

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Laboratoriotekniikka

2012

Riina Janatuinen

# PIILEVYJEN KARAKTERISOINTI ERI PESUPROSESSIEN JÄLKEEN



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU  
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka | Laboratoriotekniikka

Opinnäytetyön valmistumisajankohta: 2012 | 74 sivua

Ohjaajat: Hanna Hänninen ja Pia Damlin

Riina Janatuinen

## PIILEVYJEN KARAKTERISOINTI ERI PESUPROSESSIEN JÄLKEEN

Tämän insinöörityön aiheena oli piikiekkojen puhdistusprosessien tutkiminen. Tavoitteena oli selvittää eri pesuprosessien erot sekä niiden vaikutus piikiekkon pintaan ja pinnan ominaisuuksiin.

Tutkittavat pesuprosessit työssä olivat märkäpesumenetelmät kuten RCA-pesu, Piranha-pesu, HF-dippaus (HFD) sekä kuivapesumenetelmät happi- ja vetyplasmalla. Työtä tehdessä tutkittiin myös tieteellisiä artikkeleja, kirjallisuutta sekä etsittiin tietoa internetistä.

Pesuprosessien vaikutusta piin pinnan ominaisuuksiin tutkittiin atomivoimamikroskoopilla, pinnan oksidikerroksen paksuuden muutosta ellipsometrillä sekä pinnan kemiallisten ominaisuuksien muutosta määritettiin kontaktikulmamittarilla käyttäen pisaramenetelmää.

Työn lopputuloksena todettiin, että RCA pesu on paras märkäpesumenetelmä eikä HFD-käsittely pesussa ole välttämätön, mutta suositellaan tehtäväksi toisinaan. Varsinkin jos Piranha-pestyjä levyjä halutaan käyttää useamman kerran, tulisi HFD vaihe suorittaa aika ajoin. Kuivapesun jälkeen suositeltavaa olisi pestä levyt vielä jollain märkäpesumenetelmällä ennen todellista käyttötarkoitusta.

### ASIASANAT:

Pii, Piilevy, RCA, Piranha, Plasma, HF, Ellipsometri, Atomivoimamikroskooppi, Kontaktikulmamittari

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Laboratory Technology

2012 | 74 pages

Supervisors: Hanna Hänninen ja Pia Damlin

Riina Janatuinen

## CHARACTERIZATION OF SILICON WAFERS AFTER DIFFERENT WASHING PROCEDURES

The objective of this Bachelor's Thesis was to study different silicon wafer surface cleaning procedures. The purpose of this thesis was to find out how different cleaning procedures affected the surface of silica wafers and its properties.

The cleaning processes examined in the thesis were the wet cleaning methods: RCA clean, Piranha clean, and HF-dipping, in addition to dry cleaning methods with oxygen and hydrogen plasma. While working on the study, scientific articles and literature were examined and information was also searched on the internet.

The influence of cleaning processes on the surface was studied by atomic force microscopy, the mutations of the surface with an ellipsometer, and the mutations of the chemical properties of the surface by the drop method with a contact angle meter.

The final finding of the study was that the RCA clean was the best wet cleaning method and that the HFD treatment was not necessary but is recommended once in a while. Especially if Piranha cleaned wafers are intended to be used several times, the HFD treatment is recommended on occasion. After using a dry cleaning method it is recommended to clean wafers with some wet cleaning method before the actual use.

### KEYWORDS:

Silicon wafer, Silicon, RCA, Piranha, Plasma, HF, Ellipsometer, contact angle meter, Atomic force microscopy

# SISÄLTÖ

<b>KÄYTETYT LYHENTEET</b>	<b>7</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>9</b>
<b>2 PIIN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖ</b>	<b>11</b>
<b>3 PIILEVYJEN PUHDISTUKSEN KEMIA</b>	<b>13</b>
3.1 Piranha-pesu	15
3.2 RCA-pesu	17
3.2.1 SC-1	17
3.3 HF-dippaus	22
3.4 Plasmapesu	24
<b>4 LAITTEIDEN TOIMINTA</b>	<b>27</b>
4.1 Atomivoimamikroskooppi	27
4.2 Ellipsometri	29
4.3 Kontaktikulma	30
<b>5 KOKEELLINEN OSUUS</b>	<b>33</b>
5.1 RCA-pesu ja Piranha-pesu	33
5.2 RCA- ja Piranha-pesu sekä RCA+HF-pesu	38
5.3 Puhdistuksen vaikutus silaanipinnoitukseen	42
5.4 Silaanin poisto levyjen pinnalta	44
5.5 Puhdistuksen vaikutus dodekyylifosfonihappopinnoitukseen	50
5.6 Oksidikerroksen poisto Piranha+HF-pesulla	52
5.7 Kuivapesun vaikutus levyjen puhtauteen	54
5.8 Kuivapesun vaikutus dodekyylifosfonihappopinnoitukseen	55
5.9 AFM tulokset	59
<b>6 TULOSTEN YHTEENVETO</b>	<b>69</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>71</b>

## LIITTEET

- Liite 1. Piranha clean procedure  
Liite 2. RCA clean procedure

## KUVAT

Kuva 1. Timanttirakenne. (Univercity of Cambridge)	11
Kuva 2. Kuvassa on esitetty piipinnan puhdistuksen järjestysperiaate. (Reinhardt & Reidy, 2011, 40)	14
Kuva 3. SC-1:n pesumekanismi (Reinhardt & Reidy, 2011, 43)	18
Kuva 4. Plasmakäsittelylaitteisto Turun yliopiston kemian laitoksella.	25
Kuva 5. AFM:n toimintaperiaate. (Nanokoulu, 2012)	28
Kuva 6. Ellipsometrin toimintaperiaate. (Zeghbroeck, 1997)	29
Kuva 7. Kontaktikulman rajakohdat. (BiolinScientific, 2012)	30
Kuva 8. Piranha-pestylle piilevylle tiputettu vesipisara	37
Kuva 9. RCA-pestylle piilevylle tiputettu vesipisara.	37
Kuva 10. Piranha-pesty ja vesihuhdeltu levy.	40
Kuva 11. 3-aminopropyylitrietoksisilaanin rakennekaava. (Asia silicones, 2012)	42
Kuva 12. Silanoitu RCA-pesty levy, jossa kontaktikulmamäärityksen vesipisara.	43
Kuva 13. Silanoitu Piranha-pesulla pesty levy, jossa kontaktikulmamäärityksen vesipisara.	44
Kuva 14. Happiplasmalla pesty levy, johon on tiputettu vesipisara.	57
Kuva 15. RCA pestyn levyn 3D-profiili sekä pinnan karheusprofiili.	61
Kuva 16. RCA+HF-pestyn levyn 3D-profiili sekä pinnan karheusprofiili.	63
Kuva 17. Piranha-pestyn levyn 3D-profiili sekä pinnan karheusprofiili.	65
Kuva 18. Plasmapestyn levyn 3D-profiili, sekä pinnan karheusprofiili	66
Kuva 19. Happiplasmapestyn levyn 3D-profiili, sekä pinnan karheusprofiili.	66
Kuva 20. Vetyplasmapestyn levyn 3D-profiili, sekä pinnan karheusprofiili.	67

## KUVIOT

Kaava 1. Piikiekon valmistusprosessi (Ometic, 2012).	12
--	----

## TAULUKOT

Taulukko 1. Käytettyjen piikiekkojen tiedot.	33
Taulukko 2. Taitekulmakerrointulokset.	36
Taulukko 3. Kontaktikulmatulokset.	36
Taulukko 4. Kontaktikulmamittauksen tulokset.	39
Taulukko 5. Taitekulmakerroin tulokset.	40
Taulukko 6. Silanoitujen levyjen kontaktikulmamittaukset	43

Taulukko 7. Taitekulmakerroin tulokset Piranha-pestyillä levyillä.	45
Taulukko 8. Taitekulmakerroin tulokset RCA-pestyillä levyillä.	46
Taulukko 9. Taitekulmakerroin tulokset RCA+ HF pestyillä levyillä.	47
Taulukko 10. Kontaktikulmatulokset Piranha-pestyille levyille. Keltaisella pohjalla olevat tulokset ovat silanoitujen levyjen tulokset.	48
Taulukko 11. Kontaktikulmatulokset RCA-pestyille levyille. Keltaisella pohjalla olevat tulokset ovat silanoitujen levyjen tulokset ja sinisellä pohjalla polymeroitujen levyjen tulokset.	49
Taulukko 12. Kontaktikulmatulokset RCA+HF-pestyille levyille. Keltaisella pohjalla olevat tulokset ovat silanoitujen levyjen tulokset.	49
Taulukko 13. Piranha-pestyjen levyjen taitekulmakerrointulokset.	50
Taulukko 14. RCA+HF-pestyjen levyjen taitekulmakerrointulokset.	51
Taulukko 15. Kontaktikulmatulokset Piranha-pestyille levyille. Levyille on liitetty dodekyylifosfonihappo.	51
Taulukko 16. Kontaktikulmatulokset RCA+HF-pestyille levyille. Levyille on liitetty dodekyylifosfonihappo.	52
Taulukko 17. Piranha+HF-pestyjen levyjen taitekerrointulokset.	53
Taulukko 18. Piranha+HF-pestyjen levyjen kontaktikulmatulokset.	53
Taulukko 19. Plasmapuhdistettujen levyjen taitekulmakerrointulokset.	55
Taulukko 20. Happiplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet.	56
Taulukko 21. Vetyplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet.	56
Taulukko 22. Happiplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmat.	57
Taulukko 23. Vetyplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmat.	57
Taulukko 24. Happiplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.	58
Taulukko 25. Vetyplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.	58
Taulukko 26. Happiplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.	58
Taulukko 27. Vetyplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.	59
Taulukko 28. RCA-pestyjen levyjen pinnan profiilit.	60
Taulukko 29. AFM-tulokset RCA+HF-pestyille levyille.	62
Taulukko 30. AFM-tulokset Piranha-pestyille levyille.	63
Taulukko 31. AFM-tulokset plasmapestyille levyille	65

## KÄYTETYT LYHENTEET

RCA	Radio corporation of America (yritys)
SC-1	Standard cleaning- 1
SC-2	Standard cleaning-2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Vetyperoksidi
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rikkihappo
HCl	Suolahappo
HF	Vetyfluorihappo
HFD	Vetyfluorihappodippaus
IPA	Isopropanoli





# 1 JOHDANTO

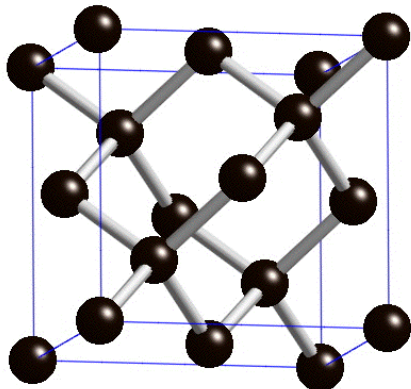
Tämä opinnäytetyö tehtiin Turun yliopistolle analyyttisen kemian laitoksella materiaalikemian ja kemiallisten analyysien osastolla. Työn ohjaajana yliopistolla toimi Pia Damlin. Yliopistolla on jo kauan käytetty piilevyjä eri tarkoituksiin kuten substraattina AFM-kuvantamista varten ja itsejärjestäytyneiden kalvojen pohjamateriaaleina. Aikaisemmin piilevyt on pesty Piranha-pesulla tai happi- ja vetyplasmalla, mutta mitään systemaattista tutkimusta pesun vaikutuksesta piilevyn pintaan ei ole tehty. Piranha-pesuun ei myöskään ole ollut yhtä ja selkeää ohjetta, vaan toinen pesijä on pitänyt piilevyjä liuoksessa yön yli ja toinen kaksi tuntia. Piranha-pesun tiedetään kasvattavan piilevyn pinnalla olevaa oksidikerrosta. Näin ollen tärkeät parametrit, joita työssä tutkittiin, olivat muutokset oksidikerroksen paksuudessa sekä sen uudistuminen pesun jälkeen. Työssä tutkittiin myös erilaisia pesuprosesseja. Testattiin kumpi, Piranha- vai RCA-pesu, on parempi eri käyttötarkoituksia ajatellen. RCA-pesuun kuuluu kolme vaihetta, joista keskimäinen on 15 sekunnin upotus vetyfluoridihappoon (HFD). Koska vetyfluoridihappo on erittäin myrkyllinen aine, sen käyttö halutaan minimoida, jolloin tehtävänä oli myös selvittää HFD-vaiheen vaikutus piilevyihin. Lopuksi tutkittiin, voidaanko käyttämättömät piilevyt pestä kuivapesumenetelmällä käyttäen ainoastaan happi- ja vetyplasmaa, jolloin piipinta ei vaurioituisi. Pesujen jälkeen levyt tutkittiin atomivoimamikroskoopilla (AFM), ellipsometrillä sekä kontaktikulmamittarilla.



## 2 PIIN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖ

Pii on maapallon kuoren toiseksi yleisin alkuaine. Maakuoressa sitä on 25,7 % ja vain happea on enemmän (49,5 %). Pii kuuluu hiiliryhmään ja sen järjestysnumero on 14, ja sen kemiallinen merkki on Si. Pii on väriltään sinertävää tai tumman harmaata. Se esiintyy luonnossa yleensä piidioksidina ( $\text{SiO}_2$ ) ja silikaatteina. Silikaatit muodostuvat yleisimmin piistä, hapestä ja metalleista. (Jefferson Lab, 2012)

Yksikiteisenä pii on puolijohde, ja tämän vuoksi sitä käytetään puolijohdeteollisuudessa alustana, johon komponentit liitetään. Piin ominaisuudet perustuvat suurimmalta osin sen kiderakenteeseen, jota kutsutaan timanttirakenteeksi (kuva 1).

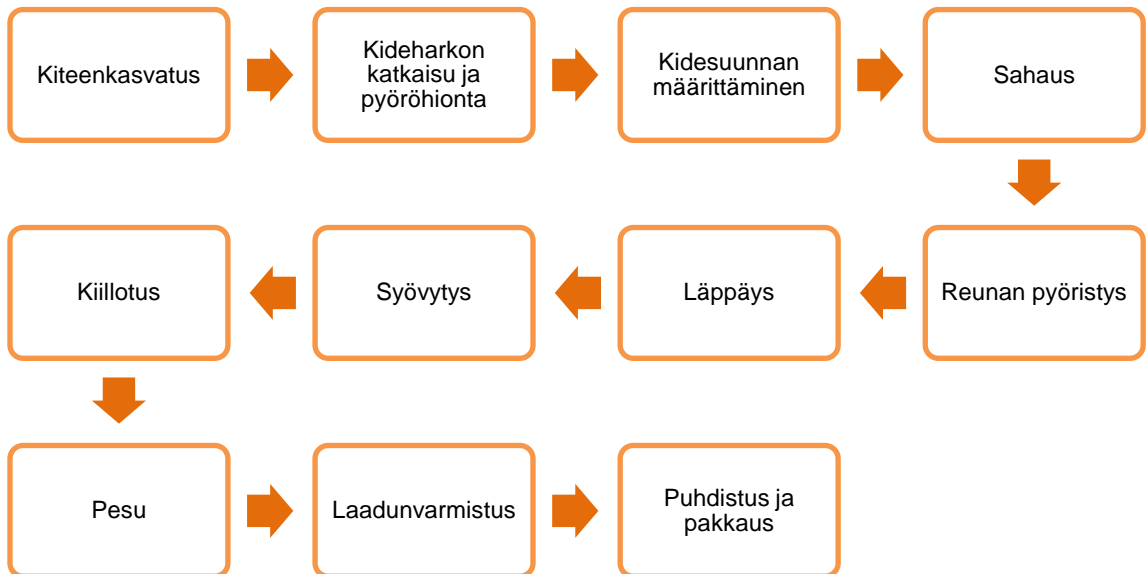


Kuva 1. Timanttirakenne. (University of Cambridge)

Piistä tunnetaan kolme kideasentoa:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  ja  $\langle 111 \rangle$ . Jokaisella näistä on hieman eri ominaisuudet, ja siksi niitä valmistetaan eri käyttötarkoitukseen soveltuviksi piikiekoiksi. Piikiekkko valmistetaan yksikiteisestä siemenkiteestä, joka upotetaan monikiteistä polypiitä olevaan sulaan. Kylmän siemenkiteen pintaan alkaa liittyä piiatomeja. Piitanko muodostuu, kun siemenkidettä pyöritetään ja vedetään samanaikaisesti. Tätä menetelmää kutsutaan Czochralskin menetelmäksi. Tangon kasvatuksen jälkeen piikiekkot leikataan halutun paksuisiksi joko timanttiterällä tai metallilangalla, johon on aseteltu leikkaavia timantteja.

