

Rafgas í örbylgjuofni

Helgi Skúli Skúlason^a og Snorri Ingvarsson^b

^aVerkfræðideild Háskóla Íslands, ^bRaunvísindastofnun Háskólans

Vefútgáfa: 31. desember 2006

Ágrip — Rafgas er mikið notað í hálfleiðaraiðnaði, ýmist til að hreinsa yfirborð sýna eða til að rækta þunnar húðir á þau. Greinin fjallar um rafgasætingartæki sem var smíðað á eðlisfræðistofu Raunvísindastofnunar Háskólans. Lofttæmiklefni var byggður inn í venjulegan örbylgjuofn til eldhúsnota. Örbylgjurnar kveikja og viðhalda rafgasi í klefanum sem inniheldur argon og/eða súrefni. Rafgasið er notað til að hreinsa óhreinindi og lífrænar húðir af sýnum, til dæmis fjölliður sem notaðar eru við litógraflu (e. resist).

1. Inngangur

Hálfleiðaraiðnaðurinn notar rafgas (e. plasma) til að rækta þunnar húðir málma, hálfleiðara eða einangrara á sýni og til að æta efni af yfirborði sýna, svo sem óhreinindi eða málma umhverfis rafeindir. Rafgas er jónað gas sem inniheldur óbundnar rafeindir og jónir. Hlutjónað rafgas inniheldur að auki hlutlausar frumeindir [1]. Rafgasætun vinnur á sumum efnum en hún lætur önnur í friði, og ræðst það af efnarfæðilegum eiginleikum. Með rafgasætun má fjarlægja málma og lífræn efni og mynda þannig mynstur eða rásir á yfirborð sýna.

Í þessari grein er fjallað um ætingartæki sem smíðað var á eðlisfræðistofu Raunvísindastofnunar Háskólans. Tækið, sem sést á mynd 1, höfum við nefnt “rafgasörbylgjuofn”. Rafgasörbylgjuofninn var gerður að fyrirmynd tækis sem er fáanlegt á markaðnum og er fyrst og fremst hugsaður til að fjarlægja fjölliðulög sem eru notuð til að mynstra sýni með litógraflu. Efnatengjum fjölliðanna er breytt á ákveðnum svæðum með ljóságeislun eða rafeindageisla og svæðin þannig gerð misnæm fyrir rafgasætun.

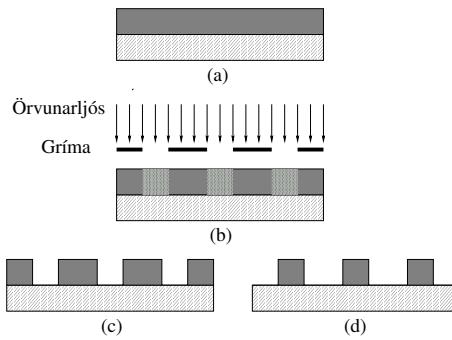
2. Framleiðsluaðferðir

Fjölliðulög sem notuð eru við litógraflu falla í two flokka. Talað er um jákvæð lög þegar geislun veikir efnatengin fyrir ætun, en neikvæð lög þegar geislunin styrkir efnatengin svo ætun fjarlægir ógeisluluð svæði. Mynd 2 sýnir muninn á notkun jákvæðrar og neikvæðrar ljósnaðrar fjölliðu þar sem örvað er með



Mynd 1. Rafgasklef Finn í örbylgjuofnininum. Ofan á ofninum eru þrýstingsmælar og ventlar til að stjórna gasflæði um klefann.

