemljivo razmerje signala proti šumu. Ker imajo pomnoževalke kratek odzivni čas, značilno manj kot 50 ns, lahko merimo posamezne pulze do intenzitete več kot  $2 \cdot 10^7$ /s.



Slika 6: Shematični videz sodobnega energijskega in masnega spektrometra Plasma Process Monitor Balzers PPM 421. Številke poleg imen elektrod so okvirne napetosti v V in tokovi za detekcijo nevtralov.

Še boljšo detekcijo dobimo z uporabo elektronike, ki šteje pulze. Vsak ion ustvari v pomnoževalki okrog  $10^7$  elektronov, kar je merljiv naboj. Z uporabo dovolj hitre elektronike lahko tako merimo posamezne pulze do hitrosti  $10^8/s$ . Spodnja meja detekcije pa je šum ozadja, ki je okrog 1 pulz/s, kar je velikostni razred manj kot v primeru analogne detekcije.

Na žalost ima detekcija s pomnoževalko SEM tudi pomembno slabost. Ojačanje namreč s časom pada, še posebej v primeru njene kontaminacije v slabem vakuumu, ali če je pomnoževalka izpostavljena zračnemu tlaku. Zato potrebujejo pogosto kalibracijo, najpreprosteje se jo opravi glede na odčitek s Faradayevo čašo s spremembo vhodne napetosti. Po drugi strani pa SEM-pomnoževalka zahteva tudi vakuum, boljši od  $10^{-5}$  mbar, značilno pod  $10^{-6}$  mbar, medtem ko se Faradayev detektor zadovolji z  $10^{-4}$  mbar. To pomeni, da je treba v značilnih aplikacijah spektrometer diferencialno črpati skozi primerno majhno vstopno odprtino s turbomolekularno črpalko, ki zagotavlja zelo čist vakuum, brez oljnih par.

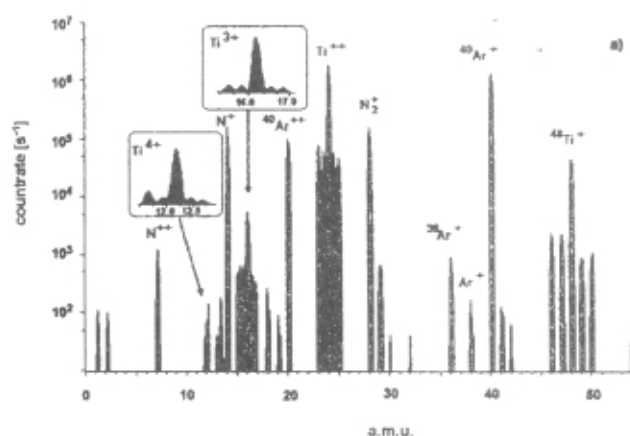
### 3 Opis spektrometra

Videz sodobnega energijskega in masnega spektrometra (Plasma Process Monitor Balzers PPM 421) je prikazan na sliki 6. Že iz imena izhaja, da je namenjen za energijsko in masno spektroskopijo delcev v plazmi, to je pozitivnih in negativnih ionov ter nevtralnih delcev, molekul in radikalov in seveda tudi analizo rezidualnih plinov. Ioni in/ali nevtralni delci vstopajo v spektrometer skozi majhno ( $100 \mu\text{m}$ ) zaslonko, ki je navadno na plavajočem potencialu, po potrebi pa jo lahko ozemljimo ali povežemo na poljuben potencial. Sledi ionski izvir in ionska optika, ki usmeri ione v zrcalni energijski analizator in masna analiza v QMS. Detektor SEM je nameščen pod kotom  $90^\circ$ , kar še izboljša občutljivost naprave, saj izloči vse nevtralne delce, ki bi lahko vplivali na delovanje detektorja. Na shematičnem prikazu tudi opazimo, da je spektrometer diferencialno črpan, saj se v detektorju SEM zahteva vakuum pod  $10^{-6}$  mbar. Zaslonka s svojo omejeno prevodnostjo omogoča redukcijo tlaka za 3-4 velikostne rede, tako da se meritve lahko opravljajo pri standardnih tlakih nekajkrat  $10^{-3}$  mbar, kakršni se uporabljajo v značilnih plazemskih postopkih (nanašanja tankih plasti, jedkanja). Spektrometri, ki se uporabljajo za meritve v vakuumskih sistemih z večjim tlakom, imajo lahko 2 ali tudi 3 stopnje črpanja. Spektrometer omogoča energijske analize do 512 eV in ima masni obseg do 512 AMU z energijsko ločljivostjo, boljšo od 1 eV, in masno  $\Delta M < 1$  AMU v vsem merskem obsegu. S PPM 421 se lahko izvaja masna spektroskopija pri konstantni energiji ali pa energijska spektroskopija različnih ionov. Pri tem je treba poudariti, da spektrometer izmeri »stopping potential«, kar pomeni, da je energija n-krat nabitih ionov enaka  $n \cdot e \cdot U_{st}$ .

