

Metalli- ja piipintojen plasmapuhdistus

Pro Gradu tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikka
2025
Kasper Nyman
Tarkastajat:
FT Sari Granroth
FT Ermei Mäkilä

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Nyman, Kasper Metall- ja piipintojen plasmapuhdistus

Pro Gradu tutkielma, 60 s., 1 liites.
Fysiikka
Maaliskuu 2025

Plasmafysiikka on yksi merkittävimmistä fysiikan osa-alueista, sillä jopa 99% maailmankaikkeuden aineesta koostuu plasmasta. Plasmaa havaitaan maan päällä kuitenkin vain laboratorioissa, salamoissa ja revontulissa. Avaruusfysiikan lisäksi voidaan plasmafysiikkaa hyödyntää laajasti myös yhteiskuntaa hyödyttävillä aloilla kuten lääke- ja elintarviketeollisuudessa.

Yksi plasman keskeisimmistä sovelluksista on plasmapuhdistus. Plasmapuhdistuksen avulla voidaan esimerkiksi sterilisoida työvälineitä tai puhdistaa näytteitä ennen niiden jatkotutkimuksia. Plasman keskeisiin ominaisuuksiin lukeutuu sen kyky poistaa näytteiden pinnoilta epäpuhtauksia, jotka voivat olla peräisin esimerkiksi ilmasta tai kosketuspinnolta. Epäpuhtauksia ovat kaikki sellaiset yhdisteet, joiden ei kuulu olla näytteen pinnalla kuten ylimääräiset hiilivedyt tai suolat.

Teollisuuden näkökulmasta tulisi plasmapuhdistuksen olla tehokas ja kustannustehokas tapa poistaa näytteiden epäpuhtauksia. Jotta plasmapuhdistuksesta on mahdollisimman paljon hyötyä, on tarpeellista tietää millaisia plasmapuhdistusparametreja pitäisi käyttää puhdistuksen aikana. Tärkeää on myös osata valita puhdistusmekanismi niin, ettei näytettä vahingoiteta.

Tässä työssä tutkitaan, miten keskeiset plasmapuhdistuksen plasman muodostumiseen liittyvät parametrit vaikuttavat muun muassa pinnan kemialliseen koostumukseen. Materiaaleina toimivat galvanoitu teräslevy sekä pii. Käytetyt kaasut ovat argon ja ilma. Plasmapuhdistuksen vaikutusta pinnan puhtauteen ja alkuainekoostumukseen ainnoitiin käyttämällä röntgenfotoelektronispektroskopiaa (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) Alkuainekoostumuksia vertaillen voidaan vetää johtopäätökset siitä millaisia plasmapuhdistusparametreja tulisi käyttää.

Työssä esitettyjen tulosten perusteella voidaan sanoa, että altistustavalla, teholla ja altistusajalla on suuri vaikutus lopputulokseen. Tässä tutkielmassa on kuitenkin tehty vain yksi plasmapuhdistustyyppi jokaiselle näyteelle, mikä nostaa tuloksien virherajoja. Suositukseni olisi tehdä tutkimus, jossa tehdään samanlainen plasmapuhdistus usemman kerran samanlaiselle näyteelle, jotta voidaan huomioida myös eroavaisuudet. Lisäksi useampaa teho- ja aika-arvoa suosittelen kokeilemaan, jotta saataisiin selville, että onko mitään tiettyä pistettä, jossa epäpuhtaukset poistuvat parhaiten. On kuitenkin huomioitava, että liian kovatehoinen plasmapuhdistus saattaa vaurioittaa näytettä.

Avainsanat: plasmapuhdistus, fotoelektronispektrometria, kemiallinen siirtymä, sputterointi, alkuainepitoisuus, plasmapuhdistusparametrit, spektri