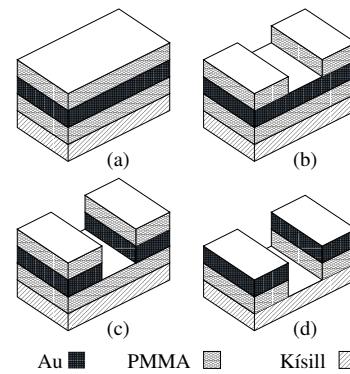
Ljósi í gegnum grímu. Í umfjöllun okkar gerum við ráð fyrir notkun jákvæðra fjölliða og vísum oft til rafeindalítógraflu frekar en ljóslítógraflu. Mynstrið er skráð með ljósi í ljóslítógraflu en rafeindageisla í rafeindalítógraflu. Rafeindalítógrafía nær tifalt til hundraðfalt hærra upplausn (um 10 nm) en mjög tímafrekt er að lýsa stóra fleti þar sem mynstrið er skráð með örmjóum rafeindageisla sem er skannaður yfir flötinn. Algeng rannsóknatæki til ljóslítógraflu leyfa best um 1 μm upplausn en allra bestu iðnaðartæki komast niður í um 65 nm. Ljóslítógrafla hentar vel til við fíngerð mynstur sem ná yfir stóra fleti, þar sem lýst er gegnum grímu og allt mynstrið skráð í einni svipan.



Mynd 2. (a) Óorvað jákvætt eða neikvætt fjölliðulag. (b) Fjölliðulagið er órvað á völdum stöðum með ljósi. (c) Framköllunarvökvi ætir burtu órvað svæði jákvæðrar fjölliðu og (d) skyggð svæði neikvæðrar fjölliðu.

Í rafeindalítógrafíu er gjarnan notuð fjölliðan PMMA (polymethyl methacrylate, $C_5O_8H_8$), sem fæst uppleyst í Anisole þynni ($C_6H_5OCH_3$). PMMA er betur þekkt sem plexigler og má nota sem hlífðarlag við gerð örrása ef það er hert með bökun við $150\text{--}200^\circ C$ svo leysiefnið gufar upp. Ýmis not hafa fundist fyrir PMMA, m.a. sem hlífðarskel utan um flúrljómandi litarefni sem notuð eru við gerð húðflúra sem ljóma undir útfjólubláu ljósi og í öryggisgler umhverfis íshokkívelli! Framköllunarvökvin sem við notum er blanda af isopropanol og MIBK (methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$) í hlutföllunum 3:1.

Litógraffuferli svipað því sem við notum er sýnt á mynd 3. Hér er gerð rauf í gullhúð sem situr á PMMA lagi á kísilundirlagi. Byrjað er með staflann á mynd 3 (a) sem er PMMA/gull/PMMA á kísilundirlagi. PMMA fjölliðulögnum er snúið á, þ.e. settur er dropi af uppleystum fjölliðum á yfirborðið og undirlaginu snúið svo hann dreifist jafnt yfir flötinn. Þykktinni er stjórnað með styrk PMMA í lausn og snúningshraða. 70 nm þykk húð fæst eftir bökun með 2% PMMA á móti Anisole og 6000 snún./mín. Eftir að neðra PMMA lagið er sett á er sýnið bakað við $180^\circ C$ í 5 mín. svo að þynnirinn gufi upp og fjölliðulagið herðist. Gullfilman er oftast um 50 nm þykk og er ræktuð með uppgufun í húðunarklefanum ofan við svokallaðan bát sem gerður er úr málmi með hátt bræðslumark og geymir efnið sem á að húða með, í þessu tilfelli gull. Báturinn er hitaður með rafstraumi svo gullið bráðnar og gufar upp. Hluti þess sest á sýnið og myndar jafna húð. Þykkt gullhúðarinnar er mæld



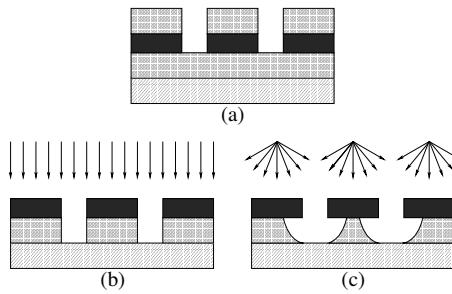
Mynd 3. Ferli til að gera mjóa rauf í málmlifmu. Í (a) er stafli af PMMA/gull/PMMA ofaná kísilundirlagi. Rauf er mynduð í efta PMMA lagið (b). Síðan er málmhúðin ætt með ferli sem tryggir að efsta ljósviðnámslagið er ekki fjarlægt (c) og að lokum er PMMA hreinsað af yfirborðinu ýmist með lifrænum leysiefnum eða með þurrætingu (d).