Lopuksi kiekon reunat pyöristetään. Leikkauksen ja pyöristyksen jälkeen kiekot tarkistetaan, kiillotetaan ja puhdistetaan. Piikiekon valmistusprosessi on kuvattu alla olevassa prosessikaaviossa (kaava 1). (Saviauk, 2011)

Kaava 1. Piikiekon valmistusprosessi (Ometic, 2012)



Piikiekoja käytetään antureiden ja puolijohdeiden valmistukseen, joita käytetään esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa sekä aurinkopaneelien pohjamateriaalina. (Ometic, 2012)

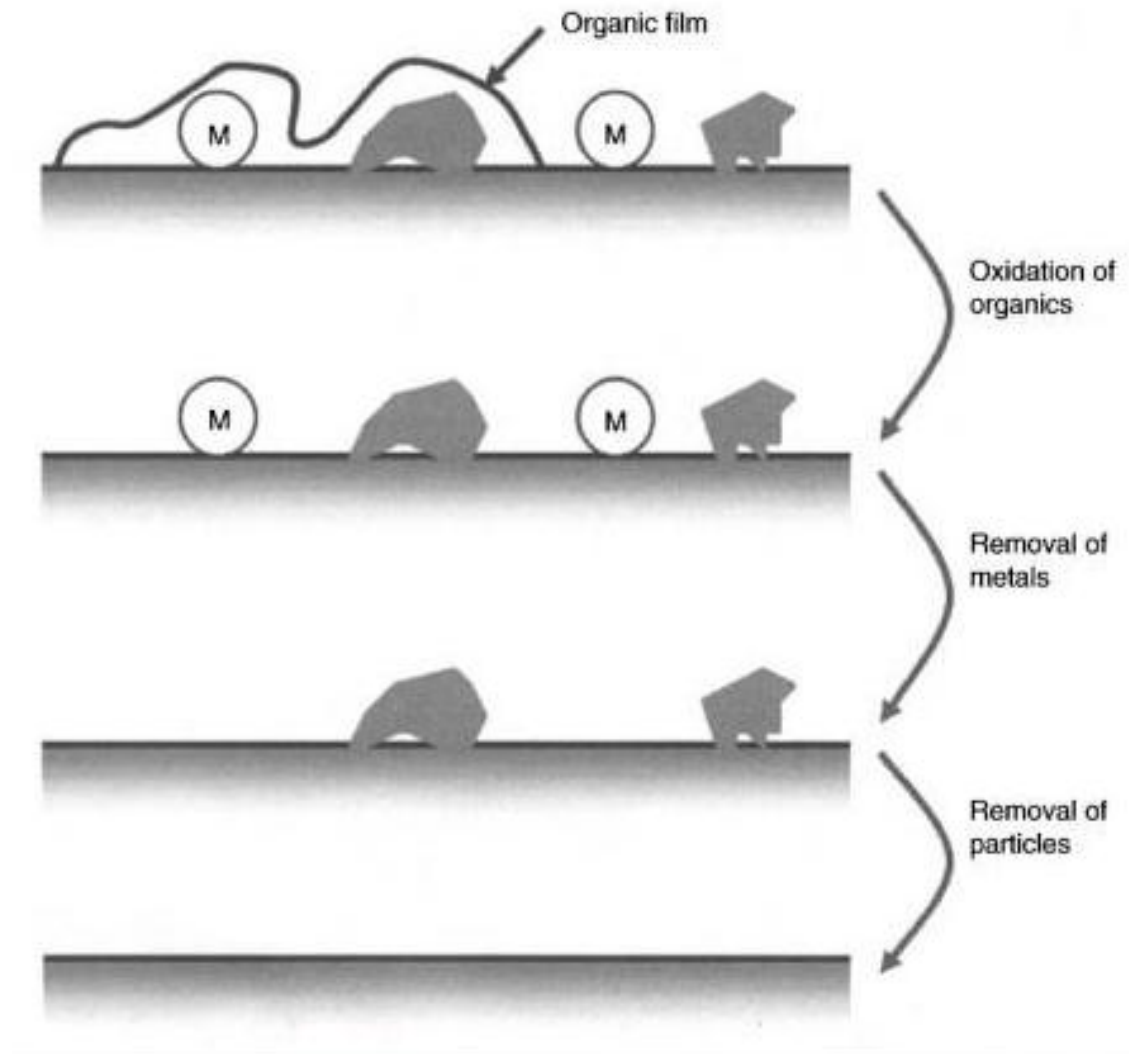
Tässä työssä ei käytetty kokonaisia piikiekoja vaan kiekot leikattiin ICT-talolla Hannu-Pekka Hedmanin avustuksella 10 mm x 10 mm tai 12 mm x 12 mm palasiksi. Leikkaus suoritettiin timanttiterällä. Pesun tärkeys ennen levyjen käyttöä korostuu leikkauksen aikana syntyvän pölyn vuoksi.

### 3 PIILEVYJEN PUHDISTUKSEN KEMIA

Piilevyjen pesu on tärkeää, koska epäpuhtaudet haittaavat pinnoituksen kiinnitystä ja analyysistä. Jos piilevyn pinnalla on pölyhiukkanen ja sen päälle liitetään pinnoite, tulee pinnoitteesta epätasainen. Epäpuhtaudet saattavat myös haitata pinnoitteen kiinnittymistä piin pintaan. Mahdollisia epäpuhtauksia ovat muun muassa erilaiset metalliset ja orgaaniset epäpuhtaudet, pölyhiukkaset sekä vesimerkit, jotka muodostuvat, kun vesipisara kuivuu levyllä.

Vesi on hyvä kemikaali, koska se on halpaa, sitä on helppo saada, se on myrkytöntä eikä se syty palamaan. Vesi on myös turvallista, sen hävittäminen on helppoa eikä se aiheuta riskiä saastuttaa luontoa. Vedellä on myös huonot puolensa. Se reagoi helposti eri aineiden kanssa, eikä se myöskään liuota polaarittomia aineita. Siksi vesi ei sovellu piilevyjen puhdistukseen erityisen hyvin. Toisinaan veteen on lisätty tiettyjä kemikaaleja antamaan sille tarvittavat ominaisuudet, jotta se soveltuisi piilevyjen puhdistukseen paremmin. Pesuihin on tarkkaan valittu sopivat reagenssit, jotka eivät tuota haitallisia sivuvaikutuksia. On tärkeää että jokaisen pesuprosessin vaiheen jälkeen levyt huuhdellaan puhtaalla viileällä vedellä. (Reinhardt & Reidy, 2011, 39-41)

Kaikissa pesuissa edetään saman järjestysperiaatteen mukaisesti (kuva 3). Pii-pinta voi olla kontaminoitunut kaikilla epäpuhtauksilla kuten orgaaninen kalvo, metalli-ionit, sekä satunnaiset partikkelit. Poistojärjestyksessä ensimmäiseksi poistetaan orgaaninen kalvo, koska se saattaa häiritä metalli-ionien ja partikkelien poistoa. Seuraavaksi poistetaan metalli-ionit, koska ne saattavat vaikuttaa pinnan homogeenisyyteen, jonka viimeinen syövytysprosessi vaatii. Viimeiseksi on syövyttävä prosessi, jossa poistetaan satunnaiset partikkelit levyn pinnalta. (Reinhardt & Reidy, 2011, 40-41)



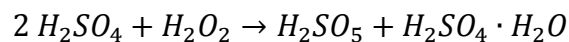
Kuva 2. Kuvassa on esitetty piipinnan puhdistuksen järjestysperiaate. (Reinhardt & Reidy, 2011, 40)

Tässä kappaleessa kerrotaan työssä käytetyistä pesumenetelmistä. Pesut olivat Piranha-pesu (aiemmin yliopistolla käytetty), RCA-pesu (sisältäen vaiheet SC-1 ja SC-2 sekä HF-dippauksen) ja plasmapesu (sekä happi- että vetyplasmassa). Kappaleessa kerrotaan pesujen toteutus teoriassa, reaktiomekanismi sekä kemialliset reaktiot.

Johtopäätökset ja niihin johtaneet tulokset on esitetty työn lopussa.

### 3.1 Piranha-pesu

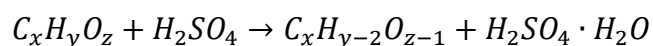
Piranha-pesun tarkoituksena on poistaa piilevyn pinnalta sekä orgaaniset että metallikontaminaatiot. Jos Piranha-pesuun liitetään oksidikerroksen poistava HF-dippaus, poistuvat myös erilaiset partikkelit kuten metallit. Piranha-pesu myös liittää piilevyn pinnalle oksidikerroksen. Piranha-pesu koostuu väkevän rikkihapon ( $H_2SO_4$ ) ja 30 % vetyperoksidin ( $H_2O_2$ ) seoksesta seossuhteella 2:1–4:1. Vetyperoksidin ja rikkihapon välinen reaktio on hyvin eksoterminen eli lämpöä vapauttava. Liuoksen lämpötila saattaa kohota reaktiovaiheessa jopa yli 100 °C. Liuosta tulee lämmittää siten, että liuoksen lämpötila on 100–130 °C koko pesun ajan. Pesu kestää 15 minuuttia. (Reinhard & Werner, 2007, 23-24)



Piranha-pesun pesumekanismi koostuu kahdesta vaiheesta:

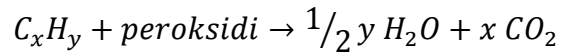
1. Orgaaniset aineet, jotka sisältävät happea, liukenevat piilevyn pinnalta liuokseen muuttaen sen tummaksi.
2. Vetyperoksidi tai peroksimonorikkihappo ( $H_2SO_5$ ) hapettaa orgaaniset aineet ja muuttaa liuoksen taas kirkkaaksi.

Ensimmäisessä reaktiossa vain rikkihappo reagoi happea sisältävien orgaanisten aineiden kanssa muuttaen ne mustaksi. Reaktiossa rikkihappo tekee itselleen kidevettä ottamalla orgaaniselta aineelta kaksi vetyatomia ja yhden happiatomin. Tästä johtuukin se, että rikkihappo tunnetaan hyvin vettä poistavana aineena.



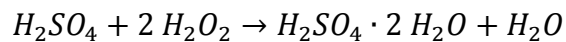
Veden poisto on tärkeä vaihe happea sisältävien orgaanisten epäpuhtauksien puhdistuksessa levyn pinnasta. Kun vesi poistetaan orgaanisesta aineesta, molekyyli venyy ja paisuu aiheuttaen stressiä rajapintaan. Lopulta epäpuhtaus irtottautuu levyn pinnasta ja liukenee pesuliuokseen. (Reinhardt & Reidy, 2011, 73-74)

Toisen vaiheen tarkoituksena on poistaa loput orgaaniset aineet hapettamalla. Reaktiossa hapettajana voi toimia joko permonorikkihappo tai vetyperoksidi. Reaktiossa on tarkoitus hapettaa orgaaninen aine kokonaan vedeksi ja hiilidioksidiksi:



Reaktiossa rikkihappo ei voi toimia hapettajana yksin, koska se tarvitsee vetyperoksidin muuttuakseen pysyvämpään permonorikkihappomuotoon.

Lämpötila kasvattaa hapettavan reaktion reaktiotehokkuutta, mutta samalla se nopeuttaa vetyperoksidin hajoamista. Rikkihappo voi reagoida kahden vetyperoksidimolekyylin kanssa muodostaen kidevedellistä rikkihappoa ja vettä:



Vetyperoksidin puoliintumisaika puhtaassa Piranha-liuoksessa 90 °C lämpötilassa on 4 tuntia. Jos liuos on kontaminoitunut metalli-ionilla, puoliintumisaika vetyperoksidilta 90 °C lämpötilassa on 20 minuuttia. (Reinhardt & Reidy, 2011, 74-75)

Ensimmäinen reaktiovaihe on tärkeämpi, koska se poistaa suurimman osan orgaanisista aineista. Reaktio toimii parhaiten korkeassa lämpötilassa (150–160 °C). Tämän vuoksi kannattaa lämpötila nostaa mahdollisimman korkeaksi, jos levyn puhtaus on pesun päätarkoitus. (Reinhardt & Reidy, 2011, 76)

Piranha-pestyt levyt ovat erittäin alttiita kontaminaatioille. On huomattu, että vesihuuhtelun ja kuivauksen jälkeen säilytyksen aikana niiden pinnalle on alkanut muodostua kasvava määrä pieniä kontaminaatiokiteitä. Kiteet sisältävät yleensä ammoniakkia ja sulfaatteja. Kiteiden määrä kasvaa säilytysajan pidentyessä. Sulfaattikontaminaatioiden määrä lisääntyy myös, jos huuhtelu tehdään lämpimällä vedellä ja jos levyt ovat kauan vedessä. Levyjen, joilta on poistettu oksidikerros HF-dippauksella, on havaittu sisältävän enemmän sulfaatteja, kuin pelkällä Piranha-pesulla käsitellyillä levyillä. (Reinhardt & Reidy, 2011, 77-79)



## 3.2 RCA-pesu

RCA-pesun on kehittänyt 1965-luvulla Werner Kern ja David A Puotinen Radio Corporation of America yrityksessä (RCA). Pesumenetelmä julkaistiin vuonna 1970. Pesu on alkuperäisesti kehitetty puhtaille ja oksidoiduille piipinnoille. Pesumenetelmästä on muodostunut teollisuudessa käytetty standardimenetelmä. (Jaako P. 2005, s.12)

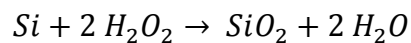
Koska RCA-pesun julkaisemisesta on niin kauan, on siitä ehditty tehdä useita muunnelmia ja sovellutuksia. Alkuperäinen prosessi sisältää kaksi vaihetta: SC-1 (standard clean) ja SC-2. Eri sovelluksissa on lisätty uusia pesuvaiheita alkuperäisen pesuprosessin vaiheiden väliin. Alkuperäinen prosessi ei myöskään sisällä HF-dippaus vaihetta. (Reinhardt & Reidy, 2011, 41)

RCA-pesussa piipinta hapetetaan vetyperoksidilla ( $H_2O_2$ ) ensin emäksisessä (SC-1) ja sitten happamassa (SC-2) ympäristössä. Pesun jälkeen piilevyjen pinta on hydrofiilinen ja sen päällä on suojaava ohut oksidikalvo. (Reinhardt & Reidy, 2011, 41)

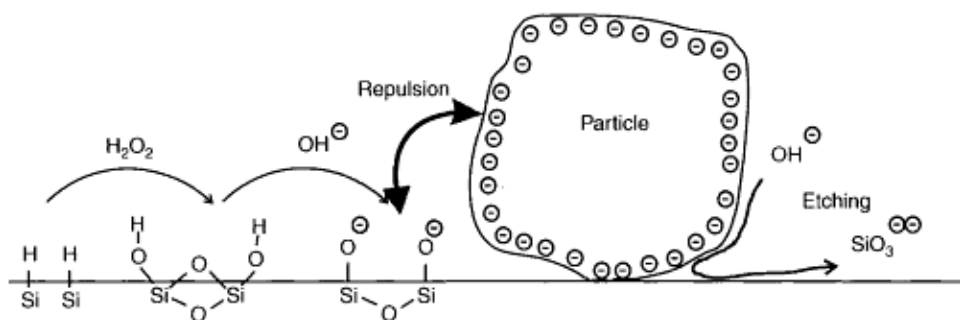
### 3.2.1 SC-1

RCA-pesun ensimmäisessä vaiheessa on tarkoitus poistaa piipinnalta oksidikalvo ja orgaaniset aineet, jotka reagoivat liuottavan emäksisen ja voimakkaasti hapettavan vetyperoksidin kanssa. Pesussa käytetty emäs, ammoniumhydroksidi ( $NH_4OH$ ), reagoi myös muutamien metallien kanssa muodostaen kompleksiyhdisteen. Näin ollen ensimmäinen pesuvaihe poistaa näiden metallien aiheuttamat kontaminaatiot. Ammoniumhydroksidi voi muodostaa kompleksiyhdisteen seuraavien metallien kanssa: kulta (Ag), hopea (Au), kupari (Cu), sinkki (Zn), cadmium (Cd), nikkeli (Ni), koboltti (Co) ja kromi (Cr). (Reinhardt & Werner, 2007, 24-27)

Ensimmäisen vaiheen liuos on emäksinen ja siinä käytettävät liuokset ovat: ammoniumhydroksidi, vetyperoksidi ja vesi suhteessa 1:1:5. Seossuhteet on määritetty jo 1960-luvulla ja se on ollut optimaalinen poistamaan mehiläisvahan piipinnalta. Seoksen lämpötilan tulee olla mahdollisimman korkea mutta se ei kuitenkaan saa ylittää 80 °C, koska tällöin vetyperoksidin hajoaminen ja NH<sub>3</sub>:n haihtuminen tapahtuu liian nopeasti huonontaan näin pesutehokkuutta. Pesuprosessi kestää 5-10 minuuttia ja päättyy kylmään tislattulla vedellä huuhteluun. (Reinhardt & Reidy, 2011, 42-43)



Pesumeکانismi on näytetty kuvassa 3. Siinä vetyperoksidi hapettaa piin piioksidiksi (SiO<sub>2</sub>) joka liukenee osittain ammoniakkin vaikutuksesta. Piipinnan syövyttäminen edesauttaa partikkelien irtoamista ja poistaa metalli-ioniepäpuhtaudet, jotka ovat kiinnittyneet oksidikerrokseen. Syöpyminen saattaa myös aiheuttaa pinnan karhentumista. Emäksinen ympäristö poistaa partikkeleja muuttamalla piipinnan sähköistä varausta ja tekemällä partikkelien pinnalle negatiivisen varauksen. Tällöin coulombin hylkivävoima irrottaa partikkelit piipinnasta liuokseen.



Kuva 3. SC-1:n pesumeکانismi (Reinhardt & Reidy, 2011, 43)

Vaikka SC-1-pesu onkin toimiva ja helppo, on siinä myös omat hankaluutensa.

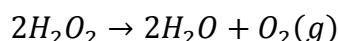
Suurimpana ongelmana pidetään piipinnan karhentumista, jonka aiheuttajia ovat: ammoniakki höyryt, galvaaninen korroosio ja metallikontaminoitunut liuos.

Koska ammoniakki on kaasumainen huoneenlämmössä, se höyrystyy pesuliuoksesta kuumennettaessa. Seoksen aineista ammoniakilla on korkein kiehumispiste verraten vetyperoksidiin ja veteen, joten muodostunut höyry sisältää väkevää ammoniakkaa. Kuumennetussa liuksessa muodostuvat kuplat sisältävät ammoniakki- ja vesihöyryä. Näin ollen kuplat pääsevät kosketuksiin piilevyjen kanssa ja ne alkavat syövyttää piipintaa paikallisesti emäksen vaikutuksesta. (Reinhardt & Reidy, 2011, 55-57)

Emäksisessä liuksessa piipinta syöpyy eri tavalla sen kiderakenteesta riippuen. Esimerkiksi Pii<111> syöpyy enemmän kuin Pii<100>. Jos liuos ei sisällä tarpeeksi vetyperoksidia, pinta alkaa syöpyä. Toisaalta jos liuksessa on vähemmän emästä suhteessa vetyperoksidin määrään, eivät metalliset epäpuhtaudet poistu. Käyttäen standardisuhdetta 1:1:5 piilevyn ei pitäisi syöpyä merkittävästi. (Reinhardt & Reidy, 2011, 55)

Galvaanisella korroosiolla tarkoitetaan sähkökemiallista reaktiota, jossa piipinta on osittain negatiivisesti varautunut ja osittain positiivisesti varautunut. Negatiiviset osat käyttäytyvät katodin lailla, jolloin hapettaja ottaa elektroneja piiltä. Positiiviset osat käyttäytyvät kuin anodit, jotka liuottavat piitä reagoimalla hydroksidin (OH) kanssa muodostaen  $\text{SiO}_3^{2-}$ -ioneja. Tämä mahdollistaa pienien partikkelien poiston. Partikkelien alla oleva liuos sisältää vähemmän vetyperoksidia, jolloin pinta käyttäytyy kuten anodi ja pii syöpyy partikkelin alta samalla irrottaen sen. Isompien partikkelien irrottaminen saattaa aiheuttaa suurempia aukkoja piipinnassa. Galvaaninen korrosio vaikuttaa myös erityisesti piitä jalompiin metalleihin. Liuksessa nämä metallit käyttäytyvät katodin lailla emäksisessä ympäristössä aiheuttaen tilanteen, jossa metallia ympäröivä pinta alkaa käyttäytyä kuin anodi. (Reinhardt & Reidy, 2011, 57-60)

Esimerkkinä tilanne, jossa SC-1-liuos on kontaminoitunut raudalla. Rauta ei liukene hyvin kyseiseen liukseen, jolloin syntyy molekyylikasautumia. Kun kaksi vetyperoksidimolekyyliä hajoaa, syntyy happikaasua ja vettä. Rautapartikkelit hakeutuvat hapen synnyttämien kaasukuplien ympärille kulkeutuen sen avulla pintaan. Kun piilevyt laitetaan liukseen, nestepinta rikkoutuu, jolloin rautapartikkelit kiinnittyvät piipintaan.