Sisällys

Johdanto	1
1 Plasma	3
1.1 Plasman määritelmä ja muodostus	3
1.2 Plasmatyypit	4
1.3 Plasman ominaisuudet	4
1.4 Plasman sovellukset	5
2 Plasmapuhdistus	7
2.1 Plasman vuorovaikutus aineen kanssa	7
2.1.1 Muut vuorovaikutustyytit	8
2.1.2 Plasmapuhdistuksen hyödyt ja haasteet	10
2.1.3 Näytteen hydrofilisoituminen	11
3 Mittauslaitteisto ja menetelmät	12
3.1 Plasmapuhdistusjärjestelmä	12
3.1.1 Laitteiston rakenne	13
3.1.2 Plasmapuhdistusparametrit	14
3.2 XPS (Fotoelektronispektroskopia)	17
3.2.1 Spektrit	20
3.2.2 Kemiallinen siirtymä	23
3.2.3 Nexsa Surface Analysis System	24
4 Kokeellinen osuus	25
4.1 Työn eteneminen	26
4.1.1 Näytenumerointi	28
4.2 Näytteiden ainepitoisuudet	30
4.3 Puhdistusreseptien vaikutukset näytteisiin	33

4.3.1	Näytteiden puhdistusmenetelmät	33
4.3.2	Teho	36
4.3.3	Suora tai epäsuora altistus	38
4.3.4	Aika	41
4.3.5	Paikkaherkkyys	45
4.4	Yhteenvedo parametreista	46
4.5	Näytteen hydrofilisyys	47
5	Spektreistä saadut tulokset	48
5.1	Fluoripitoisuudet	48
5.2	Hiilen kemiallinen ympäristö	50
5.2.1	Piin kemiallinen ympäristö	52
6	Loppupäätelmät	53
7	Liite A: Näyttenumerointi	56

Johdanto

1800-luvulla nimitys plasma tarkoitti verta, josta oli poistettu verisolut. Tämä muuttui 1920-luvulla, kun plasma sai rinnakkaismerkityksen tutkija Irving Langmuirin tutkimuksien ansiosta. Langmuirin tutkiessa hehkulamppujen volframifilamenttien fysiikkaa, huomasi hän yhtäläisyyden veriplasman verisolujen kuljetuksen ja ionisoidun kaasun elektronien kuljetuksen välillä. Tämän takia hän alkoi käyttää ionisoidusta kaasusta nimitystä plasma. [1]

Tänä päivänä Langmuirin saavuttamat tutkimustulokset muodostavat laajimman teoreettisen pohjan osalle plasmaprosessointitekniikoita, etenkin integroitujen piirien valmistuksessa. Langmuirin jälkeiset plasmatutkimukset levisivät nopeasti laajalle muille fysiikan osa-alueille. [1]

Seuraavina vuosikymmeninä plasmafysiikka kehittyi nopeasti ja astrofysikot havaitsivat suurimman osan maailmankaikkeudesta koostuvan plasmasta. Astrofysiikan ilmiöiden parempi ymmärtäminen vaatisi plasman syvällistä ymmärtystä plasmafysiikasta.[1]

Nykyään plasmafysiikan teoriaa pystytään hyödyntämään laajasti myös käytännönläheisissä ongelmissa esimerkiksi teollisuudessa. Plasmaa voidaan hyödyntää muun muassa hitsauksessa, pinnoituksessa ja pintojen puhdistuksessa. Tässä työssä perhedytään tarkemmin plasman mahdollisuuksiin pintojen puhdistuksessa. On tärkeää, että ennen esimerkiksi pinnan jatkokäsittelyitä tutkittava näyte on puhdas, eli se ei sisällä epäpuhtauksia. Mahdolliset epäpuhtaudet pinnan päällä saattavat häiritä tutkimustuloksia tai jatkokäsittelyn onnistumista. Tässä tutkielmassa on tavoitteena selvittää, miten plasma pystyy puhdistamaan näytteiden pintoja. Puhdistus tehdään käyttäen eri plasmapuhdistusparametrejä.

Tutkimuksen kohteena on kaksi materiaalia, pii ja galvanisoitu peltilevy, ja näitä materiaaleja puhdistetaan ionisoidun kaasun eli plasman avulla, muuttaen kriittisiä parametrejä. Plasmapuhdistusparametreiksi on valikoitunut plasmakaasu, te-

ho, altistustapa, aika ja paikkaherkkyys plasmapuhdistuskammiossa. Aiemmin on havaittu XPS-analyysin avulla, että tässä työssä käytetty plasmapuhdistaja jättää fluorijäämiä käsiteltyjen näytteiden pinnalle. Fluoripitoisuudet saattavat vaikuttaa haitallisesti haluttuun lopputulokseen, joten myös niihin kiinnitetään tutkielmassa paljon huomiota. Jos esimerkiksi fluori yhdistyy näytteen pinnalla hiileen, muodostaa se hydrofobisen CF-sidoksen. Usein plasmapuhdistuksen avulla halutaan saada pinnoista hydrofiilisempiä, minkä takia tässä tutkielmassa kiinnitetään myös huomiota mahdollisten hiili-fluori-yhdisteiden muodostumiseen.