### 4. Primeri

Na naslednjih slikah so prikazane značilne meritve s spektrometrom, opravljene v napravi za nanos karbo-nitridnih prevlek (M(CN)) Centra za trdne prevleke IJS v Domžalah. Na sliki 7 je prikazan primer masnega spektra pozitivnih ionov z energijo 55 eV (vrh energijske porazdelitve), posnetih med nanosom TiN v triod-

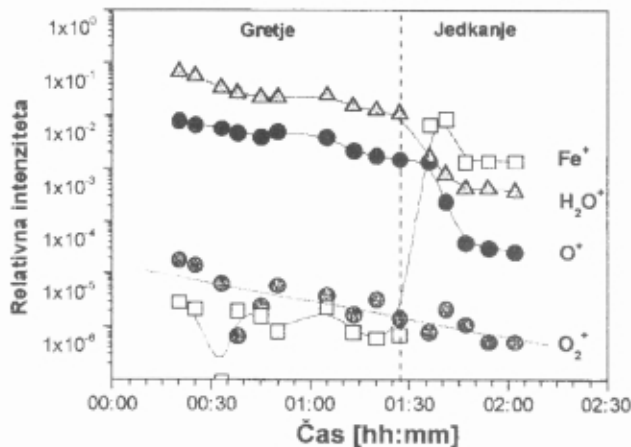
nem sistemu BAI 730 pri standardnih pogojih ( $I_{arc} = 200$  A,  $p_{Ar} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $p_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $B = 7$  mT). Na sliki so lepo vidni vrhovi, ki pripadajo enkrat in dvakrat nabitemu ionu argona  $^{40}\text{Ar}$  in izotopoma  $^{36}\text{Ar}$  in  $^{38}\text{Ar}$  ( $^{36,38,40}\text{Ar}^+$ ,  $^{36,38,40}\text{Ar}^{++}$ ), dušiku ( $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^+$ ) ter titanu  $^{48}\text{Ti}$  ( $^{46,47,48,49,50}\text{Ti}^+$  oziroma  $\text{Ti}^{++}$ ). Slika 7 jasno pokaže zmogljivosti sodobnega spektrometra. Vrhovi okrog  $M/e = 12$  in 16 niso ioni ogljika  $^{12}\text{C}^+$  in tudi ne kisika  $^{16}\text{O}^+$ , kot bi se zmotno pričakovalo. Vstavka na sliki 7, posneta z večjo resolucijo, jasno pokaže, da gre za 3- oziroma 4-krat nabite ione Ti. V nasprotju s pričakovanji je v sistemu z močnim magnetnim poljem najštevilnejši dvakrat nabiti Ti-ion, kar pomeni, da je povprečna energija Ti-delcev, ki padajo na podlago, mnogo večja kot v podobnem sistemu s šibkim magnetnim poljem. To ni samo zaradi razlike v plazemskem potencialu ( $U_{pl} = 55$  V proti 15-35 V), temveč tudi zaradi razlike v populaciji nabitih delcev /10/.