Rauta ja happi muodostavat yhdessä rautaoksidin, joka hajoittaa vetyperoksidia. Tämän vuoksi piipinta rautaoksidipartikkelin ympäriltä syöpyy muodostaen niin sanotun vallihaudan. Syöpymistuote kasaantuu vallihaudan ympärille muuriksi, koska se on liian painavaa noustakseen pintaan. (Reinhardt & Reidy, 2011, 61-63)

Pesun liuossuhteet ja lämpötila on määritetty optimaalisiksi poistamaan partikkelit piipinnalta. Jos kuitenkin liuossuhteita haluaa muuttaa, on syytä muistaa seuraukset. Vetyperoksidin konsentraatiota voidaan kasvattaa kymmenkertaiseksi ilman suurempia vaikutuksia. Sen sijaan jos pienennetään vetyperoksidin konsentraatiota, saattaa seurauksena olla pinnan syöpyminen. Tämä johtuu siitä, että kun konsentraatio pienenee, pH nousee, jolloin piipinta alkaa syöpyä. Suurimpana seurauksena konsentraation kasvusta ovat metallikontaminaatiot, jotka syövyttävät levyn pintaa. Jos taas ammoniakkin määrää liuoksessa lisää, kasvaa myös karheuskerroin, mikä johtaa partikkelien irrottamistehokkuuden suurenemiseen. Tämä kuitenkin aiheuttaa myös pH:n nousua, mikä edesauttaa metallikontaminaatioita. Myös lämpötilan muuttaminen on mahdollista. Korkeampi lämpötila nopeuttaa pesuprosessia, mutta samalla vetyperoksidin hajoaminen ja ammoniakkin haihtuminen kiihtyvät. Jos taas lämpötilaa lasketaan, ovat seuraukset päinvastaiset eli pesuteho kärsii. (Reinhardt & Reidy, 2011, 63-67)

## SC-2

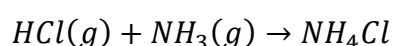
RCA-pesun toista vaihetta kutsutaan lyhenteellä SC-2. Toisen pesuvaiheen tarkoituksena on poistaa piipinnalta ensimmäisestä pesuvaiheesta jääneet metallikontaminaatiot. Pesuliuos on hapan ja se koostuu konsentroidun suolahapon (HCl), 30 % vetyperoksidin ja tislattun veden yhdistelmästä. Alkuperäiset liuossuhteet ovat 1:1:5. Pesulämpötilan tulee olla 60–80 °C. Pesuvaihe kestää 5-10 minuuttia. (Reinhardt & Werner, 2007, 24-27)

Ensimmäisen pesuvaiheen jälkeen metallit ovat kiinnittyneet piioksiidiin (SiO<sub>2</sub>) kemiallisella sidoksella tai ne esiintyvät vapaina atomeina. Kemiallisen sidoksen

rikkomiseen tarvitaan hapan ympäristö, jolloin protonit reagoivat piioksidin kanssa muuttaen sen piihydroksidiksi (SiOH) samalla irrottaen metalli-ionin. Jos metallikontaminaatio esiintyy vapaana metallina piipinnassa, täytyy se ensin hapettaa vetyperoksidilla ennen kun se voi liueta liuokseen. (Reinhardt & Reidy, 2011, 67)

Toinen pesuvaihe ei vaurioita piipintaa yhtä nopeasti kuin ensimmäinen pesuvaihe, mutta pinnan saa karheaksi, jos pesuaikaa pidentää tarpeeksi. Tällä pesuvaiheella on omat ongelmansa. Ensimmäisen pesuvaiheen tarkoituksena on poistaa kaikki partikkelit piipinnasta, mutta toisen vaiheen matala pH lisää saostumien muodostumisriskiä piipintaan. Saostumia voidaan ehkäistä lisäämällä pesuliuokseen suolaa tai pitämällä liuoksen pH 2 tai korkeampana. (Reinhardt & Reidy, 2011, 68)

Toinen ongelma, joka esiintyy RCA:n toisessa pesuvaiheessa, on kuumennettaessa syntyvät suolahappohöyryt. Suolahappohöyry syövyttää kaikki suojaamattomat metalliesineet, jotka pääsevät kosketuksiin höyryn kanssa. Lohjennut ruoste saattaa pesuliuokseen päätyessään aiheuttaa rautakontaminaatioita piilevyissä. Höyry aiheuttaa myös ongelmia, jos se pääsee kosketuksiin ammoniakkihöyryjen kanssa. Tällöin höyryt reagoivat keskenään muodostaen pienen pieniä ammoniumkloridipartikkeleita.



RCA-pesun toisen vaiheen liuossuhteet vaihtelevat eri ohjeissa lähinnä suolahapon suhteen. Joissain ohjeissa suolahappoa ei ole käytetty ollenkaan. Kuitenkin metallikontaminaatiot tarvitsevat poistuakseen suolahappoa. Mitä enemmän suolahappoa on, sen parempi lopputulos myös saadaan. Myös korkeampi lämpötila sekä pidempi reagoimisaika parantavat metallien poistoa. Tosin, jos suolahappoa on liikaa, liuoksen pH laskee, jolloin saostumat lisääntyvät liuoksessa. Jos taas lämpötila on liian korkea ja reaktioaika liian pitkä, vetyperoksidi alkaa hajota. (Reinhardt & Reidy, 2011, 70-71)

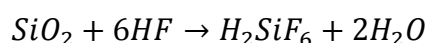
Pesun jälkeen piilevyt tulisi huuhdella kuumalla tislattulla vedellä, jolloin pystyttäisiin ehkäisemään metalli-ionikontaminaatioiden tarttumista puhtaaseen piile-

vyyn. On myös mahdollista vesihuuhtelun jälkeen tehdä viimeinen huuhtelu laimennetulla suolahapolla, joka estää veden aiheuttamat metallikontaminaatiot sekä elektrostaattisen varauksen levyllä. (Reinhardt & Reidy, 2011, 71)

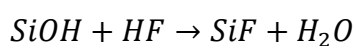
### 3.3 HF-dippaus

Vetyfluoridihappodippauksen (HFD) tarkoituksena on poistaa oksidikerros piilevyn pinnalta, koska oksidikerroksen mukana pinnalle on saattanut kiinnittyä epäpuhtauksia, jotka eivät aikaisemmin mainittujen pesujen vaikutuksesta ole lähtenyt. HFD tehdään yleensä RCA-pesussa SC-1- ja SC-2-vaiheen välissä. Jos levyt pestään Piranha-pesulla, tehdään HFD-pesun jälkeen. (Reinhardt & Reidy, 2011, 80-81)

HFD-liuos on laimennettua vetyfluoridihappoa. Liuoksen laimennussuhteesta on esitetty monia eri versioita. Pääperiaate on, että liuoksen pitäisi sisältää noin 29 moolia vetyfluoridia litrassa. Pesu tehdään huoneen lämpötilassa.



HFD-reaktio piipinnan kanssa on kolmevaiheinen. Ensimmäisessä vaiheessa  $\text{HF}_2^-$  syövyttää hydrofiilistä piioksidipintaa (reaktio yllä). Viimeinen oksidikerros on kuitenkin liittynyt piihin, eikä näin ollen poistu reaktion ensimmäisessä vaiheessa. Si-OH reagoi toisessa vaiheessa  $\text{HF}_2^-$  kanssa, jolloin OH-ryhmä korvautuu F-ryhmällä muodostaen vettä ja Si-F-sidoksen levyn pintaan. Tässä reaktiossa pinta muuttuu hydrofiilisestä hydrofobiseksi:



Toisinaan pesu lopetetaan jo tähän vaiheeseen, jolloin vesihuuhtelusta johtuen Si-F pinta reagoi veden kanssa. Toisen vaiheen reaktio on käänteinen ja F-ryhmä korvaantuu OH-ryhmällä, jolloin pinnasta tulee jälleen hydrofiilinen. (Reinhardt & Reidy, 2011, 81)

Kolmannessa vaiheessa piiatomi on sitoutunut fluoriatomin lisäksi kolmeen muuhun piiatomiin. HF voi reagoida Si-Si-sidoksen kanssa muodostaen Si-F- ja Si-H-ryhmät. Koska Si-F-sidoksella on positiivisempi varaus kuin Si-H-sidoksella, vetyfluoridin fluoriatomilla on etuoikeus liittyä piiatomiin, johon jo ennestään on liittynyt yksi fluoriatomi. Koska piiatomilla on nyt kaksi fluoria, on se entistä enemmän positiivinen, jolloin toisen vetyfluoridiatomin fluoriatomi voi liittyä siihen. Tällöin Si-Si-sidos menee poikki ja muodostuu jälleen uusi Si-F-sidos sekä Si-H-sidos. Myös neljäs Si-Si reagoi HF:n kanssa, jolloin muodostuu piiteraflooridi ( $\text{SiF}_4$ ), joka irrottautuu levyn pinnasta jättäen jälkeensä piipinnan, johon on liittynyt vetyatomeja. Kolmannen vaiheen jälkeen levyn pinta on hydrofobinen. (Reinhardt & Reidy, 2011, 81-82)

HFD:n ongelmia ovat metallikontaminaatiot, partikkelit levyn pinnalla sekä pinnan karhentuminen. Piitä epäjalommat metallit voivat helposti liittyä levyn pintaan kontaminoiden sen. Metallikontaminaatiot voidaan tosin helposti ehkäistä muutamalla helpolla toimenpiteellä.

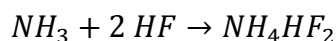
1. Pestään levyt pimeässä, koska valo kiihdyttää joidenkin metallien kiinnittymisreaktiota piin pintaan.
2. Lyhennetään pesuaikaa. Mitä lyhyemmän ajan pesu kestää sitä vähemmän metalleilla on aikaa kontaminoida pintaa.
3. Lisätään hapettavaa ainetta vetyfluoridihapon joukkoon.
4. Lisätään kompleksointiainetta eli ainetta joka pehmentää vettä.
5. Lisätään suolahappoa (HCl) HF-liuokseen. Kloridi ( $\text{Cl}^-$ ) hidastaa kuparin (Cu) erottumisreaktiota.

Erilaiset epäpuhtauspartikkelit levyn pinnassa aiheutuvat alhaisesta pH:sta sekä metallikontaminaatioista. Myös kuivausvaiheessa levyn pinta on alttiina epäpuhtauspartikkeleille. Parhaiksi kuivaustavoiksi on todettu IPA eli isopropyylialkoholiuuhdtelu. (Reinhardt & Reidy, 2011, 89-91)

Piipinnan karhentuminen lisääntyy jos HF-liuokseen on lisätty hapettavaa ainetta. Tällöin karhentumismekanismi on sama kuin SC-1-pesuvaiheessa. Mekanismi on selitetty tarkemmin sivulla 17. Myös ilman hapettajaa HFD aiheuttaa

karheutta piipinnassa, koska se poistaa oksidikerroksen piipinnalta syövyttämäl-  
lä. (Reinhardt & Reidy, 2011, 89-91)

HF-pesua tehdessä tulee olla erittäin varovainen, koska vetyfluoridi on myrkyllistä ja syövyttävää. Jos ensimmäisessä pesuvaiheessa syntynyt ammoniakkihöyry pääsee reagoimaan vetyfluoridihappo höyryn kanssa, saattaa muodostua höyryjä jotka ovat haitallisia ihmiselle, piilevyille ja lasille.



Ylläesitetyistä reaktioyhtälöistä jälkimmäisessä reaktiossa syntyvä ammoniumbifluoridi ( $NH_4HF_2$ ) on myrkyllistä nieltynä sekä syövyttävää. (Reinhardt & Reidy, 2011, 70; Sigma Aldrich, 2012) HF-höyryt saattavat aiheuttaa hengitettynä muun muassa hengenahdistusta ja pahoinvointia. Iholle päästessään aine imeytyy ihon läpi aiheuttaen vakavia ihovaurioita. Altistuminen suurille pitoisuuksille saattaa aiheuttaa kuoleman (IPCS,CEC 2008). HF neutralisoidaan kalsiumkarbonaatilla ( $CaCO_3$ ) 1:1 moolisuhteella.

### 3.4 Plasmapesu

Plasmapesu on aikaisempiin pesutapoihin verrattuna erilainen monin tavoin. Plasma pesu on kuivapesu, jossa levyjä ei kastella liuksilla ollenkaan. Plasmapesun käyttö puolijohdeteollisuudessa on lisääntynyt, koska se on tehokas, monipuolinen, halpa, ympäristöystävällinen ja sitä on helppo muokata tarpeita vastaavaksi. (Plasma treatment, 2012)

Plasma koostuu ionisoiduista kaasuatomeista. Se sisältää positiivisia ioneja, elektroneja, virittyneitä ja neutraaleja kaasuatomeja tai molekyyliä sekä UV-valoa. Nämä kaikki yhdessä vuorovaikuttavat sen pinnan kanssa, jonka kanssa plasma pääsee kosketuksiin. (Hennikker plasma, 2012)



Plasmakäsittely on erittäin monipuolinen tapa käsitellä pintaa. Sen kanssa voidaan esimerkiksi pestä, aktivoida, päällystää tai karhentaa pintaa. (Hennikker plasma, 2012)

Happiplasma poistaa puhdistettavalta pinnalta fotoresistiset aineet eli hiilivedyt, valonherkät yhdisteet, orgaaniset liuokset sekä rasvat ja öljyt (Reinhard & Werner, 2007, 43-45). Happiplasma reagoi kontaminaatiomolekyylien kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vesihöyryä (Hennikker Plasma, 2012).

Plasmakäsittely tehdään kuvan 4 mukaisella laitteistolla. Kammioon syötetään haluttua kaasua, jonka jälkeen kammio alipaineistetaan. Alipaineistetussa tilassa kaasuatomit viritetään radioaalloilla, jolloin plasma syttyy. Plasma palaa ainoastaan alipaineessa.



Kuva 4. Plasmakäsittelylaitteisto Turun yliopiston kemian laitoksella.

Plasmalla voidaan myös poistaa mahdollinen passivaatiokerros, joka sisältää polymeerejä, epäorgaanisia materiaaleja, hapetus- tai metallijäämiä. Kun hapen ( $O_2$ ) lisäksi kammioon lisätään fluorikaasua ( $F_2$ ), nämä hajoavat kammiossa yksiatomisiksi muodostaen tehokkaan yhdisteen, jolla kontaminaatiot voidaan

poistaa helposti. Tämän käsittelyn jälkeen levyt tulisi huuhdella tislatusvedellä. (Reinhard & Werner, 2007, 43-45)

Myös vetykaasua ( $H_2$ ) käytetään yleisesti happikaasun ( $O_2$ ) kanssa. Kammiossa vety hajoaa hapen tavoin yksiatomiseksi ja reagoi kontaminaatioiden kanssa hajottaen ja poistaen ne. (Reinhard & Werner, 2007, 43-45)

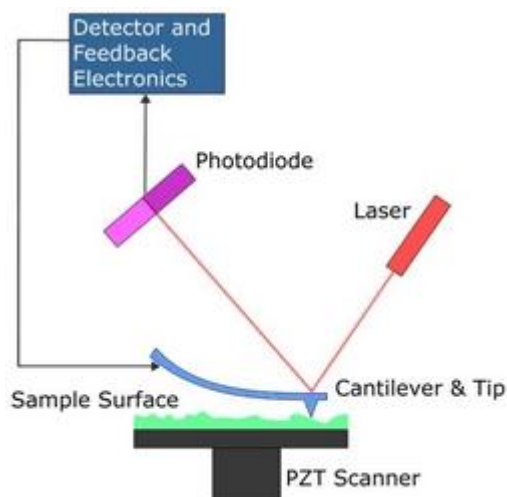
## 4 LAITTEIDEN TOIMINTA

Tässä kappaleessa esitellään eri pesumenetelmillä puhdistettujen piilevyjen tutkimiseen käytetyt laitteet, niiden toimintaperiaate sekä mahdolliset sovellukset.

### 4.1 Atomivoimamikroskooppi

Atomivoimamikroskooppi (atomic force microscopy, AFM) on korkean erotuskyvyn mikroskooppi. AFM:n toimintaperiaate on samankaltainen kuin aikaisemmin kehitetyssä pyyhkäisytunnelointimikroskoopissa (Scanning tunneling microscopy, STM). STM:n on kehittänyt 1980-luvun alkupuolella Gred Binnig ja Heinrich Rohrer. Tämä keksintö toi heille fysiikan Nobelpalkinnon vuonna 1986. Samana vuonna he uudistivat keksintöään, joka poisti osan STM:n puutteista, jolloin syntyi AFM-laitteisto (Mayer, 1992). Ensimmäinen AFM tuotiin markkinoille 1989 (Giessip, 2002).