Plasmapuhdistuksien jälkeen selvitetään mitä alkuaineita näytteiden pinnoilla on ja kuinka paljon. Referenssinä käytetään vastaavien materiaalien puhdistamattomia pintoja. Alkuainekoostumus ja pinta-atomien kemiallinen tila voidaan selvittää käyttämällä röntgenfotoelektronispektroskopiaa. Jatkossa menetelmästä puhuttaessa käytetään lyhennettä XPS. XPS tunnistaa näytteen pinnalla olevia alkuaineita sekä sen kemiallisen koostumuksen. Eri plasmapuhdistusparametreja käyttämällä puhdistettuja pintoja analysoidaan vertailemalla XPS-spektrejä. Tämän tutkielman tavoitteena on syventää ymmärrystä plasmapuhdistuksen vaikutuksista eri materiaaleihin ja optimoida prosessin parametrit, jotta saavutetaan mahdollisimman puhtaat, mutta vahingoittumat pinnat.

Voisi olettaa, että plasmapuhdistuksen tehokkuus riippuu merkittävästi puhdistusparametreista. Suoralla altistuksella ja suuremmalla teholla epäpuhtaudet poistuvat tehokkaammin kuin epäsuoralla altistuksella ja matalatehoisella käsittelyllä. Lisäksi voi olettaa, että tietyillä plasmapuhdistusparametreilla voi syntyä fluoripitoisuuksia eri määrä näytteen pinnalle, mikä voi vaikuttaa pinnan kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten hydrofiilisyyteen.

1 Plasma

Perinteisesti on ajateltu aineen ilmenevän luonnossa kolmessa eri olomuodossa, joka riippuu lämpötilasta ja paineesta. Nämä ovat kiinteä, neste ja kaasu. Tämä ajattelutapa kuitenkin osittain muuttui, plasma, havaittiin 1920-luvulla. Plasma on ionisoitunutta kaasua, joka syntyy, kun kaasun energia kohoaa niin korkeaksi, että sen atomit ionisoituvat. Tällaisia olosuhteita on maapallolla luonnostaan harvakseltaan, muutamia poikkeuksia lukuunottamatta kuten salamit ja revontulet. Jopa 99% maailmankaikkeuden aineesta on plasmaa. Koska lähes kaikki aine maapallon ulkopuolella on plasmamuodossa, on plasmafysiikka tärkeä tutkimusaihe. [2]

1.1 Plasman määritelmä ja muodostus

Plasman määritelmä on "kvasi-neutraali kaasu, joka koostuu varatuista ja neutraaleista hiukkasista, ja siinä ilmenee kollektiivista käyttäytymistä". Koska plasma on ionisoitu kaasu, esiintyy plasmassa luonnollisesti ioneita, jotka ovat sähköisesti varattuja. Kaikki hiukkaset eivät plasmassa kuitenkaan välttämättä ole varattuja, jolloin keskeiseksi käsitteeksi muodostuu plasman ionisaatioaste. Yleisesti, mitä enemmän energiaa plasmassa on, sitä korkeampi on sen ionisaatioaste. [2]

Plasman sisällä liikkuvat varaukset muodostavat liikkeellään sähkömagneettisia kenttiä. Plasma on siis ionisoitunutta, kaasumaista ainetta, jonka kollektiivinen käyttäytyminen viittaa yksittäisen varatun hiukkasen liikkeeseen, joka vaikuttaa läheisiin hiukkasiin ja muodostaa täten kokonaisvaltaisen yhteisvaikutuksen plasmassa. [3]