með kristalli sem er staðsettur nærri sýninu. Reikna má massa gullhúðar á kristallinum út frá breytingum á titringsseigintíðni hans. Efta PMMA laginu er snúið á líkt og því neðra, og bakað við hitastig undir glerjunarhitastigi neðra lagsins sem er $T_g \approx 105^\circ C$. Ef hitað er uppfyrir þessi mörk verður neðra lagið seigfjótandi og málmhúðin springur yfirleitt. Því er seinni bökuninni haldið við $95^\circ C$ í um 2 klst. Því þegar hitastig bökunarinnar er lækkað tekur lengri tíma fyrir fjölliðulagið að harðna.

Mynstur er skráð í sýnið með rafeindalítógrafíu-búnaði sem er samþyggður rafeindasmásjá á Iðntækni-stofnun á Keldnaholti og sést í mynd 4. Þegar búið er að skrá mynstrið í fjölliðulagið og framkalla sýnið opnast



Mynd 4. Rafeindasmásjá af gerðinni LEO sem staðsett er á Iðntækni-stofnun með samþyggðri Raith rafeindalítógrafíu. Rafeindalítógrafluhlutinn er í grófum dráttum fullkomnari stýring á rafeindageislanum en fylgir með smásjánni sjálfri.



Mynd 5. Stefnuháð og stefnuóháð æting. (a) Fyrir ætingu, sýnið er statt eins og á mynd 3 (c). (b) Stefnuháð æting myndar beina hliðarveggi niður að undirlagi. (c) Stefnuóháð æting grefur undan grímu.

leið að gullhúðinni eins og sést á mynd 3 (b). Rauf er mynduð í gullið með þurr–eða vot-ætingu. Við þurrætingu er notað rafgas eða jónaskothríð (e. ion milling) til að æta húðina, vökví við votætingu. Gullhúð má fjarlægja með kóngavatni (l. Aqua Regia). Það reyndist hins vegar ekki vel í þessu tilfelli þar sem fjölliðulagið virðist gegndraeft fyrir kóngavatni, sem nær að smjúga í gegn og æta gull sem er undir fjölliðulaginu. Þar sem votæting hentar ekki verðum við að nota þurrætingu. Hana má gera með RIE (e. reactive ion etching) sem er rafgasæting með hvarfgjörnum gösum. Með breyttingum á hröðunarspennu má stilla stefnuvirkni ætingar. Til að fjarlægja gull með RIE má nota blöndu af CCl_2F_2 , CF_4 og O_2 [3].

Pegar búið er að æta í gegnum gullið (eins og á mynd 3 (c)) þarf að brjótast í gegnum neðra PMMA lagið með ætingu. Hún getur verið stefnuháð eins og á mynd 5 (b), eða stefnuóháð eins og sýnt er á mynd 5 (c). Ætingin fjarlægir líka efra PMMA lagið. Rafgasörbylgjuofninn hentar vel til að grafa undan brúnum, en hann gefur mjög stefnuóháða ætingu þar sem spenna sem myndast milli rafgass og sýnis er afar lág, sennilega innan við 10 V. Við þessar aðstæður, þ.e. þau gös sem notuð eru og lága spennu ætist gullið ekki svo heitið geti.