Mikroskooppi tunnustelee näytteen pintaa erittäin ohuen mittauspään avulla, joka on kiinnitetty liikkuvaan jousilevyyn. Näyte on sijoitettu liikkuvalla mittauspöydälle, jota voidaan kohottaa niin, että kärjen ja näytteen välille muodostuu sekä kemiallisia, magneettisia että sähköisiä voimia. Kärjen liikkuesssa näytteen pinnalla voimat muuttuvat aiheuttaen jousilevyn liikkumista. Liikkeen muutosta seurataan laser-säteellä, joka heijastuu jousesta detektoriin. Detektori kerää signaalin ja piirtää tietokoneruudulle kuvaa, joka on mahdollista muuttaa erillisen ohjelman avulla 3 D-muotoon. Mikroskoopin toimintaperiaate on kuvattu kuvassa 5. (Tieteen Kuvalehti, 8/2007)



Kuva 5. AFM:n toimintaperiaate. (Nanokoulu, 2012)

AFM:ssä on useita mahdollisia käyttömoodeja mittaustavasta ja näytteestä riippuen. Moodi riippuu siitä, kuinka lähelle näytettä kärki halutaan viedä. Kolme päämoodia ovat kontakti-, kosketus- sekä ei-kosketusmoodi. Kontaktimoodissa kärki on kosketuksissa näytteen pinnan kanssa. Tällöin resoluutio on paras mahdollinen, mutta näyte saattaa vahingoittua kärjen liikkeestä pintaa vasten. Samoin, jos pinta on hyvin epätasainen, saattaa kärki mennä rikki osuessaan isoon epätasaisuuteen. Kontaktimoodissa vaikuttavat hylkivät voimat, jotka pakottavat mittauspäätä seuraamaan näytteen pintaa tasaisesti. (Mansikkaviita, 2008, 21)

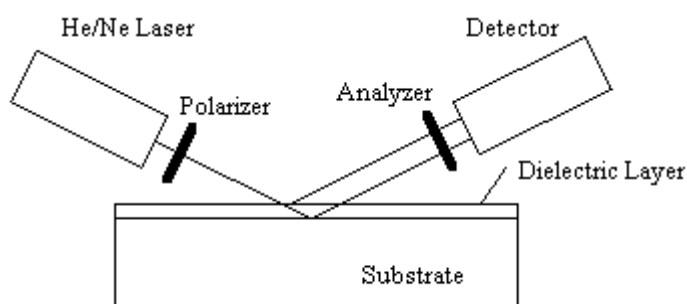
Ei-kontaktimoodissa näytteen ja mittauspään välille muodostuu vetovoima. Nimensä mukaan voidaan jo päätellä, että ei-kontaktimoodissa kärki on useiden nanometriä etäisyydellä näytteestä. Tällöin näytteen pinta ei kärsi, mutta resoluutio heikkenee huomattavasti. (Mansikkaviita, 2008, 21)

Kosketusmoodi on kontakti- ja ei-kontaktimoodin välimuoto. Siinä kärki hipaisee varovasti näytteen pintaa. Kosketusmoodissa resoluutio säilyy lähes kontaktimoodin tasolla, mutta näyte ja kärki eivät vahingoitu läheskään yhtä helposti kuin kontaktimoodissa. (Mansikkaviita, 2008, 21)

## 4.2 Ellipsometri

Ellipsometri on 1960-luvulla kehitetty optinen laite, jonka avulla voidaan määrittää ohuen puoliläpäisevän kalvon paksuutta ja heijastuskerrointa. Laite mittaa polarisaation muutosta näytteen pinnasta heijastettavasta valosta. (Zeghbroeck, 1997)

Ellipsometri koostuu valonlähteestä, joka on yleensä helium- tai neonlaser, polarisaation erottimesta, aaltolevystä, vertikaalisesti liikkuvasta näytepöydästä, analysaattorista sekä detektorista (kuva 5). (Zeghbroeck, 1997)



Kuva 6. Ellipsometrin toimintaperiaate. (Zeghbroeck, 1997)

Ellipsometrissa laserin lähettämä valo kulkeutuu puolarisaattorin läpi, joka muuttaa valon lineaarisesti polarisoiduksi valoksi. Valo jatkaa kulkuaan kunnes se kohtaa puoliläpäisevän kalvon ja heijastuu siitä osittain analysaattorille. Loput valosta jatkaa kalvon läpi kunnes se kohtaa kalvon ja substraatin rajapinnan. Siitä se heijastuu jälleen osittain analysaattorille, joka mittaa heijastuneen valon määrän. Tämän jälkeen photodiodidetektori mittaa tulevan valon intensiteetin rotaatioanalysaattorin funktiona. (Sopra)

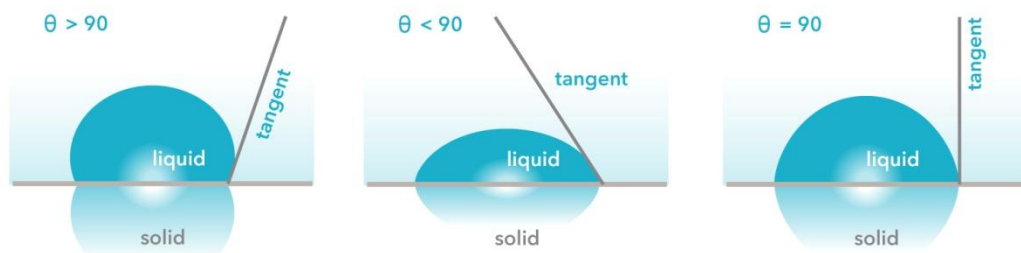
Laserin lähettämä valo sisältää sähkökenttävektoreista p ja s koostuvan sähkökentän. Vektorien osuessa heijastavaan pintaan niiden värähtelysuunta muuttuu. Muutoksen avulla lasketaan amplitudisuhde ( $\tan\Psi$ ) ja vaihe-ero ( $\Delta$ ). Näiden kulmien avulla voidaan laskea muun muassa levyn kalvon paksuus (Suomalainen tietosanakirja, 1992). Jotta voitaisiin laskea levyn paksuus, on tiedettävä

ohutkalvon ja substraatin taitekertoimet. Puhtaalle piilevälle on määritetty taitekertoimeksi 1,462 (Thermal Oxide 1999).

### 4.3 Kontaktikulma

Kontaktikulma kuvaa näytteen ja kiinteän pinnan rajapintaan muodostuvaa kulmaa. Se määrittää molekyylien välistä vuorovaikutusta eri olomuotofaasien välillä. Näyte voi olla nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa.

Esimerkkikuvan 7:n mukaan geometrisesti voidaan määrittää kolme eri kulmaa, joissa rajapinnat kohtaavat. Nämä kulmat erottavat onko määritettävä aine tai pinta hydrofobinen eli vesipakoinen, vai hydrofiilinen, eli vesihakuinen. Hydrofiiliselle pinnalle ominainen kontaktikulma on  $0-30^\circ$ . Hydrofobisille pinnoille kontaktikulma on yli  $90^\circ$ . Joskus, jos liuos on oikein hydrofobinen, saatetaan lukeksi saada  $120^\circ$  tai jopa  $150^\circ$ . Näitä pintoja sanotaan hyperhydrofobisiksi pinnoiksi. (Förch, R. 2009, 471)



Kuva 7. Kontaktikulman rajakohdat. (BiolinScientific, 2012)

Kontaktikulman mittaamiseen käytetään kolmea perusmenetelmää:

1. Pisara menetelmä
2. Vangittu kupla-menetelmä
3. Wilhelmyn levy-menetelmä

Työssä käytettiin staattista pisaramenetelmää. (Pihlajamäki, 2012)

Pisaramenetelmästä on kaksi sovellusta: staattinen ja dynaaminen menetelmä. Staattisella menetelmällä määritettävälle alustalle tiputetaan vesipisara ja annetaan sen tasapainottua. Tasapainoisessa tilassa kontaktikulma on vakio eli pisara ei enää leviä. Pisarasta otetaan kuva kameralla tietokoneuudulle ja ohjelma laskee pisaran ja näytteen välisen kulmakertoimen valmiin tietokoneohjelman avulla. (BiolinScientific, 2012)

Tätä menetelmää käytetään näytteille, joilla on korkea viskositeetti. Staattista kulmakerrointa mitattaessa tulee huomioida, ettei vesipisara saa absorboitua näytteeseen eikä vesi saa reagoida näytteen kanssa, koska nämä vääristävät kulmakerrointa. (The Pocket Geonimeter, 2012)

Dynaamisessa menetelmässä pisara aplikoidaan näytteelle. Tämän jälkeen aloitetaan kuvaaminen pisaran leviämisestä. Tämä menetelmä soveltuu absorboiville näytteille, jolloin kontaktikulma muuttuu koko ajan. Samalla aplikoinnilla saadaan laskettua dynaamisen kontaktikulman lisäksi absorptiopoisuus sekä pisaran leviäminen. (The Pocket Geonimeter, 2012)

Kun käytetään pisaratekniikkaa, on oltava tarkka pisaran aplikoinnin kanssa. Pisara täytyy annostella erityisen varovaisesti näytepinnalle. Sitä ei saa tipauttaa liian suurella voimalla liian korkealta eikä painaa näytteen pintaan tai saadaan vääristynyt lopputulos. Tavoitteena olisi saada mahdollisimman suuri kontaktipinta. (The Pocket Geonimeter, 2012)





## 5 KOKEELLINEN OSUUS

Ennen varsinaisten testien aloittamista leikattiin piikiekot halutun kokoisiksi palasiksi piikiekkojen timanttileikkurilla ICT keskuksessa Hannu-Pekka Hedmanin avustuksella. Sahatut piilevyt olivat kooltaan 10 mm x 10 mm sekä 12 mm x 12 mm. Testeissä käytettiin samoja <111> kidetason piilevyjä, joita pestiin aina uudelleen. Käytettyjen piilevyjen tiedot ovat alla olevassa taulukossa 1.

Taulukko 1. Käytettyjen piikiekkojen tiedot.

Type:	N/Phosphorous
Orientation:	<111>
Resistivity:	>1 $\Omega$
Diameter:	100 +/- 0,5 mm
Thickness:	525 +/- 25 $\mu\text{m}$

### 5.1 RCA-pesu ja Piranha-pesu

Työ aloitettiin valmistelemalla tarvittavat välineet ja astiat. Lämpökaappi puhdistettiin pölystä ja muusta liasta, joka saattaisi kontaminoida piilevyt kuivausprosessin aikana.. Kyseistä lämpökaappia käytettiin ainoastaan piilevyjen kuivaukseen ja kaapin lämpötilaksi asetettiin 110 °C. Lasinen petrimalja pestiin noin 6 %:sella typpihappoliuoksella, huuhdeltiin kvartsitislattulla vedellä ja laitettiin kuivumaan lämpökaappiin.

Puhtaiden ja käyttämättömien piilevyjen pesu materiaalikemian osastolla aloitettiin Piranha-pesulla. Piranha-pesua oli aikaisemmin jo käytetty piilevyjen puhdistukseen Turun yliopiston materiaalikemian osastolla. Piranha-pesua varten valmistettiin 1:3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-liuos. Kun liuokset yhdistettiin, syntyi voimakas eksoterminen reaktio. Pesuliuos kaadettiin varovasti teflonkupiin johon lisättiin piilevyt, jotka olivat tähän tarkoitukseen suunnitellussa teflontelineessä. Teflonkupit

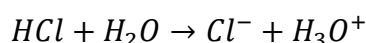
ja -telineet valmistettiin varta vasten piilevyjen puhdistusta varten kemian laitoksen pajalla. Levyt saivat peseytyä Piranha-liuoksessa 60 minuuttia huoneenlämmössä. Eksotermisen reaktion vuoksi liuoksen lämpötila oli aluksi yli sata astetta mutta se jäähdyi tunnin aikana huoneen lämpöiseksi. Pesun jälkeen ne huuhdeltiin hyvin kvartsitislatulla vedellä ja kuivattiin typpikaasulla, koska paineilman käyttö lisäisi kontaminaatoriskiä. Levyt asetettiin lasiselle petrimaljalle ja laitettiin lämpökaappiin 110 °C:een yön yli kuivumaan.

Seuraavana päivänä tehtiin RCA-pesu. SC-1-pesua varten valmistettiin 1:1:5 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 29 % NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O-liuos. Liuos lämmitettiin noin 70 °C:een ja piilevyt laitettiin liuokseen teflontelineessä. Levyt olivat SC-1-liuoksessa 5 minuuttia, jonka jälkeen ne huuhdeltiin kvartsitislatulla vedellä ja kuivattiin typpikaasulla. Kuivaus vaihe oli turha, koska pesua jatkettiin SC-2-liuoksessa. Korkein lämpötila pesun aikana oli 75 °C.

Alla on kuvattu ammoniumhydroksidin hajoamisreaktio liuoksessa. Ammoniumhydroksidi hajoaa ammoniakkikaasuksi ja vedeksi.



Jatkettiin piilevyjen pesua SC-2-vaiheella jota varten valmistettiin 1:1:6 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 37 % HCl: H<sub>2</sub>O-liuos. Seosta lämmitettiin noin 70 °C:een ja piilevyt laitettiin liuokseen teflontelineessä. Levyt olivat liuoksessa 8 minuuttia, jonka jälkeen ne huuhdeltiin hyvin kvartsitislatulla vedellä ja lopuksi isopropanolilla (kuva 8), jonka tarkoituksena on syrjäyttää vesi ja näin ollen vähentää vesimerkkien määrää levyn pinnalla. Lopuksi levyt kuivattiin vielä typpikaasulla (N<sub>2</sub>). Isopropanoli kuivaus otettiin mukaan, koska aikaisempien kokemusten perusteella vesimerkit ovat tuottaneen ongelmia piilevyillä. Levyt aseteltiin lasiselle petrimaljalle ja laitettiin lämpökaappiin 110 °C:een yön yli. SC-2-liuoksen maksimilämpötila oli 79 °C.

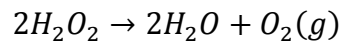


Yllä on esitetty veden ja suolahapon välinen reaktioyhtälö. Suolahappo reagoi veden kanssa luovuttamalla yhden vedyn vesimolekyylille, jolloin kloori jää ne-

gatiivisella varauksella liuokseen ja syntyy positiivisesti varautunut hydroniumioni.

Piranha- ja RCA-pestyjä levyjä tutkittiin tavallisella mikroskoopilla ja pestyjä levyjä verrattiin likaisiin käyttämättömiin levyihin. Kuvista huomattiin, että pestyt levyt ovat huomattavasti pesemättömiä levyjä puhtaampia ja että RCA-pestyt levyt olivat puhtaampia kuin Piranha-pestyt. Tämä todettiin silmämääräisesti. Piranha-pestyjen levyjen pinnalla näkyi enemmän partikkeleja kuin RCA-pestyjen levyjen. Pestyt levyt säilytettiin lämpökaapissa 110 °C:ssa.

Seuraavaksi puhdistettiin yksi erä piilevyjä sekä Piranha- että RCA-pesulla. Liuokset oli valmistettu samoin kuin ensimmäisellä kerralla. Pesut tehtiin samoin kuin sivulla 30-31 on kerrottu. RCA-pesun ensimmäisessä vaiheessa lämpötila nousi 82 °C:een noin minuutin ajaksi. Lämpötila ei saisi ylittää 80 °C, koska tällöin vetyperoksidi alkaa hajota ja ammoniakki höyrystyy liian nopeasti. Alla on kuvattu vetyperoksidin hajoamisreaktio. Vetyperoksidi muodostaa hajotessaan vettä ja happikaasua:



Pestyt levyt laitettiin lämpökaappiin 110 °C:een kuivumaan yön yli. Seuraavana päivänä levyjen profiilia tutkittiin atomivoimamikroskoopilla (AFM). AFM-mittaukset tehtiin puhdastilassa.

AFM tulokset on koottu lukuun 5.9 sivulle 55. AFM-tulokset on kerätty yhteen omalle luvulle, koska tällöin voidaan tarkastella RCA-, RCA+HF- sekä Piranha-pestyjen levyjen tuloksia omina kokonaisuuksina.

Levyistä määritettiin myös ellipsometrillä taitekulmakerroin ja kontaktikulma. Taitekulmakertoimet on koottu taulukkoon 2 ja kontaktikulmat taulukkoon 3.

Taulukko 2. Taitekulmakerrointulokset.

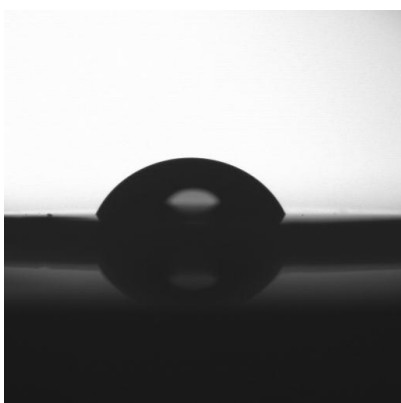
Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th (nm)		
RCA	20.joulu	1	10,62	172,297	1,462	2,4	Ka:	2,4
		2	10,636	171,698	1,462	2,6	s:	0,15
		3	10,588	172,523	1,462	2,3	cV%:	6,3
RCA	2.tammi	1	10,712	171,91	1,462	2,5	Ka:	2,5
		2	10,703	171,856	1,462	2,5	s:	0,06
		3	10,684	172,154	1,462	2,4	cV%:	2,3
Piranha	2.tammi	1	10,719	168,383	1,462	3,8	Ka:	3,7
		2	10,722	168,772	1,462	3,6	s:	0,1
		3	10,714	168,531	1,462	3,7	cV%:	2,7

Mittauksia on tehty kolme rinnakkaismäärittystä samasta levystä. Näistä tuloksista on laskettu keskiarvo jota vertaillaan toisiinsa. Taulukossa symbolit  $\psi$  ja  $\Delta$  kuvaavat mitattavia kulmia, N kertoo käytetyn taitekertoimen, piileville jolla ohut oksidikerros 1,462 on optimaalinen arvo, ja Th kertoo levyllä olevan oksidikerroksen paksuuden nanometreinä. Th parametria vertaillessa voidaan huomata, että RCA-pestyjen levyjen oksidikerros on noin yhden nanometrini ohuempi kuin Piranha-pestyjen levyjen. Tuloksista on laskettu cV% eli suhteellinen keskiha-jonta. Prosentin tulisi olla mahdollisimman pieni.

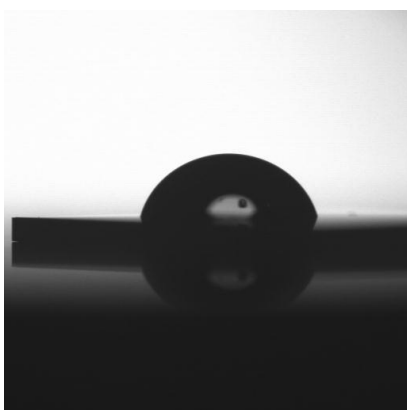
Taulukko 3. Kontaktikulmatulokset.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
RCA	20.joulu	1	70,84	69,82	
		2	70,68	70,07	
	2.tammi	1	73,07	72,93	
		2	72,92	73,3	
		3	73,84	73,93	
Piranha	2.tammi	1	ERROR	ERROR	
		2	45,4	52,72	Sum is high
		3	73,12	72,77	
		4	49,29	56,7	Sum is high

Tehtiin kolme vertailumittausta kolmelle eri levyille, koska piilevylle ei mahtunut kuin yksi pisara. Tämän vuoksi mittaustulosten välinen vaihtelu voi olla suurtaakin. Kontaktikulman tulisi olla alle  $30^\circ$  jotta pinta olisi hydrofiilinen ja yli  $90^\circ$  jotta pinta olisi hydrofobinen. Tuloksista huomattiin, että pinta on enemmän hydrofiilinen kuin hydrofobinen. Mittauksia tehtäessä vesi vaihdettiin aina uuteen tuoreeseen veteen ennen aloittamista ja  $12 \mu\text{l}$  vettä tiputettiin ruiskusta noin 1 cm:n etäisyydeltä näytteestä. Alla on kuva sekä Piranha- että RCA-pestystä levystä, johon vesipisara on tiputettu (kuvat 8 ja 9).