Maapallolla, salamoiden ja revontulien lisäksi, esiintyy plasmaa vain laboratorioympäristössä, jossa tietoisesti ionisoidaan kaasu, jotta saadaan aikaiseksi plasmaa. Keskeinen keino tähän on, että kaasun on oltava tarpeeksi korkeaenerginen. Tällöin kaasun atomien ionisaatioenergiat ylittyvät ja atomit ionisoituvat. Atomi on kokonaisuudessaan sähköisesti neutraali, mutta kun sen ionisaatioenergia ylittyy, elektroni irtoaa, ja atomista muodostuu ioni. [4], [2]

1.2 Plasmatyypit

Plasmat voidaan jakaa kahteen eri pääryhmään plasman lämpötilan perusteella. Ensimmäinen ryhmä on termeiset eli "kuumat" plasmat ja toinen ryhmä on ei-termiset eli "kylmät" plasmat. [2]

Termisissä plamoissa elektronin lämpötila on yhtä suuri kuin termodynaaminen lämpötila, eli elektronin lämpötila on yhtä suuri kuin hiukkasten eli plasman ionien ja neutraalien hiukkasten lämpötila. Termiset plasmat ovat usein täysin ionisoituneita ja niitä käytetään muun muassa fuusioplasmoissa, plasmaleikkureissa ja plasmaruiskutuksessa. [2]

Ei-termiset eli "kylmät plasmat", eivät ole kuumia, ja niissä elektronin lämpötila on huomattavasti korkeampi kuin hiukkasten lämpötila, ($T_e \gg T_{ion}$). Ei-termisissä plasmoissa ionisaatioaste voi olla jopa vain 1%. Ei-termisiä plasmoja tuotetaan muun muassa matalapaineisissa radiotaajuusplasmoissa tai korkeajännitteisissä ilmakehäpaineisissa plasmoissa. [2]

Ei-termistä plasmaa käytetään usein pintakäsittelyissä ja polymeerien aktivoinnissa, sillä se pystyy poistamaan pinnan epäpuhtauksia ilman, että se kuumentaa näytteitä liikaa ja siten vaurioittaa niitä. Kylmäplasman avulla voidaan myös toteuttaa ohuiden pinnoitteiden päällepinnoitusta.

Plasma voidaan jakaa eri tyyppeihin myös sen koostumuksen perusteella. Teoriassa plasma voisi koostua mistä vain aineesta, sillä plasma on aineen ns. neljäs olomuoto. Metalliplasman muodostaminen on kuitenkin huomattavasti hankalempaa kuin plasman muodostus kaasusta tai nesteestä.

1.3 Plasman ominaisuudet

Koska plasmassa on vapaasti liikkuvia varattuja hiukkasia, ovat plasmat sähköä johtavia aineita. Plasma käyttäytyy kollektiivisesti, koska varatut hiukkaset vaikuttavat toisiinsa sähkömagneettisesti. [2]

Plasmaa voidaan kuvata useiden eri parametrien avulla. Näitä ovat muun muassa plasmataajuus ja Debye-pituus. Plasmataajuus viittaa plasmahiukkasten eli elektronien tai ionien värähtelytaajuuteen (w_p), joka riippuu varauksen määrästä ja elektronin massasta seuraavan kaavan mukaisesti. Kaavojen 1 ja 2 muuttujat ja vakiot on esitelty kaavan 2 jälkeen. [2]

$$w_p(e,i) = \sqrt{\frac{q_{e,i}^2 \cdot n_{(e,i)}}{\varepsilon_0 \cdot m_{(e,i)}}} \quad (1)$$

Toinen tärkeä plasman käyttäytymistä määrittävä parametri on Debye-pituus. Debye-pituus on nimetty hollantilaisen fysikaalisen kemistin Peter Debyen mukaan. Se kuvaa etäisyyttä, jolla varauksenkuljettajan aiheuttama sähkökenttä havaitaan. [5] Debye pituuden voi laskea seuraavalla kaavalla. [2]

$$\lambda_{D(e,i)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot K_B \cdot T_{(e,i)}}{e^2 \cdot n_{(e,i)}}} \quad (2)$$

Kaavoissa (1) ja (2) ε_0 on tyhjiön permittiivisyys ja K_B on Boltzmannin vakio. Molemmat ovat luonnonvakioita. Lisäksi q on elektronin tai ionin varaus, n on elektronien tai ionien kappalemäärä ja m_e on elektronin massa. Kun esimerkiksi plasmataajuus sekä Debye-pituus ovat tiedossa, voidaan plasman ominaisuuksia tarkastella tarkemmin. [2]