3. Myndun rafgass í örbylgjuofni

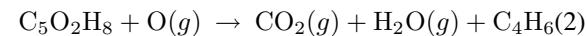
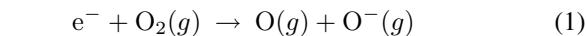
Í örbylgjuofnum eru notaðar rafsegulbylgjur með tíðina 2.45 GHz, sem jafngildir bylgjulengd um 12 cm. Rafsegulbylgjurnar örva efni innan örbylgjuofnsins og hita þannig matvæli, eða jóna gas í okkar tilfelli. Jónir og rafeindir hjálpa síðan til við frekari jónun og rafgas myndast. Vegna þess að rafeindir eru mun hreyfanlegri en jónir og eru líklegri til að komast fljótt að jarðtengd-



Mynd 6. Séð inn í rafgasörbylgjuofninn. Á milli tveggja álplata liggr koparrör til kælingar. Þar ofaná er gummibéttung og glerkúpull (eldfast mótt).

um veggjum klefans, myndast jákvætt hlaðið slíður meðfram jöðrum gasklefans. Þetta slíður dregur að sér rafeindir úr gasinu fyrir innan, en hrindir jákvæðum jónum frá sér og leitast við að halda þeim í miðju klefans. Þéttleiki rafeinda á sveimi hækkar einnig er fjær dregur glerinu [2]. Hluti rafeinda og jóna sleppur út í veggi gasklefans sem situr í örbylgjuofninum og æta það sem fyrir verður. Spennumunur rafgassins við veggi klefans er aðeins nokkur volt svo ætingin er væg.

Efnafræði rafgass er oft mjög flókin. Til dæmis samanstendur súrefnisrafgas af e^- , O , O_2 , O_2^+ , O^+ , O_2^- , O^- , O_2^* , O^* og fleiri ástöndum. Hér táknaðar stjörnumerkningin hálftöðug ástönd, sem geta haft líftíma allt upp í nokkrar mínutíð. Efnahvörf sem eiga sér stað í súrefnisrafgasi eru fleiri en eitt hundrað [4, 5, 6]. Þau sem skipta mestu máli varðandi súrefnisætingu á PMMA eru eftirfarandi [7]:



Æting PMMA af yfirborði sýnisins og skilar koltvíildi, vatni og methylcyclopropylidene. Myndefnir eru í mjög litlu magni, því oftast er mikið minna en 1 dropi af PMMA á sýni þegar það fer í örbylgjuofninn. Við notum oft 70 nm þykkt lag af PMMA. Á hvern cm^2 eru þá $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ af PMMA. Greinargóða umfjöllun um rafgasætingu er að finna í [7, 6].

4. Smíði rafgasörbylgjuofns

Við útbjuggum lofttæmiklefa innan örbylgjuofns eins og sést í mynd 6. Neðst er 6 mm þykkt álplata, þá koparrör til fyrir kælivatn og síðan 20 mm þykkt álplata með rauf fyrir gummibéttingu meðfram brúnum. Stundum er þörf á kælingu þar sem klefinn hitnar við

Tafla 1. Tafla yfir hentugar stillingar til að æta þunnt fjölliðulag af Si/SiO₂ yfirborði.

Lofttegund	Flæði	Ætingarhraði
O ₂	0.75 l/mn	20 nm/s
Ar	0.4 l/mn	
O ₂	1.5 l/mn	13 nm/s

lengri rafgasætingar. Sýni eru lögð á efri áplötuna. Í gegnum plötuna eru 10 göt fyrir gasflæði, 5 vinstra megin og 5 hægra megin. Lofttæmidæla er tengd við aðra gataröðina og gasið flæðir inn um hina. Þannig næst særilega jafnt flæði á gasinu í gegnum klefann. Á jóðrum áplötunnar er þéttung úr 3 mm gúmmídúki. Ofan á þéttunguna er hvolt eldföstu móti. Mótið er úr gleri og rafgasið því sýnilegt utanfrá. Notaður er venjulegur örbylgjuofn til heimilisnota. Flestir ódýrir örbylgjuofnar hafa þann galla að dreifing geislunar um ofninn er mjög ójöfn. Þetta er vegna hönnunar örbylgjugjafans sem beinir geislun í þróngt rúmhorn. Í þessa ofna er því settur snúningsdiskur til að jafna hitunina við matreiðslu. Örbylgjuofnar með jafndreifðari geislun eru fánlegir, en verðlag ekki ásættanlegt (flestir rúmlega tifalt dýrar en ofninn sem við notum). Þessir ofnar eru búinir snúanlegum speglum (málmspaðar) sem dreifa bylgjunum um ofninn.