Kuva 8. Piranha-pestylle piilevylle tiputettu vesipisara



Kuva 9. RCA-pestylle piilevylle tiputettu vesipisara.

Kuvista 8 ja 9 voidaan huomata, että Piranha-pestylle levylle pisara on levinnyt enemmän kuin RCA-pestylle levylle.

## 5.2 RCA- ja Piranha-pesu sekä RCA+HF-pesu

Seuraavaksi haluttiin saada tietoa, miten HF-dippaus vaikuttaa tuloksiin. Valmistettiin Piranha-liuos, jossa levyjä pestiin 56 minuuttia. Pestiin 10- kappaletta 10 mm x 10 mm <111> piilaattaa.

Samalla pestiin RCA pesun SC-1-vaiheella 20 kappaletta 12 mm x12 mm <111> piilaattaa. Pesu kesti 5 minuuttia, ja pesun maksimilämpötila oli 79 °C. Pesun jälkeen levyt huuhdeltiin kvartsitislatulla vedellä.

Valmistettiin 1:50-1:100 vetyfluoridiliuos (HF). HF on erittäin myrkyllinen aine ja se syövyttää lasia, joten kaikki käytettävät välineet olivat muovisia. Liuoksen valmistuksessa käytettiin suojavarusteita sekä työskenneltiin vetokaapissa. HF-liuokseen laskettiin varovasti 10 kappaletta SC 1-pestyjä piilevyjä. Niiden annettiin olla liuoksessa noin 15 sekuntia ja lopuksi levyt huuhdeltiin hyvin kvartsitislatulla vedellä.

Kaikki 20 piilevyä, 10 SC-1 pestyä ja 10 SC-1+HF pestyä, pestiin SC-2-pesulla. Piilevyt olivat liuoksessa 7 minuuttia ja pesun maksimilämpötila oli 79 °C. Pesun jälkeen laatat huuhdeltiin hyvin kvartsitislatulla vedellä.

Levyt kuivattiin siten, että jokaisesta pesuerästä, Piranha, HF, ja RCA, otettiin viisi laattaa jotka kuivattiin pelkästään typpikaasulla. Nämä laatat numeroitiin luvuilla 1-5. Loput laatat, joita ei numeroitu, huuhdeltiin vielä vesihuuhtelun jälkeen isopropanolilla ja kuivattiin typpikaasulla. Kaikki laatat laitettiin lasisiin petrimaljoihin ja annettiin kuivua 110 °C:ssa yön yli.

Levyjen joukossa oli kaksi levyä, jotka oli pinnoitettu polymeerikerroksilla. Polymeeri ei ollut levyn pinnalla tasaisesti. Polymeeripinnoitetuista laatoista toinen oli pesty pelkästään RCA-pesulla ja huuhdeltu vedellä ja isopropanolilla sekä kuivattu typpikaasulla. Toinen polymeeripinnoitettu levy dipattiin HF-liuokseen ja huuhdeltiin vedellä, muttei isopropanolilla, ja kuivattiin typpikaasulla.

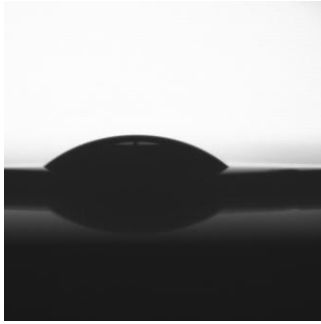
Seuraavana päivänä levyistä mitattiin kontaktikulmat. Mittauksen tulokset on esitetty taulukossa 4. Levyistä mitattiin myös taitekulmakerroin ellipsometrillä.

Mittauksen tulokset on esitetty taulukossa 5. Levystä tutkittiin myös AFM:lla niiden profiili.

Taulukko 4. Kontaktikulmamittauksen tulokset.

Pesu	Pesty	Nro.	Ø right	Ø left	HUOM!
RCA+HF	9.tammi	a	47,95	46,82	isopropanoli huuhtelu
		b	42,47	37,94	
		c	44,88	43,95	
		1	38,83	34,99	Huuhtelu vedellä
		2	24,17	33,41	
		3	36,92	38,69	
RCA	9.tammi	a	39,04	45,15	isopropanoli huuhtelu
		b	46,32	38,51	
		c	29,27	34,62	
		1	73,84	63,99	Huuhtelu vedellä
		2	33,25	43,78	
		3	58,16	51,62	
Piranha	9.tammi	A	26,34	27,02	isopropanoli huuhtelu
		B	26,5	24,77	
		C	37,25	37,22	
		1	39,72	32,56	Huuhtelu vedellä
		2	27,68	23,89	
		3	27,42	37,03	

Tuloksista voidaan huomata, että levyn pinta on edellistä mittausta hydrofiilimpi. Piranha-pestyt levyt ovat lähestulkoon hydrofiilisen kontaktikulman puolella. Isopropanolihuuhtelu ei näytä vaikuttavan pinnan hydrofiilisyyteen. Myöskään HF-huuhtelu ei muuta pinnan hydrofiilisyyttä merkittävästi. Alla esimerkkikuva, kuva 10, kuplan muodosta Piranha-pestyllä levyllä.



Kuva 10. Piranha-pesty ja vesihuuhdeltu levy.

Kuvasta 10 nähdään, kuinka kupla on levinnyt levyn pinnalle eikä pysy kauniisti kasassa. Tämä on merkki pinnan hydrofiilisyydestä.

Taulukko 5. Taitekulmakerroin tulokset.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th		
RCA+HF Isopropanoli huuhtelu	9.tammi	1	10,579	174,227	1,462	1,7	Ka:	1.8
			10,596	173,568	1,462	1,9	s:	0.1
			10,551	173,97	1,462	1,8	cV%:	4.5
		2	10,532	174,67	1,462	1,6	Ka:	1.8
			10,566	173,497	1,462	2	s:	0.2
			10,553	174,445	1,462	1,7	cV%:	9.6
RCA+HF huuhtelu vedellä	9.tammi	4	10,536	174,424	1,462	1,7	Ka:	1.9
			10,591	173,392	1,462	2	s:	0.1
			10,568	173,553	1,462	1,9	cV%:	6.7
		5	13,347	127,955	1,462	21,2	Ka:	21.7
			13,304	127,241	1,462	21,6	s:	0.4
			13,494	126,206	1,462	22,2	cV%:	1.7

(Jatkuu)



Taulukko 5. Jatkuu.

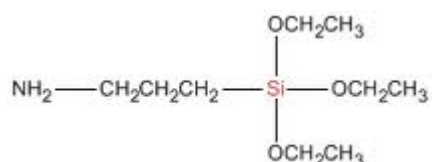
Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th		
RCA isopropanoli huuhtelu	9.tammi	1	10,628	174,09	1,462	1,8	Ka:	1.8
			10,664	173,86	1,462	1,8	s:	0.0
			10,637	173,805	1,462	1,9	cV%:	2.6
		2	17,152	111,348	1,462	32,7	Ka:	31.1
			16,313	114,826	1,462	29,9	s:	1.2
			16,78	113,785	1,462	30,7	cV%:	3.8
RCA huuhtelu vedellä	9.tammi	4	10,616	173,612	1,462	1,9	Ka:	1.9
			10,58	173,898	1,462	1,8	s:	0.0
			10,614	173,667	1,462	1,9	cV%:	2.5
		5	10,554	174,142	1,462	1,8	Ka:	1.7
			10,535	174,376	1,462	1,7	s:	0.0
			10,543	174,419	1,462	1,7	cV%:	2.7
Piranha isopropanoli huuhtelu	9.tammi	1	10,539	173,752	1,462	1,9	Ka:	1.9
			10,552	173,789	1,462	1,9	s:	0.0
			10,57	173,702	1,462	1,9	cV%:	0.0
		2	10,589	171,707	1,462	2,6	Ka:	2.6
			10,569	171,052	1,462	2,5	s:	0.0
			10,587	171,772	1,462	2,6	cV%:	1.8
Piranha huuhtelu vedellä	9.tammi	1	10,629	171,768	1,462	2,6	Ka:	2.6
			10,624	171,011	1,462	2,8	s:	0.1
			10,625	171,047	1,462	2,5	cV%:	4.7
		2	10,679	170,345	1,462	3,1	Ka:	3.1
			10,686	169,257	1,462	3,4	s:	0.2
			10,682	170,703	1,462	2,9	cV%:	6.6

Taulukon siniset kohdat ovat polymeeripäälystettyjä levyjä, joista voidaan huomata, että kumpikaan pesumenetelmä ei ole onnistunut poistamaan täysin pinnoitetta vaan jäljelle on vielä jäänyt yli 20 nm:n paksuinen polymerikerros. Tulokset myös kertovat, että isopropanolihuuhdtelu ei vaikuta oksidikerroksen pak-

suuteen. HF-pesu ei myöskään vaikuta huomattavasti oksidikerroksen paksuuteen, mutta tämä voi johtua siitä, että levyt olivat uusia, eikä niiden pinnalle ole vielä muodostunut paksua oksidikerrosta. Tuloksia on verrattu taulukon 2 tuloksiin. Piranha-pestyjen ja RCA-pestyjen levyjen välillä huomataan että Piranha-pestyissä levyissä on paksumpi oksidikerros kuin RCA- pestyissä levyissä.

### 5.3 Puhdistuksen vaikutus silaanipinnoitukseen

Seuraavaksi haluttiin kokeilla kuinka hyvin päällyste tarttuu pestyjen levyjen pintaan. Päällysteeksi valittiin silaani, jota käytetään yleisesti materiaalikemian osastolla ankkurimateriaalina esimerkiksi tolueeniderivaatalle. Levyt päällystettiin silaanilla siten, että kuumennettiin tolueenia 60 °C:seen ja lisättiin 3-aminopropyylitrietoksisilaania (kuva 11). Levyjä pestiin liuoksessa neljä minuuttia. Levyt huuhdeltiin huoneen lämpöisellä tolueenilla, kuivattiin typpikaasulla ja laitettiin kuivumaan lämpökaappiin 110 °C:seen yön yli. Silanoiduilta levyiltä mitattiin kontaktikulma ja tarkasteltiin profiilia AFM:llä.

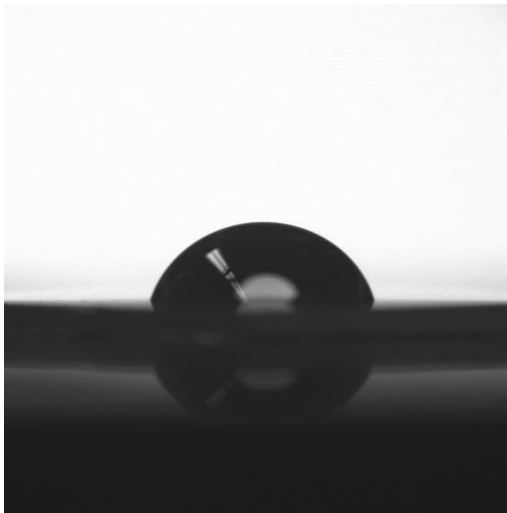


Kuva 11. 3-aminopropyylitrietoksisilaanin rakennekaava. (Asia silicones, 2012)

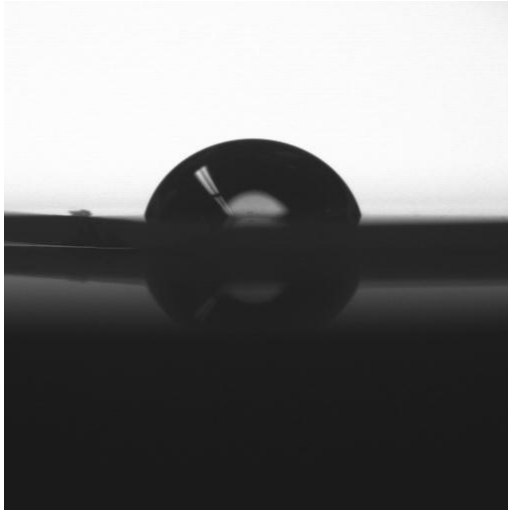
Taulukko 6. Silanoitujen levyjen kontaktikulmamittaukset

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
RCA	9.tammi	1	73,68	69,82	
		2	74,77	70,07	
		3	72,24	72,93	
		4	75,2	73,3	
		5	71,84	73,93	
Piranha	9.tammi	1	76,89	77,37	
		2	78,6	79,42	
		3	75,32	75,69	
		4	73,77	74,49	

Taulukossa 6 on esitetty silanoitujen levyjen kontaktikulmat. Tuloksista huomataan, että levyn pinta on nyt lähempänä hydrofobista kuin hydrofiilistä kuin aikaisemmissa mittauksissa taulukoissa 3 ja 4. Pisara oli kaunis, ylöspäin suuntautuva ja tasaisesti muodostunut niin kuin kuvista 12 ja 13 voidaan havaita.



Kuva 12. Silanoitu RCA-pesty levy, jossa kontaktikulmamäärityksen vesipisara.



Kuva 13. Silanoitu Piranha-pesulla pesty levy, jossa kontaktikulmamäärityksen vesipisara.

Kuvista huomataan, että pisara pysyy hyvin kasassa levyn pinnalla, mutta pisara on levittäytynyt pinnalle. Jos levy olisi hyvin hydrofobinen, pisaran muodon tulisi olla enemmän pallomainen levyn ja pisaran kontaktipinnassa.

Silaanipinnoitetuista levyistä ei mitattu taitekulmakerrointa, koska silaanille ominaista taitekerrointa ei ole määritetty.

#### 5.4 Silaanin poisto levyjen pinnalta

Seuraavaksi haluttiin testata kuinka hyvin saadaan silaani poistettua levyn pinnalta. Levyt pestiin Piranha-pesulla, RCA-pesulla sekä RCA+HF pesulla. Jokaisessa pesuprosessissa käytettiin 10 levyä. Levyistä mitattiin kontaktikulma, kulmakerroin ja profiili. Silanoidut levyt jaettiin jokaiseen pesuprosessiin tasaisesti ja loput levyt ovat puhtaita käytettyjä levyjä.

Taulukko 7. Taitekulmakerroin tulokset Piranha-pestyillä levyillä.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Piranha	19.tammi	1	10,859	165,429	1,462	4,8	Ka:	4,7	
			10,772	165,916	1,462	4,6	s:	0,10	
			11,097	165,749	1,462	4,7	cv%:	2,1	
		2	10,84	165,673	1,462	4,7	Ka:	4,6	
			10,85	165,995	1,462	4,6	s:	0,06	
			10,864	165,886	1,462	4,6	cv%:	1,2	
	19.tammi	3	10,837	165,384	1,462	4,8	Ka:	3,7	
			9,392	169,505	1,462	3,4	s:	0,95	
			9,713	170,643	1,462	3	cv%:	25,3	
		4	10,801	166,26	1,462	4,5	Ka:	3,5	
			9,206	170,652	1,462	3	s:	0,90	
			9,728	170,934	1,462	2,9	cv%:	25,85	
	19.tammi	5	10,779	170,247	1,462	3,1	Ka:	3,0	
			10,793	171,157	1,462	2,8	s:	0,15	
			11,093	17,066	1,462	3	cv%:	5,1	
		6	10,327	172,844	1,462	2,2	Ka:	2,6	
			10,737	171,312	1,462	2,7	s:	0,40	
			11,092	170,551	1,462	3	cv%:	15,3	
	19.tammi	7	10,604	169,775	1,462	3,3	Ka:	3,3	Silanoitu
			10,666	169,844	1,462	3,3	s:	0,00	
			10,421	169,757	1,462	3,3	cv%:	0,0	
		8	10,74	170,096	1,462	3,2	Ka:	3,1	Silanoitu
			10,733	170,011	1,462	3,2	s:	0,12	
			10,76	170,435	1,462	3	cv%:	3,7	
19.tammi	9	10,767	169,767	1,462	3,3	Ka:	3,2	Silanoitu	
		10,789	169,628	1,462	3,3	s:	0,12		
		10,774	170,214	1,462	3,1	cv%:	3,6		
	10	10,718	170,31	1,462	3,1	Ka:	3,1	Silanoitu	
		10,707	170,184	1,462	3,1	s:	0,06		
		10,729	170,48	1,462	3	cv%:	1,9		

Taulukko 8. Taitekulmakerroin tulokset RCA-pestyillä levyillä.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th				
RCA	19.tammi	1	11,23	156,198	1,462	8,1	Ka:	11,4	Polymeroitu	
			12,049	143,674	1,462	13,3	s:	2,84		
			11,915	145,223	1,462	12,7	cv%:	25,0		
		2	10,616	171,444	1,462	2,7	Ka:	2,5		Polymeroitu
			10,618	171,829	1,462	2,6	s:	0,21		
			10,606	172,632	1,462	2,3	cv%:	8,2		
	3	10,594	173,219	1,462	2,1	Ka:	2,1			
		10,601	173,203	1,462	2,1	s:	0,00			
		10,588	173,23	1,462	2,1	cv%:	0,0			
	4	10,593	173,221	1,462	2,1	Ka:	2,1			
		10,606	173,277	1,462	2,1	s:	0,00			
		10,584	173,103	1,462	2,1	cv%:	0,0			
	5	10,583	173,455	1,462	2	Ka:	2,0			
		10,592	173,37	1,462	2	s:	0,00			
		10,578	173,381	1,462	2	cv%:	0,0			
	6	10,655	169,531	1,462	3,4	Ka:	2,9		Silanoitu	
		10,61	170,986	1,462	2,8	s:	0,42			
		10,596	171,72	1,462	2,6	cv%:	14,2			
	7	10,604	171,431	1,462	2,7	Ka:	2,7	Silanoitu		
		10,602	171,238	1,462	2,8	s:	0,06			
		10,593	171,515	1,462	2,7	cv%:	2,1			
	8	10,664	171,2	1,462	2,8	Ka:	3,0		Silanoitu	
		10,709	170,599	1,462	3	s:	0,15			
		10,719	107,937	1,462	3,1	cv%:	5,1			
	9	10,605	173,19	1,462	2,1	Ka:	2,1			
		10,592	173,273	1,462	2,1	s:	0,00			
		10,63	173,159	1,462	2,1	cv%:	0,0			
	10	10,676	172,823	1,462	2,2	Ka:	2,3			
		10,688	172,222	1,462	2,4	s:	0,12			
		10,667	172,715	1,462	2,2	cv%:	5,1			