1.4 Plasman sovellukset

Esimerkiksi tekniikan aloilla plasmaa voidaan hyödyntää monenlaisissa sovelluksissa. Plasmaa tuottavien laitteiden avulla voidaan hyödyntää plasman fysikaalisia ominaisuuksia monenlaisiin teknisiin sovelluksiin. Nämä ovat haitallisten aineiden tuhoaminen, materiaalien pintojen muokkaus sekä uusien materiaalien luominen. [6]

Termisen plasman avulla voidaan tuhota muuan muassa myrkyllisiä, halogenoituja ja vaarallisia aineita tai tuottaa korroosionesto- tai lämpösuojapinnoitteita.

Ei-termisen plasman sovelluksiin lukeutuu muun muassa materiaalien pintojen topografinen muokkaaminen ja pinnoitteiden luominen. Yleensä plasmapuhdistuksessa käytetään ei-termisiä plasmoja, jotta puhdistettavat näytteet eivät kuumuuden takia vaurioituisi. [6]

Plasman yksi vanhimmista käyttökohteista on pintojen ja työvälineiden sterilisointi. Plasman antiseptiset ominaisuudet tuhoavat aktiivisesti esimerkiksi bakteereja, viruksia ja sieniä, minkä takia plasmaa käytetään sterilisoinnissa laajasti terveydenhuollon piirissä. Esimerkki käytetyistä plasmatyypeistä sterilisoinnissa on vetyperoksidikaasuplasma. [7]

Toinen ala, jossa plasmaa käytetään on elintarviketeollisuus. Kuten terveydenhuollossa, käytetään plasmaa elintarviketeollisuudessa sen korkean mikrobien inaktiivomistehokkuuden takia. Plasmaa käytetään elintarviketeollisuudessa pintojen puhdistamiseen ja muokkaamiseen. Myös elintarviketeollisuudessa käytetään ei-termistä plasmaa, jonka avulla sterilisoidaan pakkausmateriaaleja ja muokataan pintojen ominaisuuksista halutuiksi. [8]

Plasmasta on tullut tärkeä teknologia myös mikroelektronikassa, jossa sitä voi käyttää muun muassa puhdistukseen, kerrostamiseen, implantointiin ja etsausmenetelmissä. Lisäksi plasmateknologiaa sovelletaan uusiutuvan energian alalla, puolijohdeteollisuudessa ja ilmailutekniikan alalla. [2]

2 Plasmapuhdistus

Plasmapuhdistus on yksi tämän päivän puhutuimmista, edelleen kehittyvistä plasmasovelluksista. Kuten kappaleessa 1.4 on mainittu käytetään sitä usealla teollisuuden alalla pintojen puhdistamiseen, mihin myös tässä työssä keskitytään. [8]

Plasmapuhdistus on nopea ja melko yksinkertainen tapa käsitellä näytteitä esimerkiksi ennen tarkempaa analyysiä tai pintakäsittelyä. Puhdistuksen tarkoituksena on poistaa mahdolliset epäpuhtaudet näytteen pinnan uloimmalta kerrokselta. Epäpuhtaudet voivat materiaalista riippuen koostua oksideista, hiilivedyistä tai muista näytteeseen kuulumattomista alkuaineista.