Við notum eingöngu argon og súrefni í okkar ofni, en ekkert er til fyrirstöðu að nota aðrar gastegundir. Sem fyrr segir er æting í ofninum nánast óstefnuháð. Passa verður að þrýstingurinn í klefanum verði ekki of hár, því það getur hindrað rafgasmyndun. Venjulega er rafgas myndað við þrýsting sem er nokkrum stærðarþrepum lægri en þrýstingurinn sem er notaður í þessu tæki. Til stýringar á tækinu notum við hinsvegar fyrst og fremst gasflæði. Dæmigerðar stillingar fyrir hreinsun á PMMA fjölliðulagi af kísil/kísildíóxíðundirlagi koma fram í töflu 1. Með O₂ hefur okkur ekki tekist að kveikja plasma við flæði sem er hærra en 1.5 l/mín.

5. Lokaorð

Fjallað hefur verið um búnað og tækni til rafgasætingar á lífrænum fjölliðulögum þar sem örbylgjur í örbylgjuofni eru notaðar til að kveikja og viðhalda rafgasinu. Í mörgum tilfellum eru tæki til rafgasætingar bæði dýr og fyrirferðarmikil. Hér var lýst einfaldri og ódýrri útfærslu rafgasætingar sem hefur hagnýtingu við ættingu og hreinsun sýna á ýmsum stigum sýnagerðar í örtækni.

Pakkir

Dr. Kristján Leósson vísindamaður á Raunvísindastofnun Háskólangs, prófessor Jón Tómas Guðmundsson við Rafmagnsverkfræðiskor Háskóla Íslands, og Jón Matthíasson, verkefnisstjóri í efnistækni á Iðntæknistofnun, eiga þakkir skildar fyrir aðstoð og góðar ábendingar.

Heimildir

- [1] J.T. Guðmundsson, "Rafgas í framleiðslu smárása," *Raflost*, vol. 23, pp. 6 – 10, 2001.
- [2] J. W. Bartha, J. Greschner, M. Puech, and P. Maquin, "Low temperature etching of Si in high density plasma using SF₆/O₂," *Microelectronic Engineering*, vol. 27, pp. 453 – 456, 1995.
- [3] R.B. Bass, C.R. Ellis, and A.W. Lichtenberger, "Anisotropic reactive ion etching of thick gold films for superconducting circuits." Has not been published yet.
- [4] J.T. Guðmundsson, I.G. Kouznetsov, K.K. Patel, and M.A. Lieberman, "Electronegativity of low-pressure high-density oxygen discharges," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 1100 – 1109, 2001.
- [5] J.T. Guðmundsson, "Recombination and detachment in oxygen discharges: the role of metastable oxygen molecules," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 2073 – 2081, 2004.
- [6] J.T. Guðmundsson, "Efnarfæði rafgass við lágan þrýsting," *Eðlisfræði á Íslandi X*, pp. 155 – 166, 2002.
- [7] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New York: John Wiley & Sons, 2005.

Summary: A commercial kitchen microwave oven has been altered for use as a plasma etcher. The main purpose of the microwave oven in this case is to ignite and maintain plasma in a small vacuum chamber inside the oven, which contains Argon and/or Oxygen gas. In this article we describe the modifications and our use of the tool for etching polymers and cleaning samples during lithography processes.

Um höfundana: Helgi Skúli Skúlason er nemi við Rafmagns- og tölvuverkfræðiskor Verkfræðideildar og Eðlisfræðiskor Raunvísindadeildar Háskóla Íslands.

Snorri Ingvarsson er dósent við Eðlisfræðiskor Háskóla Íslands.

Raunvísindastofnun Háskólangs
Dunhaga 3, IS-107 Reykjavík
helgiskuli@gmail.com
Móttekin: 21. febrúar 2006