Taulukko 9. Taitekulmakerroin tulokset RCA+ HF pestyillä levyillä.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			
RCA+HF	19.tammi	1	10,594	173,404	1,462	2	Ka:	2,0	
			10,614	173,29	1,462	2,1	s:	0,06	
			10,655	173,322	1,462	2	cv%:	2,8	
		2	10,692	172,959	1,462	2,2	Ka:	2,2	
			10,664	172,673	1,462	2,3	s:	0,10	
			10,684	172,998	1,462	2,1	cv%:	4,5	
	19.tammi	3	10,648	172,889	1,462	2,2	Ka:	2,2	
			10,656	172,934	1,462	2,2	s:	0,06	
			10,648	173,02	1,462	2,1	cv%:	2,7	
		4	10,633	172,902	1,462	2,2	Ka:	2,2	
			10,643	172,846	1,462	2,2	s:	0,00	
			10,652	172,837	1,462	2,2	cv%:	0,0	
	19.tammi	5	10,655	173,106	1,462	2,1	Ka:	2,1	
			10,663	173,162	1,462	2,1	s:	0,00	
			10,655	173,096	1,462	2,1	cv%:	0,0	
		6	10,656	173,047	1,462	2,1	Ka:	2,2	
			10,662	172,952	1,462	2,2	s:	0,06	
			10,656	172,889	1,462	2,2	cv%:	2,7	
	19.tammi	7	10,634	172,242	1,462	2,4	Ka:	2,4	
			10,646	172,326	1,462	2,4	s:	0,06	
			10,664	172,41	1,462	2,3	cv%:	2,4	
		8	10,664	172,036	1,462	2,5	Ka:	2,3	
			10,624	172,926	1,462	2,2	s:	0,17	
			10,641	172,841	1,462	2,2	cv%:	7,5	
	19.tammi	9	10,715	167,522	1,462	4,1	Ka:	3,9	Silanoitu
			10,696	166,816	1,462	4,3	s:	0,59	
			10,711	169,905	1,462	3,2	cv%:	15,2	
		10	10,683	172,101	1,462	2,5	Ka:	2,7	Silanoitu
			10,66	171,813	1,462	2,6	s:	0,21	
			10,689	170,862	1,462	2,9	cv%:	7,8	

Ellipsometrin antamat tulokset on esitetty taulukoissa 7, 8 ja 9. Taulukoita verrattaessa voidaan nähdä että Piranha-pestyjen levyjen (taulukko 7) pinnalla oleva oksidikerros on noin 1,5 kertaa paksumpi kuin RCA- (taulukko 8) tai RCA+HF-pestyjen (taulukko 9) levyjen pinnalla. Silanoituilla levyillä, jotka oli pesty Piranha-pesulla (taulukko 7 levyt 7-10), pinnan paksuus oli pienentynyt

kokonaiskeskiarvoon nähden muutaman kymmenyksen. Sama efekti toistui RCA-pestyissä levyissä. RCA+HF-pestyissä levyissä pinnan paksuus oli kasvanut lähes Piranha-pestyn levyn tasolle. Tämä saattaa johtua siitä, että levyllä oli silmin nähtävästi kerääntynyt enemmän epäpuhtauksia kuin toisiin levyihin. Joten, jos RCA+HF pesun 9. levy hylätään ja katsotaan vain 10. levyn antamaa tulosta, tulos voidaan todeta että pinnan paksuus on normaalia 2,5 nm:n luokkaa. Koska nyt tuloksia on vain kaksi ja ne ovat melko erilaiset, tarkistusmittaukset olisivat paikallaan. Voidaan myös havaita että Piranha-pestyjen ja RCA-pestyjen levyjen oksidikerroksen paksuus on pysynyt joko samana tai jopa pienentynyt hieman verrattuna taulukon 2 tuloksiin.

Taulukko 10. Kontaktikulmatulokset Piranha-pestyille levyille. Keltaisella pohjalta olevat tulokset ovat silanoitujen levyjen tulokset.

Pesu	Pesty	Nro.	Ø right	Ø left	HUOM!
Piranha	19.tammi	1	81,73	82,36	
		2	81,86	81,53	
		3	76,79	80,13	
		4	76,27	76,26	
		5	76,08	75,51	
		6	80,99	80,84	
		7	81,22	81,31	
		8	53,58	56,14	Tippa liian reunalla
		9	76,11	74,87	
		10	77,25	74,15	



Taulukko 11. Kontaktikulmatulokset RCA-pestyille levyille. Keltaisella pohjalla olevat tulokset ovat silanoitujen levyjen tulokset ja sinisellä pohjalla polymeroitujen levyjen tulokset.

Pesu	Pesty	Nro.	Ø right	Ø left	HUOM!
RCA	19.tammi	1	-	-	Tippa levisi
		2	59,72	46,09	
		3	72,79	74,45	
		4	74,14	74,06	
		5	72,08	72,1	
		6	77,92	77,86	
		7	76,01	76,47	
		8	74,11	74,9	
		9	73,04	73,02	
		10	61,19	63,31	

Taulukko 12. Kontaktikulmatulokset RCA+HF-pestyille levyille. Keltaisella pohjalla olevat tulokset ovat silanoitujen levyjen tulokset.

Pesu	Pesty	Nro.	Ø right	Ø left	HUOM!
RCA+HF	19.tammi	1	70,75	70,78	
		2	71,96	72,42	
		3	79,28	82,35	
		4	76,51	76,2	
		5	75,74	75,81	
		6	76,04	75,66	
		7	64,37	62,9	
		8	72,18	69,44	
		9	53,49	52,97	
		10	54,87	46,23	

Yllä olevista taulukoista 10, 11 ja 12 nähdään, että silaanipinnoitetun ja pinnoitteen poiston jälkeen pinnan kemialliset ominaisuudet eivät ole muuttuneet huomattavasti. Pinta on edelleen hydrofiilisen ja hydrofobisen välimuodossa. Pisara siis pysyy levyn pinnassa muotonsa hyvin säilyttäen, mutta silti se on leveimmillään pintojen kontaktikohdasta. Mutta Piranha-pestyjen levyjen pinnan hydrofobisuus on selkeässä kasvussa taulukoon 3 verrattaessa. RCA-pestyjen levyjen

pinnan ominaisuudet eivät ole muuttuneet huomattavasti pesukertojen kasvaessa. Kun verrataan taulukkoa 12 taulukkoon 4, voidaan havaita että RCA+HF pestyjen levyjen kontaktikulmat ovat liki kaksinkertaistuneet. Tästä voidaan päätellä että HF-pesu on toiminut, koska HF-käsittelyn jälkeen levyn pinnan tulisi olla hydrofobinen, niin kuin sivulla 21 on mainittu.

### 5.5 Puhdistuksen vaikutus dodekyylifosfonihappopinnoitukseen

Seuraavaksi haluttiin nähdä miten dodekyylifosfonihappo tarttuu levyjen pintaan, jotka on pesty eri pesuilla. Dodekyylifosfonihappoa käytetään Turun yliopistolla materiaalikemian osastolla ankkurimolekyylinä silaanin tapaan. Dodekyylifosfonihappo ( $C_{12}H_{25}PO_3H_2$ ) liittyy ainoastaan pintaan, jossa on oksidikerros. Tämän vuoksi oli mielenkiintoista nähdä miten se liittyy Piranha-pestyjen levyjen pintaan, joissa on paksu monikerroksinen oksidikerros ja vaikuttaako HF-pesu mitenkään pintaan kiinnittäytymiseen.

Testaus aloitettiin pesemällä samat levyt kuin on käytetty aikaisemminkin Piranha- ja RCA+HF-pesuilla. Puhtaista levyistä mitattiin profiili AFM:lla sekä taitekulmakerroin ellipsometrillä. Taitekulmatulokset ovat taulukoissa 13 ja 14.

Taulukko 13. Piranha-pestyjen levyjen taitekulmakerrointulokset.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Piranha	3.helmi	1	10,552	171,918	1,462	2,5	Ka:	2,5	
			10,562	172,026	1,462	2,5	s:	0,00	
			10,548	172,042	1,462	2,5	cv%:	0,0	
	3.helmi	2	10,608	169,119	1,462	3,5	Ka:	3,4	
			10,611	169,37	1,462	3,4	s:	0,06	
			10,615	169,343	1,462	3,4	cv%:	1,7	
	3.helmi	3	10,519	171,79	1,462	2,6	Ka:	2,6	
			10,575	171,995	1,462	2,5			
			10,587	171,019	1,462	2,8	s:	0,14	
			10,852	171,887	1,462	2,5	cv%:	5,4	

Taulukko 14. RCA+HF-pestyjen levyjen taitekulmakerrointulokset.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
RCA+HF	3.helmi	1	10,614	170,877	1,462	2,9	Ka:	2,8	
			10,957	171,197	1,462	2,8	s:	0,10	
			10,601	171,274	1,462	2,7	cv%:	3,6	
	3.helmi	2	10,569	172,175	1,462	2,4	Ka:	2,5	
			10,588	172,139	1,462	2,4	s:	0,12	
			10,601	171,799	1,462	2,6	cv%:	4,7	
	3.helmi	3	10,589	171,876	1,462	2,5	Ka:	2,5	
			10,58	171,992	1,462	2,5	s:	0,00	
			10,613	171,86	1,462	2,5	cv%:	0,0	

Taulukoitten 13 ja 14 tuloksista voidaan huomata, että levyjen pinnalla olevan oksidikerroksen paksuus Piranha-levyissä on pienentynyt lähes puolella ja RCA+HF-pestyjen levyjen oksidikerros on pysynyt samassa paksuusluokassa. Tuloksia verrattiin taulukoihin 7 ja 9.

Kun mittaukset oli tehty, valmistettiin kiinteästä dodekyylifosfonihaposta 0,1 mM liuos metanoliin. Piilevyt olivat liuksessa yön yli, jonka jälkeen ne huuhdeltiin metanolilla ja laitettiin lämpökaappiin 110 °C:seen yön yli. Levyistä mitattiin profiili AFM:lla ja kontaktikulma. Kontaktikulmatulokset on esitetty taulukoissa 15 ja 16.

Taulukko 15. Kontaktikulmatulokset Piranha-pestyille levyille. Levyille on liitetty dodekyylifosfonihappo.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
Piranha	3.helmi	1	68,89	70,02	
	3.helmi	2	71,88	73,01	
	3.helmi	3	71,88	72,66	
	3.helmi	10	72,45	74,35	

Taulukko 16. Kontaktikulmatulokset RCA+HF-pestyille levyille. Levyille on liitetty dodekyylifosfonihappo.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
RCA+HF	3.helmi	1	73,87	73,24	
	3.helmi	2	70,79	70,7	
	3.helmi	3	71,36	75,12	

Jos dodekyylifosfonihappo olisi liittynyt levyille, pinnan tulisi olla selvästi hydrofobinen. Dodekyylifosfonihapolle ominainen kontaktikulma on noin 95°. Tuloksista voidaan päätellä, että dodekyylifosfonihappo ei ole liittynyt levyjen pintaan.

#### 5.6 Oksidikerroksen poisto Piranha+HF-pesulla

Seuraavaksi kokeiltiin poistaa oksidikerros Piranha-pestyjen levyjen pinnasta HF-pesulla. Haluttiin kokeilla saadaanko monikerroksinen oksidikerros poistettua kokonaan Piranha-pestyjen levyjen pinnalta. Liian paksu oksidikerros levyn pinnalla saattaa vaikuttaa ankkurien liittymiseen sekä sisältää epäpuhtauksia.

Piranha-pesu tehtiin hieman eri ohjeen mukaan kuin aikaisemmin. Liuossuhde Piranha-pesussa oli 1:5 liuoksilla  $H_2O_2:H_2SO_4$ . Ennen vetyperoksidin lisäämistä rikkihappoon, rikkihappoa kuumennettiin noin 80 °C:seen, jonka jälkeen siihen lisättiin erityisen varovasti vetyperoksidi ja pyöräytettiin varovasti. Lisäyksen jälkeen seoksen lämpötila kohosi noin 167 °C:seen. Liuoksen annettiin jäähtyä 100–110 °C:seen, jonka jälkeen liuos kaadettiin dekanterilasiin, jossa piilevyt olivat. Seoksen lämpötilaa ylläpidettiin kuumentamalla siten, että lämpötila pysyi 100–110 °C:ssa. Piilevyt olivat liuoksessa 10 minuuttia, jonka jälkeen niitä huuhdeltiin kvartsitislatussa vedessä 10 minuutin ajan. Vesi vaihdettiin välillä puhtaaseen veteen.

Valmistettiin 1:10 HF:H<sub>2</sub>O liuos, johon pestyt levyt dipattiin. Dippauksen jälkeen levyjä huuhdeltiin noin 5 minuuttia puhtaalla vedellä. Levyt kuivattiin puhdistilassa typpikaasulla, jonka jälkeen ne laitettiin lämpökaappiin 110 °C:een. Levyistä mitattiin taitekulma ellipsometrillä.

Taulukko 17. Piranha+HF-pestyjen levyjen taitekerrointulokset.

Pesu	Päivä	Nro.	$\Psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Piranha	3.helmi	1	10,562	172,884	1,462	2,2	Ka:	2,4	
			10,584	172,226	1,462	2,4	s:	0,15	
			10,575	172,049	1,462	2,5	cv%:	6,5	
	3.helmi	2	10,587	172,569	1,462	2,3	Ka:	2,2	
			10,609	172,454	1,462	2,3	s:	0,17	
			10,55	172,811	1,462	2	cv%:	7,9	
	3.helmi	3	10,636	172,398	1,462	2,4	Ka:	2,4	
			10,624	171,934	1,462	2,5	s:	0,06	
			10,589	172,263	1,462	2,4	cv%:	2,4	
	3.helmi	4	10,576	171,508	1,462	2,7	Ka:	2,7	
			10,644	171,74	1,462	2,6	s:	0,1	
			10,635	171,29	1,462	2,7	cv%:	2,2	

Taulukossa 17 olevat tulokset ovat Piranha+HF-pestyjen levyjen taitekerrointulokset. Aikaisempiin tuloksiin verrattuna oksidikerros on selkeästi ohuempi. HF-pesun jälkeen oksidikerros on paksuudeltaan samaa luokkaa kuin RCA-pesussa. Tuloksia on verrattu taulukon 7 tuloksiin.

Taulukko 18. Piranha+HF-pestyjen levyjen kontaktikulmatulokset.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
Piranha	3.helmi	1	83,39	84,77	
	3.helmi	2	84,51	84,49	
	3.helmi	3	85,57	85,57	
	3.helmi	4	88,67	90,52	
	3.helmi	5	89,76	89,54	

Taulukossa 18 on esitetty Piranha+HF-pestyjen levyjen kontaktikulmat. Tulosten mukaan HF käsitellyillä Piranha-levyillä pinta on hydrofobinen eli pesu on selkeästi onnistunut.

### 5.7 Kuivapesun vaikutus levyjen puhtauteen

Seuraavaksi tutkittiin saataisiinko uudet piilevyt puhdistettua pelkällä happi- ja vetyplasmapesuilla tarpeeksi puhtaksi. Happi- ja vetyplasmapesut ovat kuivapesuja eivätkä ne vahingoita piilevyn pintaa, toisin kuin RCA- ja Piranha-pesu.

Uudet piilevyt pestiin siten, että ensin syötettiin puhdistuskammioon, jossa piilevyt olivat, kolme minuuttia happea ja yksi minuutti vetyä, jonka jälkeen kammiin tehtiin alipaine. Tämä sykli toistettiin kolme kertaa. Viimeisen alipaineistuksen jälkeen sytytettiin plasma. Pesu oli valmis, kun liekki sammui eli noin 1-2 minuutin kuluttua.

Plasmapestyt levyt tuli analysoida välittömästi pesun jälkeen, koska ne ovat erittäin alttiita kontaminaatioille. Plasmapestyiltä levyiltä mitattiin profiili, taitekulmakerroin sekä kontaktikulma

Taulukko 19. Plasmapuhdistettujen levyjen taitekulmakerrointulokset.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Plasma	3.helmi	1	10,715	170,358	1,462	3,1	Ka:	3,1	
			10,702	170,214	1,462	3,1	s:	0,00	
			10,718	170,203	1,462	3,1	cv%:	0,0	
	3.helmi	2	10,683	169,81	1,462	3,3	Ka:	3,1	
			10,727	170,15	1,462	3,2	s:	0,26	
			10,696	171,26	1,462	2,8	cv%:	8,5	
	3.helmi	3	10,741	169,441	1,462	3,4	Ka:	3,5	
			10,771	166,766	1,462	4,3			
			10,622	170,258	1,462	3,1	s:	0,55	
			10,693	170,038	1,462	3,2	cv%:	15,6	
	3.helmi	4	10,686	168,258	1,462	3,8	Ka:	4,7	
			10,776	164,533	1,462	5,1			
			10,715	166,632	1,462	4,4	s:	0,79	
			10,793	163,288	1,462	5,6	cv%:	16,7	

Taulukossa 19 on esitetty plasmapesun jälkeiset ellipsometrillä mitatut tulokset. Plasmapesun jälkeen levyt eivät näyttäneet puhtailta vaan niiden pinnalla oli jonkin verran partikkeleja. Luultavasti näistä partikkeleista johtuen oksidikerroksen paksuus oli korkea ja rinnakkaismittausten ero joissain levyissä oli suuri.

Plasmapestyistä levyistä mitattiin myös kontaktikulma, mutta tulosta ei saatu, koska levyt olivat niin hydrofiiliset, että vesipisara levittäytyi täysin levynpinnalle. Plasmapesun jälkeen levyn tuleekin olla hydrofiilinen.

### 5.8 Kuivapesun vaikutus dodekyylifosfonihappopinnoitukseen

Seuraavaksi haluttiin selvittää onko happi- ja vetyplasmapesuilla eroa ja miten dodekyylifosfonihappo kiinnitty näihin levyihin. Ensiksi pestiin kaksi uutta piilevyä happiplasmassa sekä mitattiin taitekerroin ja kontaktikulma. Sen jälkeen pestiin kaksi uutta piilevyä vetyplasmassa sekä mitattiin taitekulmakerroin ja kontaktikulma.

Taulukko 20. Happiplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Happiplasma	16.helmi	1	10,426	173,48	1,462	2	Ka:	2,1	
			10,476	173,36	1,462	2	s:	0,12	
			10,509	172,915	1,462	2,2	cv%:	5,6	
	16.helmi	2	10,497	172,796	1,462	2,2	Ka:	2,1	
			10,469	173,744	1,462	1,9	s:	0,17	
			10,511	172,969	1,462	2,2	cv%:	8,2	

Taulukko 21. Vetyplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Vetyplasma	16.helmi	1	10,73	172,46	1,462	2,3	Ka:	2,2	
			10,656	172,559	1,462	2,3	s:	0,23	
			10,497	173,581	1,462	1,9	cv%:	10,7	
	16.helmi	2	10,499	173,776	1,462	1,9	Ka:	2,0	
			10,506	173,594	1,462	1,9	s:	0,2	
			10,524	172,855	1,462	2,2	cv%:	8,7	

Taulukossa 20 on kuvattu happiplasmassa pestyjen levyjen taitekulmakertoimet. Levyn päällä oleva oksidikerros on normaalipaksuinen ja melko tasaisesti levittäytynyt levyn pinnalle.