Slika 7: Masni spekter, posnet med značilnim nanosom TiN s standardnimi pogoji v BAI 730M ( $p_{Ar} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $p_{N_2+Ar} = 2 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $I_{arc} = 200$  A). Vidna je izotopska sestava enkrat nabitega iona  $\text{Ti}^+$  ( $M/e = 46,47,48,49,50$ ) in dvakrat nabitega iona  $\text{Ti}^{++}$ . Vstavki prikazujejo spektre okrog  $M/e = 16$  ( $^{48}\text{Ti}^{3+}$ , in ne  $\text{O}^+$ ) in  $M/e = 12$  ( $^{48}\text{Ti}^{4+}$ ).

V mnogih primerih ionskega jedkanja in čiščenja se postavi vprašanje končanja procesa. Najpogostejše je v uporabi metoda optične spektroskopije, saj vzbujeni delci sevajo značilne emisijske spektre /1,2/. Vendar se vedno bolj uporablja tudi masna spektroskopija z energijsko ločljivostjo. Primer na sliki 8 prikazuje intenzitete (integral energijske porazdelitve, podoben rezultat se dobi z metodo detekcije več ionov pri določeni energiji, MID) najznačilnejših ionov v odvisnosti od časa med pregrevanjem in jedkanjem, posnete v istem sistemu za nanos M(CN) prevlek. Pred vsakim postopkom nanosa M(CN) plasti se izvaja pregrevanje (parametri in čas so odvisni od mase bremena) in jedkanje v Ar-plazmi. Postavlja se vprašanje časa jedkanja. Predpisana vrednost je 15 minut pri  $-130$  V napetosti na podlagah. Slika prikazuje, da v navedenem primeru predpisan čas jedkanja ustreza. Preklopu iz gretja na jedkanje (1-2 minuti) sledi hiter porast deleža ionov  $^{56}\text{Fe}^+$ , hiter padec ionov kisika  $^{16}\text{O}^+$  in vode  $\text{H}_2\text{O}^+$

(podlage predhodno perejo v vodi) zaradi jedkanja oksidirane površine podlag, medtem ko opazimo tudi, da delež molekularnega kisika  $O_2^+$  še naprej enakomerno eksponentno pada, ne glede na način delovanja naprave. Molekularni kisik zatorej pripišemo kontaminaciji v sistemu. Po približno 15 minutah se intenzitete atomarnega kisika, železa in vode stabilizirajo, površina je očiščena, kisika in vode na površini skorajda ni več, železo pa je čvrsto vezano v jeklenih podlagah. Po tem času je treba jedkanje ustaviti, saj pri predolgem jedkanju pride do jedkalnih poškodb površine.



Slika 8: Intenzitete značilnih ionov med postopkom standardnega pregrevanja ( $I_{arc} = 150 A$ ,  $p_{Ar} = 2,5 \cdot 10^{-3} mbar$ ) in jedkanja ( $I_{arc} = 130 A$ ,  $p_{Ar} = 1,5 \cdot 10^{-3} mbar$ ,  $U_{bias} = -130 V$ ) v napravi za nanos trdih  $M(CN)$  prevlek kot na sliki 7