Taulukossa 21 on kuvattu vetyplasmassa pestyjen levyjen taitekulmakertoimet. Levyn päällä oleva oksidikerros on normaalipaksuinen ja melko tasaisesti levittäytynyt levyn pinnalle.

Taulukoiden 20 ja 21 välisissä oksidikerroksien paksuuksissa ei ole huomattavaa eroa.



Taulukko 22. Happiplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmat.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
Happi	16.helmi	1	13,05	13,00	
	16.helmi	2	10,75	171,79	

Taulukko 23. Vetyplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmat.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
Vety	16.helmi	1	8,97	8,67	
	16.helmi	2	7,89	8,04	

Taulukoissa 22 ja 23 on esitetty happi- ja vetyplasmapesun jälkeiset kontaktikulmatulokset, joista huomataan että levyn pinta on erittäin hydrofiilinen. Hydrofiilisyydestä johtuen pisara levisi täysin levyn pinnalle. Kuvassa 14 on happiplasmapesty levy, johon on tipautettu vesipisara.



Kuva 14. Happiplasmalla pesty levy, johon on tiputettu vesipisara.

Seuraavaksi levyt pestiin happi- ja vetyplasmalla samoin kuin aiemminkin paitsi että plasmaliekki oli päällä noin 3 minuuttia. Levyt päällystettiin dodekyylifosfonihapolla samoin kuin sivulla 48 on kerrottu. Seuraavana päivänä levyt huuhdeltiin metanolilla ja laitettiin kuivumaan lämpökaappiin 110 °C:seen puoleksi

tunniksi. Levyistä mitattiin profiili AFM:lla, kontaktikulmakerroin ja taitekulmakerroin.

Taulukko 24. Happiplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Happiplasma	16.helmi	1	10,561	172,246	1,462	2,4	Ka:	2,4	
			10,562	172,207	1,462	2,4	s:	0,00	
			10,556	172,243	1,462	2,4	cv%:	0,0	
	16.helmi	2	10,608	171,71	1,462	2,6	Ka:	2,8	
			10,579	170,945	1,462	2,9	s:	0,17	
			10,621	170,82	1,462	2,9	cv%:	6,2	

Taulukko 25. Vetyplasmalla pestyjen levyjen taitekulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.

Pesu	Päivä	Nro.	$\psi$	$\Delta$	N	Th			HUOM!
Vetyplasma	16.helmi	1	10,605	171,64	1,462	2,6	Ka:	2,5	
			10,57	172,533	1,462	2,3	s:	0,15	
			10,598	171,913	1,462	2,5	cv%:	6,2	
	16.helmi	2	10,605	171,339	1,462	2,7	Ka:	2,9	
			10,645	169,396	1,462	3,4	s:	0,4	
			10,626	171,822	1,462	2,6	cv%:	15,0	

Taulukon 24 ja 25 mukaan dodekyylifosfonihappo ei ole kasvattanut levyjen pinnan oksidikerrosta merkittävästi taulukoiden 20 ja 21 tuloksiin verrattuna. Jos oltaisiin haluttu määrittää dodekyylifosfonihappopinnoitteen paksuutta, olisi parametri N pitänyt muuttua pinnoitteelle ominaiseksi.

Taulukko 26. Happiplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
Happi	16.helmi	1	28,75	24,96	
	16.helmi	2	39,48	34,87	

Taulukko 27. Vetyplasmalla pestyjen levyjen kontaktikulmakertoimet. Levyn pintaan on kiinnitetty dodekyylifosfonihappo.

Pesu	Pesty	Nro.	$\Theta$ right	$\Theta$ left	HUOM!
Vety	16.helmi	1	31,09	35,13	
	16.helmi	2	33,14	28,67	

Taulukossa 26 ja 27 huomataan, että dodekyylifosfonihappo on muuttanut hie-man pinnan ominaisuuksia hydrofobisempaan päin, mutta tulos poikkeaa vielä merkittävästi sille ominaisesta 90° kulmasta.

### 5.9 AFM tulokset

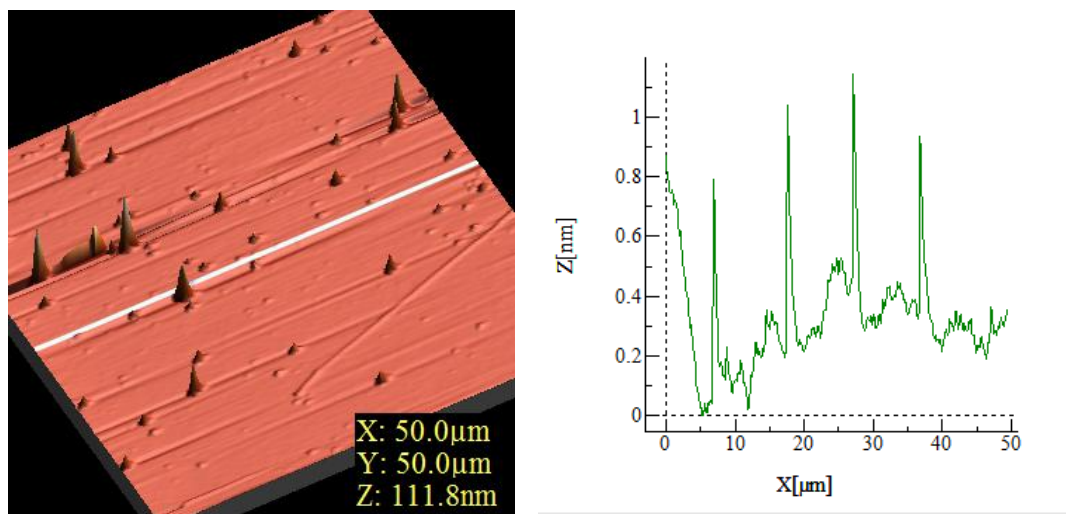
AFM-mittauksissa levyjen mittauspinta-ala oli 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$  tai 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ . Tuloksissa huomiota kannattaa kiinnittää erityisesti karheuskertoimeen ja piikkien määrään. Karheuskerroin kertoo piilevyn pinnan profiilista eli mitkä ovat sen pintaerot. Karheuskertoimen tulisi olla noin 2. Piikkien määrä kertoo epäpuhtauksien määrästä levyllä. Piikkien määrän lisäksi tulisi myös huomioida korkeimman piikin korkeus sekä piikkien korkeuksien keskiarvo. Piikin korkeuksien keskiarvon ollessa pienempi kuin 3 nm, voidaan suurin osa piikeistä laskea pinnan karheudeksi. Huom!—sarakeeseen on kerrottu mahdollisia lisätietoja levystä tai kuvausparametreistä. Esimerkiksi, jos sarakeessa lukee 5x5, kuvausala on silloin ollut 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ .

Taulukossa 28 on esitetty RCA-pestyjen levyjen pinnan profiili, taulukossa 29 RCA+HF-pestyjen levyjen pinnan profiili ja taulukossa 30 Piranha-pestyjen levyjen pinnan profiili. Taulukkoon 31 on koottu plasmapestyjen levyjen pinnan profiilit.

Taulukko 28. RCA-pestyjen levyjen pinnan profiilit.

RCA							
Pesupäivä	Laatta	Piikkien määrä	Suurin piikki (nm)	Pienin piikki (nm)	Korkeus ka (nm)	Karheuskerroin	HUOM!
19.joulu	Joulukuu	199	57	10	7	1,4	
2.tammi	1	303	77	20	16	2,1	
2.tammi	2	15	29	6	2	0,7	
16.tammi	1	376	82	7	8	0,7	Silanoitu
	2	905	196	20	18	4,1	
	3	183	363	165	159	6,3	
	5	86	87	10	7	1,5	
19.tammi	1	774	93	10	7	1,9	
	1	220	44	10	8	2,7	5x5
	2	329	186	27	26	3,7	
	2	23	9	4	2	0,4	5x5
	3	3	7	3	0,6	0,2	5x5
19.tammi	4	354	112	26	26	1,9	
	4	11	4	2	0,7	0,1	5x5
	5	57	56	15	12	0,5	
	5	11	22	5	4	0,6	5x5
	6	77	65	15	11	0,2	
	6	30	4	2	0,2	0,2	5x5
	7	425	72	10	8	2,2	
	8	610	118	10	10	3,2	
	8	38	18	5	3	1	5x5
	9	61	172	15	11	2,6	
	9	12	7	3	1	0,3	5x5
	10	216	130	10	7	2	
10	11	6	3	1	0,3	5x5	
3.helmi	1	189	146	15	12	3,2	
	2	64	75	10	0,3	1,4	
	2	2	12	5	1	0,3	5x5
	3	94	102	38	35	2,2	
	3	22	18	4	1	0,5	5x5
7.helmi	2	5	14	5	2	0,3	5x5, Dodekyyli-happo
	ka:	184			ka:	1,6	
	s	233			S	1,5	
	CV%	79			CV%	92	

Taulukon 28 mukaan RCA pestyissä levyissä on piikkejä keskimäärin 184 ja levyjen karheuskerroin on 1,6. Karheuskerroin on hyvä ja tulos viittaa vain vähäiseen pinnan syöpymiseen. Kuvassa 15 on esitetty esimerkki RCA-pestyn levyn 3D-profiilista sekä profiili pinnan karheudesta. Karheusprofiili on otettu keskeltä levyä kohdasta, jossa menee valkoinen viiva. Kaikkien levyjen karheusprofiili on pyritty ottamaan suurin piirtein samasta kohtaa kuin kuvassa 15, eli mahdollisimman keskeltä.

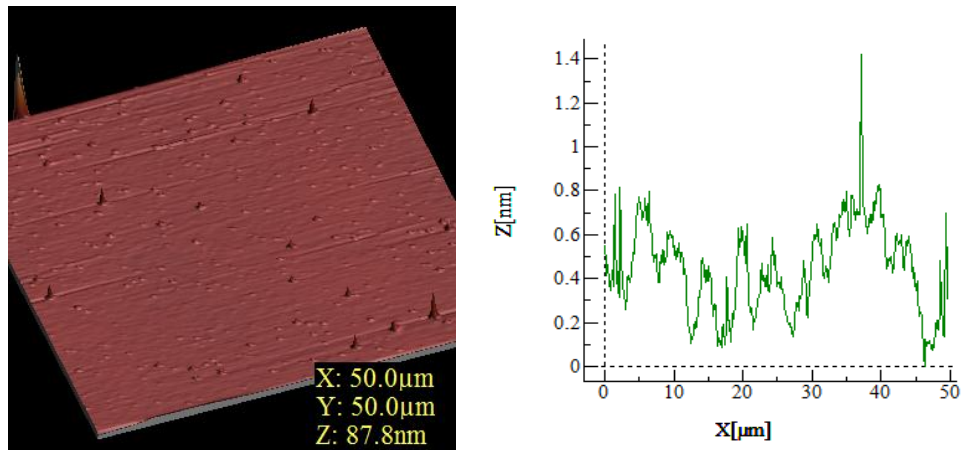


Kuva 15. RCA pestyn levyn 3D-profiili sekä pinnan karheusprofiili.

Taulukko 29. AFM-tulokset RCA+HF-pestyille levyille.

RCA+HF							
Pesupäivä	Laatta	Piikkien määrä	Suurin piikki (nm)	Pienin piikki (nm)	Korkeus ka (nm)	Karheuskerroin	HUOM!
9.tammi	1	46	16	5	3	3,2	
	2	23	35	5	2	2,0	
19.tammi	1	796	132	16	12	2,4	
	2	119	88	8	6	0,7	
	2	17	10	2	1	0,2	5x5
	3	183	33	5	4	0,4	
	3	3	8	3	1	0,2	5x5
	4	210	65	4	4	0,5	
	4	3	7	3	1	0,1	5x5
	5	158	20	3	2,3	0,2	
	5	2	6	3	1	0,1	5x5
	6	205	83	20	18	1,3	
	6	5	3	2	0,5	0,1	5x5
	7	101	79	10	7	1,6	
	7	76	15	5	3	0,8	5x5
	8	112	69	5	3	0,9	
8	8	3	2	0,6	0,1	5x5	
ka:		122			ka:	0,9	
S		189			s	0,9	
CV%		64			CV%	93	

Taulukon 29 mukaan voidaan todeta HF-pesun vaikuttavan positiivisesti levyn karheuskertoimeen. Levyt sisältävät melko paljon piikkejä, mutta ne ovat melko pieniä. Isoimmat piikit voivat olla pölyhiukkasia tai muita partikkeleja ilmasta. Kuvassa 16 on esitetty esimerkki RCA+HF-pestyn levyn 3D-profiilista sekä profiili pinnan karheudesta. Karheusprofiili on otettu keskeltä levyä samoin kuin kuvassa 15.



Kuva 16. RCA+HF-pestyn levyn 3D-profiili sekä pinnan karheusprofiili.

Taulukko 30. AFM-tulokset Piranha-pestyille levyille.

Piranha							
Pesupäivä	Laatta	Piikkien määrä	Suurin piikki (nm)	Pienin piikki (nm)	Korkeus ka (nm)	Karheuskerroin	HUOM!
9.tammi	4	225	129	44	2	5,4	
16.tammi	1	23	35	5	2	2,0	Silanoitu
	2	322	180	35	24	5,9	
	3	570	114	20	15	3,5	
	4	177	160	41	34	3,6	
19.tammi	2	603	322	62	59	4,3	
	2	65	19	5	3	0,9	10x10
	2	816	145	11	10	1,7	Teipattu
	2	10	20	5	2	0,7	5x5 teipattu

Jatkuu.

Taulukko 30. Jatkuu.

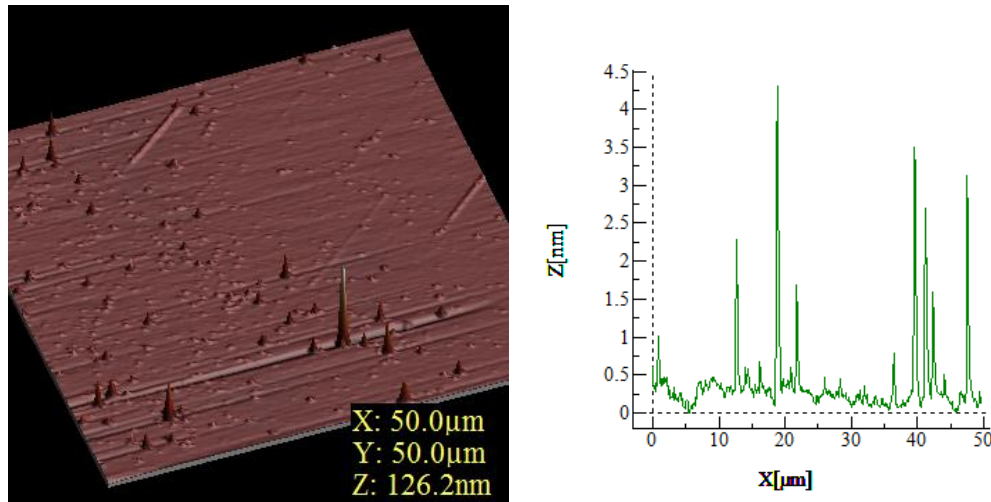
Piranha								
Pesupäivä	Laatta	Piikkien määrä	Suurin piikki (nm)	Pienin piikki (nm)	Korkeus ka (nm)	Karheuskerroin	HUOM!	
19.tammi	3	1310	192	25	19	4		
	8	176	217	74	69	2,8		
	10	345	72	10	6	2		
3.helmi	1	119	126	10	6	1,6		
	1	13	6	3	1	0,2	5x5	
	2	1315	206	70	69	4		
	2	210	23	5	5	1,6	5x5	
	3	428	132	30	28	3,7		
	3	141	42	10	11	1,8	5x5	
7.helmi	2	392	674	100	91	32,7		
	2	77	101	10	7	2,8	5x5	
	10	1319	439	100	3	9,1		
	10	224	32	11	8	2,1	5x5	
10.helmi	1	5	58	10	7	0,7	5x5 HF	
ka:		386			ka:		4,2	
S		422			S		6,5	
CV%		92			CV%		65	

Piranha-pestyillä levyillä karheuskerroin on jo melko suuri. Piranha-pestyt laatat olivat kooltaan 10 mm x10 mm kokoa, joten niitä oli haastavampi mitata AFM:lla. Tämä johtui siitä, ettei levyjä saatu kiinnitettyä mittauspöytään kunnolla siten, että se olisi kahdella aisalla kiinni ja mittauspää kykenisi silti mittaamaan ilman häiriöitä. Kun levy ei ollut kiinni, se myötäili mittauspään liikkeitä näin ollen aiheuttaen mittausvirhettä.

Kun kiinnitetään huomiota partikkelimäärään levyllä, huomataan että Piranha-pestyt levyt sisältävät enemmän partikkeleja kuin RCA- ja RCA-HF-pestyt levyt. Partikkelien korkeus on myös suurempi.

Kuvassa 17 on esimerkki Piranha-pestyn levyn 3D-profiilista ja pinnan karheusprofiilista. Pinnan profiili on otettu keskeltä kuvaa.





Kuva 17. Piranha-pestyn levyn 3D-profiili sekä pinnan karheusprofiili.

Kuvan 17 3D-kuvasta voidaan levyn pinnalla nähdä sulfaattisäikeitä, jotka ovat kiteytyneet epäpuhtauksiksi levyn pinnalle. Pinnan karheusprofiilista voidaan nähdä, kuinka karheus vaihtelee enemmän levyllä tehden suurempia hyppäyksiä.

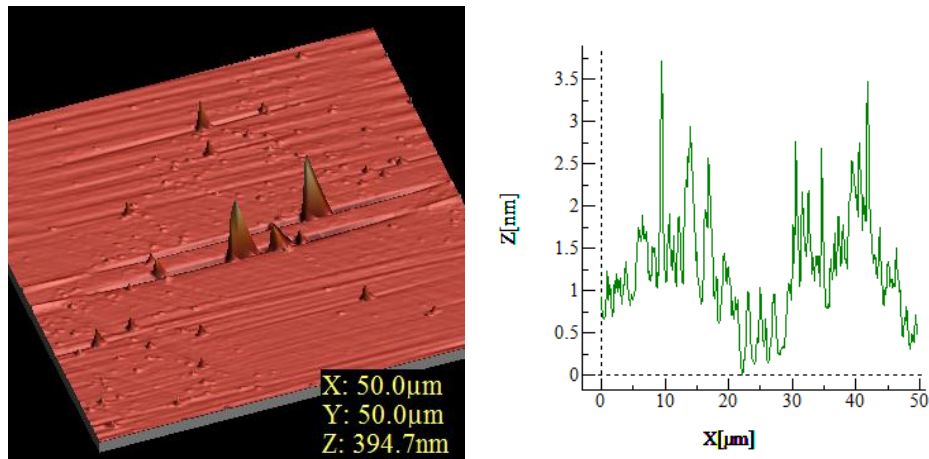
Taulukko 31. AFM-tulokset plasmapestyille levyille

Plasma							
Pesupäivä	Laatta	Piikkien määrä	Suurin piikki (nm)	Pienin piikki (nm)	Korkeus ka (nm)	Karheuskerroin	HUOM!
17.helmi	1	323	606	56	53	13	Happi
	2	1254	78	10	10	2,2	5x5 Happi
	1	58	465	159	147	4,5	vety
	2	144	91	10	8	3,2	5x5 vety
14.helmi	1	345	395	52	50	6,9	
	ka:	425				6,0	
	s	479				4,3	
	CV%	89				72	

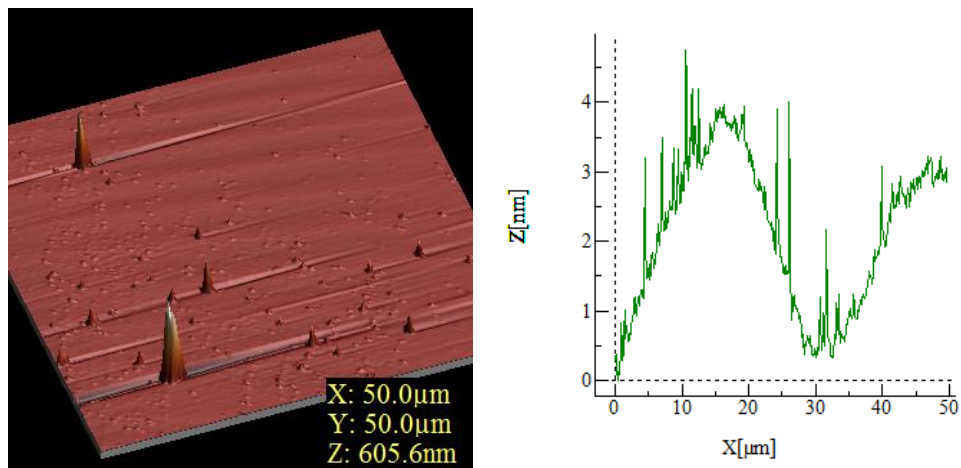
Taulukossa 31 on esitetty plasmapestyjen levyjen AFM-tulokset. Plasmapestyillä laatoilla karheuskerroin on korkea sekä levyt sisälsivät paljon partikkeleja. Tämä saattaa johtua siitä, ettei levyjä puhallettu typpikaasulla ennen pesua eikä

pesun jälkeen. Tällöin levyn pinnalle jäi paljon suuria piipartikkeleja, jotka olivat jääneet kun levyä on irrotettu piikiekosta.

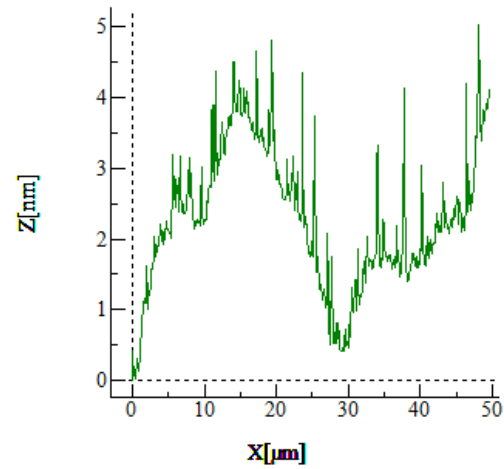
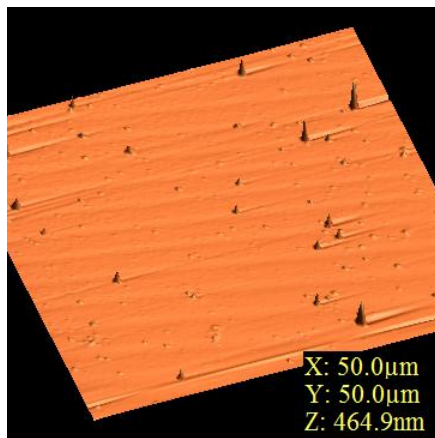
Kuvassa 18 on esimerkki plasmapestyn levyn 3D-profiilista ja pinnan karheusprofiilista. Pinnan profiili on otettu keskeltä kuvaa.



Kuva 18. Plasmapestyn levyn 3D-profiili, sekä pinnan karheusprofiili



Kuva 19. Happiplasmapestyn levyn 3D-profiili, sekä pinnan karheusprofiili.



Kuva 20. Vetyplasmapeestyn levyn 3D-profiili, sekä pinnan karheusprofiili.

Kaikista kuvista 18, 19 ja 20 voidaan huomata pinnan aaltoileva liike. Tämä voi olla seurausta mittausvirheestä, koska se toistuu systemaattisesti jokaisessa kuvassa. Jos aaltoilevaa liikkettä ei huomioida, ovat pinnan profiilin korkeuserot noin 3-5 nm joka on melko hyvä puhtaille levyille.



## 6 TULOSTEN YHTEENVETO

RCA-pesun ja RCA+HF-pesun välillä erot eivät ole suuria. AFM:lla kuvatus profiilin perusteella voidaan päätellä, että kun RCA-pesuun lisätään HF-vaihe, partikkelien kokoa ja määrää saadaan hieman laskettua. Tällöin myös karheuskerroin pienenee. RCA+HF-pestyillä laatoilla pinnalla olevan oksidikerroksen paksuus pysyi samana (1,5–2,0 nm), myös useamman pesukerran jälkeen. Tämä tulos oli sama RCA-pestyillä levyillä.

Piranha-pestyt levyt erottuivat joukosta epäedullisesti AFM-mittauksissa. Piranha-pestyillä levyillä oli kaksi kertaa enemmän ja isompia partikkeleja kuin RCA- ja RCA+HF-pestyillä levyillä. Näin ollen myös pinnan karheuskerroin oli kaksi kertaa suurempi toisiin pesuihin verrattuna. Piranha-pestyillä levyillä myös oksidikerroksen paksuus oli suurempi eli 2,0 nm –3,5 nm. Tämä johtui siitä, että Piranha-pesu ei poista pinnan oksidikerrosta vaan luo aina uuden oksidikerroksen vanhan päälle. Oksidikerrokseen jää epäpuhtauksia, jotka useamman pesun jälkeen saattavat alkaa vaikuttamaan liitettävän ankkurimolekyylin pysymiseen levyllä sekä levyn pinnan tasaisuuteen.

Kontaktikulmassa Piranha-pesu erottui jälleen joukosta, tällä kertaa edukseen. Levyjen pintojen tulisi olla hydrofiilisiä jokaisen pesuprosessin jälkeen. Vain HF-pesun jälkeen pinnan tulisi olla hydrofobinen. Näin ei kuitenkaan ollut muuta kuin Piranha-pestyjen levyjen kohdalla, aluksi ja HF-pesun jälkeen. Mitä enemmän pesuja tehtiin, sitä enemmän levyjen pinta muuttui hydrofobiseksi. Tämä olikin mielenkiintoinen tulos RCA-pesun kannalta, koska levyn pinnan tulisi olla hydrofiilinen. Pinnan hydrofobisuuden syytä ja vaikutusta tulisi tutkia vielä lisää.

Tulosten oikeellisuutta tulisi myös hieman tutkia enemmän. Työssä ei käytetty ollenkaan referenssejä vaan tuloksia verrattiin useisiin rinnakkaismäärittäksiin. Ainoastaan AFM:n toiminnan oikeellisuus varmistettiin siihen tarkoitetulla mallilevyllä. Ellipsometrillä tehdyt mittaukset tehtiin normaalissa huoneessa, jossa levyjen pölyttyminen mittauksen aikana oli mahdollista. Mittausten välillä levyjä pyrittiin suojaamaan puhtaalla lasisella petrimaljalla. Myös kontaktikulmamitta-

uksessa esiintyi useita kriittisiä kohtia. Jotta tuloksia voidaan verrata toisiinsa, tulisi vesipisara tiputtaa aina samalta korkeudelta samalle kohtaa näytettä. Tämä oli kuitenkin erityisen haastavaa, asemoinnit jouduttiin tekemään käsin. Avuksi laitteeseen voisi kehitellä vaikka mitta-asteikon tai laserkohdistimen, joka osoittaa pisaran paikan levyllä. Laitteessa myös valittiin käsin näytteen ja pisaran rajapinta, jolloin virheen mahdollisuus oli olemassa.

Suurimman kontaminaatoriskin tuo kuitenkin se, että pesut tehtiin normaalissa vetokaapissa. Pesutilan tulisi olla eristetty, vain laattojen pesuun tarkoitettu tila, jossa tarvittavat välineet olisivat kaikki samassa tilassa. Etenkin Piranha-pestyjen levyjen pinta reagoi helposti huoneilmassa olevan pölyn kanssa ja siksi olisikin suositeltavaa pestä levyt puhdastilassa.

Jos piilevyn pinnalla on silmin nähtävästi paljon partikkeleja, tulisi piilevyt puhallata typpikaasulla ennen plasmapesua. Näin voitaisiin mahdollisesti parantaa plasmapesun tulosta. On myös suositeltavaa, että piilevyt pestäisiin jollain märkäpesumenetelmällä plasmapesun jälkeen (Reinhard & Werner, 2007, 24-27).

Työn tuloksista voidaan päätellä, että RCA-pesu on parempi pesumenetelmä Piranha-pesuun verrattuna. Piranha-pesu on myös varteenotettava vaihtoehto, jos levyt käsitellään välillä HF:lla. Tällöin pinnalta saadaan poistettua oksidikerrokseen absorboituneet epäpuhtaudet. En kuitenkaan suosittelisi, että levyjä pestään useampaan otteeseen ja varsinkin pinnoitteen poistaminen levyltä oli kyseenalaista. Levyjen uudelleen käyttöä kannattaa harkita varsinkin, jos pinnoite levyllä on kovin paksu. Jo muutaman pesukerran jälkeen levyn kemialliset ominaisuudet muuttuivat merkittävästi siten, etteivät ne välttämättä aja enää asiaansa. Plasmapesun käyttöä puhtaiden piilevyjen pesuna tulisi vielä tutkia lisää, mutta luultavasti pinnasta tulee tarpeeksi puhdas, kun suurimmat irtopartikkelit puhalletaan typpikaasulla levyn pinnasta ennen pesun aloittamista.

## LÄHTEET

Asian silicones, 2012, YokoSil Silane, viitattu 15.4.12  
<http://www.asiasilicones.com/silanes.html>

BiolinScientific, 2012, contact angle, viitattu 6.4.12  
[http://www.attension.com/contact-angle?\\_kk=contact%20angle&\\_kt=8aec43de-d800-4d3c-8402-7cbba5e92fdc&gclid=CKeG-8WCnq8CFQhe3wodPX5gbQ](http://www.attension.com/contact-angle?_kk=contact%20angle&_kt=8aec43de-d800-4d3c-8402-7cbba5e92fdc&gclid=CKeG-8WCnq8CFQhe3wodPX5gbQ)

Förch, R.; Schönherr, H.; Jenkins, A. 2009, Wiley-VCH

Geissip, F. 2002, Application of Atomic Force Microscopy, Viitattu 4.4.12  
<http://arxiv.org/pdf/cond-mat/0305119.pdf>

Hennikker Plasma, 2008, Plasma technology overview, viitattu 18.4.12  
<http://www.plasmatreatment.co.uk/index.php/plasma-technology-overview>

IPCS, CEC 2007, vetyfluoridin kemikaalikortti, viitattu 8.4.12  
<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0283.htm>

Jaako, P. 2005 RCA pesuprosessi ja sen kehittäminen, EVTEK-ammattikorekakoulu, Helsinki

Jefferson Lab Exploring nature of life, 2012, The Element Silicon, viitattu 23.3.12  
<https://www.jlab.org/> → Education → Student zone → Table of elements → Si

Mansikkaviita, S. 2008, Polymeerin erotus ultrasuodatuksella, viitattu 4.4.12  
<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/42203/nbnfi-fe200809021868.pdf?sequence=3>

Meyer, E. 1997, Atomic Force Microscopy, viitattu 4.4.12  
<http://www.qudev.phys.ethz.ch/content/courses/phys4/studentpresentations/afm/Atomic%20for%20microscopy.pdf>

Nanokoulu, 2012, Atomivoimamikroskooppi, viitattu 4.4.12  
<http://nanokoulu.jyu.fi/verkkokurssi/nanometrologia/voimamikroskopiat>

Ometic, 2012, Piikiekköjen valmistusprosessi, viitattu 23.3.12  
<http://www.okmetic.com/www/page/valmistusprosessi>

Physics Department, UIUC, 2001, Ellipsometry, viitattu 16.4.12  
<http://online.physics.uiuc.edu/courses/phys402/exp/c4/c4.pdf>

Pihlajamäki, A. Kontaktikulma, viitattu 6.4.12  
<http://www.lut.fi/fi/technology/lutchemistry/research/groups/membrane/Documents/Kontaktikulma.pdf>

The Pocket Goniometer, 2012, Sovellukset- Mitä tarkoitetaan kontaktikulmalla, viitattu 6.4.12  
<http://www.pocketgoniometer.com/main.php?cont=contactangle&lang=fi>

Reinhardt, K. & Richard, R. 2011, Handbook of cleaning for Semiconductor Manufacturing, New Jersey; Wiley

Reinhardt, K. & Werner, K. 2008, Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, Norwich; 2008

Savient, 2011, Vahakiinnityksen vaikutus piikiekon muotoon kiillotusprosessissa, viitattu 23.3.12  
[https://publications.theseus.fi/xmlui/bitstream/handle/10024/27672/insinorityo\\_saviauk.pdf?sequence=1](https://publications.theseus.fi/xmlui/bitstream/handle/10024/27672/insinorityo_saviauk.pdf?sequence=1)

Sigma Adrich, Ammonium hydrogen difluoride, 2012, viitattu 8.4.12  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>

Sopra. Optical solutions Spectroscopic Ellipsometry. viitattu 26.8.2012  
[www.sopra-sa.com/imgs/bibliotheque\\_pdf/070112151925\\_a-spectroscopic-elli.pdf](http://www.sopra-sa.com/imgs/bibliotheque_pdf/070112151925_a-spectroscopic-elli.pdf)

Thermal Oxide.1999. viitattu 26.8.2012  
[www.processspecialties.com/thermox.htm](http://www.processspecialties.com/thermox.htm)

Tieteen Kuvalehti, 8/2007, Mikroskooppi tunnustele

Univercity of Cambridge, Some crystal structures, viitattu 3.9.2012  
<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/MP1.crystals/MP1.crystals.html>

Suomalainen tietosanakirja. 6.painos. 1992. Weilin + Göös ja Almagest Oy Vantaa.

Zeghbroeck, B. 1997, The ellipsometer, viitattu 16.4.12  
<http://ecee.colorado.edu/~ecen4375/tools/ellipsom.htm>



## Piranha clean procedure

Piranha solution is very harmful and corrosive, so it is important to wear acid safe gear at all times during the Piranha clean. HF solution is extremely harmful if it comes in contact with skin. Please read the operational safety bulletin before starting work with HF.

1. Prepare a 1:5  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  solution in a large erlenmeyer flask.
  - a. Heat sulfuric acid to approximately 80 °C and pour it into the large erlenmeyer flask.
  - b. Very slowly add hydrogen peroxide. The reaction is very exothermic so the solution will start to bubble and heat up!
  - c. Mix the solution carefully and pour it into a beaker.
  - d. Let the solution cool down to approximately 100-110 °C and keep it at the entire clean. If the solution is not producing bubbles then wait awhile and/or add more hydrogen peroxide.
  - e. Immerse wafers in the solution for 10 minutes.
2. After 10 minutes carefully remove the wafers from the solution.
3. Rinse wafer, with DI water for at least 10 minutes. Change the water at least once to fresh DI water.
4. Dry wafers first with nitrogen gas ( $\text{N}_2$ ) and then at 110 °C for least 30 minutes, or until the wafers are completely dry. The oxide can also be removed film with HF.
5. Prepare a 1:10  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  solution in a plastic or silicone beaker. Use only plastic or silicone equipment because HF corrodes glass and metals.
  - a. Immerse wafers in the HF-solution for about 15 seconds.
6. Rinse well with DI water for 5 minutes.
7. Dry wafers with nitrogen gas and then at 110 °C for at least 30 minutes to remove all moisture.

## RCA clean procedure

RCA cleaning consists of two steps: SC-1 and SC-2, and if necessary a HF-dip step between them. The solutions are very harmful and corrosive so it is important to wear acid safe gear at all times during the cleaning. HF solution is extremely harmful if it comes in contact with skin. Please read the operational safety bulletin before starting work with HF.

1. Prepare the SC-1 solution: 1:1:5 29 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ 
  - a. Carefully add hydrogen peroxide to the beaker containing the diluted ammonium hydroxide solution and mix carefully.
  - b. Heat the solution to approximately 70-80 °C and keep that temperature for the entire clean. Don't let the temperature rise above 80 °C or the hydrogen peroxide will start to decompose.
  - c. Immerse wafers in the solution, and remove after 5 minutes.
  - d. Rinse wafers for at least 10 minutes with DI water. Change the water at least once during rinse.
2. Prepare a 1:10 HF: $\text{H}_2\text{O}$  solution in a plastic or silicone beaker. Use only plastic or silicone equipment because HF corrodes glass and metals.
  - a. Immerse wafers in the HF-solution for about 15 seconds.
  - b. Rinse well with DI water for 5 minutes.
3. Prepare the SC-2 solution: 1:1:6 37 % HCl: 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ 
  - a. Carefully add hydrogen peroxide to the beaker containing the diluted hydrochloric acid and mix carefully.
  - b. Heat the solution to approximately 75-80 °C and keep that temperature for the entire clean. Don't let the temperature rise above 80 °C or the hydrogen peroxide will start to decompose.
  - c. Immerse wafers in the solution, and remove after 10 minutes.
  - d. Rinse wafers for at least 10 minutes with DI water. Change the water at least once during rinse.
4. Dry wafers with nitrogen gas and then at 110 °C for at least 30 minutes to remove all moisture.