## 5 Sklepi

Moderne plazemske tehnologije zahtevajo tudi ustrezno merilno tehniko za analizo parametrov plazme. Poleg preproste Langmuirjeve sonde, ki poda predvsem energijo in gostoto elektronov, je treba poznati tudi sestavo nevtralnih in nabitih delcev v plazmi. Zato se vedno bolj uporabljajo merilni sistemi, ki kombinirajo spektrometer QMS z energijskim. Tako se omogoči meritve masne in energijske porazdelitve delcev v plazmi kakor tudi analizo rezidualnih plinov v vakuumskem sistemu. Vendar je QMS-spektrometer dokaj občutljiva naprava in je treba pri kvantitativni interpretaciji rezultatov upoštevati mnoge vplive, kot so nestabilnost pomnoževalke sekundarnih elektronov, kontaminacije spektrometra, masna diskriminacija, ki je odvisna od resolucije, do samega načina zajetja ionov v plazmi, ki je na splošno zelo odvisno od potenciala na ekstrakcijski elektrodi. Vendar je ne glede na omenjene slabosti energijsko ločljiva masna spektroskopija zelo pomembna za razumevanje in temeljito kontrolo kompliciranih procesov v plazmah s kompleksno sestavo.

## 6 Literatura

- /1/ A. Grill, Cold Plasma in Material Fabrication, IEEE Press, NY, 1993
- /2/ J. D. Plummer, M. D. Deal, P. B. Griffin, Silicon VLSI Technology, Prentice Hall, NJ 07458, 2000
- /3/ M. Mozetič, P. Panjan, Vakuumist, 20/1(2000), 9
- /4/ W. Paul, H. P. Reihard, U. von Zahn, Z. Phys., 152 (1985), 143
- /5/ P. H. Dawson, Quadrupole Mass Spectrometry and its Application, Elsevier, Amsterdam, 1976
- /6/ M. Venugopalan, R. Avni, Thin Films from Free Atoms and Particles, ed. Kenneth J. Klabunde, Academic Press, London, 1985, p. 59
- /7/ J. H. Batey, Vacuum, 37 (1987), 659
- /8/ Foundations of Vacuum Science and Technology, ed. J. M. Lafferty, J. Wiley & Sons Inc. NY, 1998, p. 460
- /9/ Balzers Application report
- /10/ S. Kadlec, M. Maček, S. Wouters, B. Meert, B. Navinšek, P. Panjan, C. Quaeeyhaegens, L. M. Stals, Surf. Coat. Technol., 116-119, (1999) 1211-1218

## KOLEDAR VAKUUMSKIH PRIREDITEV

**15. maj 2002.** Strokovno srečanje slovenskega in hrvaškega društva za vakuumsko tehniko na gradu Trakošćan v Hrvaškem Zagorju; informacije: dr. Nikola Radić, Institut RB, Bijenička 54, HR 10000 Zagreb, tel 00385 1 4680224, e-pošta: [radic@rudjer.irb.hr](mailto:radic@rudjer.irb.hr)

**16.-20. junij 2002.** JVC-9 (vakuumška konferenca sosednjih dežel), grad Seggau pri Gradcu, kontaktna oseba prof. Manfred Leisch, Institut für Festkörperphysik; Petersgasse 16/III, A-8010 Graz, e-pošta: [m.leisch@tugraz.at](mailto:m.leisch@tugraz.at)

**17.-20. junij 2002.** Vakuumgestützte Wissenschaften und Technologien, Magdeburg, Nemčija, vsakoletna konferenca Nemškega vakuumškega društva (letos bo še bolj slovesno, ker je 400-letnica rojstva Otta von Guerickeja); kontaktna oseba: Frau Simone Schulze (Priv. doz. Dr. Tilo P. Drusedau), c/o Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Institut für experimentelle Physik, Postfach 4120, D-39016 Magdeburg

**9.-13. sept. 2002.** 8<sup>th</sup> conference on plasma surface engineering, Garmisch-Partenkirchen, Nemčija

**15.-20. sept. 2002.** 12<sup>th</sup> International conference on thin films, ICTF-12 (v okviru IUVSTA), Bratislava, Slovaška; office: Institute of Physics SAS, 84228 Bratislava, Slovak Republic, tel 00421-259 410500, e-pošta: [icft12@savba.sk](mailto:icft12@savba.sk)

**13.-15. nov. 2002.** 10. konferenca o materialih in tehnologijah, KMT-10 in 22. slovensko vakuumsko posvetovanje, Portorož

Zbral: A. Pregelj