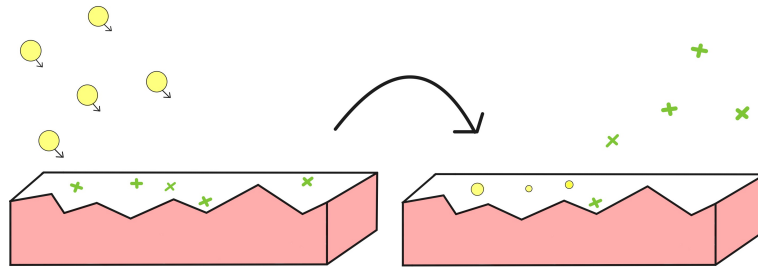
2.1 Plasman vuorovaikutus aineen kanssa

Plasmapuhdistus perustuu plasman vuorovaikutuksen näytteen pinnan atomien sekä kemiallisten yhdisteiden kanssa. Pinnan ominaisuudet määräytyvät merkittävästi heti ensimmäisen atomikerroksen alla olevista atomeista. Pinnan voidaan katsoa koostuvan 2-10 ulommaista atomi- tai molekyylikerroksesta. Näiden kerrosten yhteenlaskettu syvyys ei tulisi ylittää 100 nm. Ymmärtääkseen pinnan ominaisuuksia, on tärkeää selvittää pinnan fysikaalinen topografia, atomirakenne, kemiallinen koostumus ja mistä alkuaineista se koostuu. Kemiallisen koostumuksen ja alkuaineet voi saada selville käyttämällä fotoelektronispektroskopiaa (XPS), jota hyödynnetään myös tässä tutkielmassa. [9]

Voidaan sanoa, että ionisoidun kaasun eli plasman vuorovaikutus pintojen materiaalien kanssa on niin fysikaalinen kuin kemiallinen prosessi. Se käynnistyy, kun plasman korkeaenergiset hiukkaset törmäävät tutkittavan näytteen pintaan. Ionien, vapaiden radikaalien tai muiden korkeaenergistien plasmahiukkasten törmätessä näytteen pintaan, siirtyy niiden kineettinen energia pinnalla oleville atomeille. Tämä energian siirtyminen puolestaan voi johtaa koko atomin irtoamiseen näytteen pinnalta. [10]

Tapahtumaa, jossa pinnalta irtoaa plasman avulla atomi kutsutaan sputteroinniksi. Sputteroinnissa käytetään esimerkiksi argonioneja, jotka kiihdytetään koh-
ti puhdistettavaa pintaa korkeassa jännitteessä. Tätä menetelmää käytetään usein plasmapuhdistuksessa argonin stabiilin luonteen ja tehokkuuden vuoksi.

Sputteroinnissa atomi siis irtoaa korkeaenergisien hiukkasen avulla pinnasta. Jotta atomi irtoaa, tarvitaan pinta-atomin irrottamisen vaadittu työ sekä sidoksen katkaisemiseen tarvittava energia. Sputterointisaati argonionien kohdalla on tyypillisesti 0,2-1,3 atomia/ioni, riippuen kohdemateriaalista ja ionien energiatasosta. Sputterointisaanti merkitsee kuinka monta atomia yksi, tässä tapauksessa argonioni, pystyy irrottamaan näytteen pinnalta. [11]



Kuva 1. Havainnollistava kuva, joka esittää kuinka sputterointi käytännössä tapahtuu näytteen pinnalla. Vasemmanpuoleisessa näytteessä vihreät epäpuhtaudet, esimerkiksi hiilivety-yhdisteet, ovat kiinni näytteen pinnalla. Keltainen argonioni kuitenkin törmää siihen, siirtää energiansa epäpuhtaudelle, joka irtoaa näytteen pinnasta.

Sputteroinnin seurauksena uudet, pinnan alla olleet atomit ovat nyt näytteen pinnalla. Tätä ilmiötä, jossa pinnan alla olleet atomit muodostavat uuden pinnan, kutsutaan aktivoinniksi. Pinnalle ilmenestyneet uudet yhdisteet voivat parantaa esimerkiksi pinnan reaktiivisuutta tai adheesiota. [2]

2.1.1 Muut vuorovaikutustyytit

Sputteroinnin lisäksi plasma vuorovaikuttaa pinnan kanssa monin eri tavoin, joista merkittävimmät ovat reaktiivinen ionietsaus, ohutkalvojen kerrostus sekä erilaiset kemialliset reaktiot. [12]

1. Reaktiivisessa ionietsauksessa näytteeseen kohdistetaan plasman seassa reaktiivisia kaasuja, joista muodostuu aktiivisia radikaaleja ja ioneja. Näillä hiukkasilla on kyky muokata kiinteän pinnan pintarakennetta. Esimerkiksi ,jos käytetään fluoripohjaista plasmaa, kiinnityy fluori mahdollisesti näytteessä olevaan pihin muodostaen haihtuvia yhdisteitä, kuten SiF_4 . Tätä menetelmää käytetään esim. mikropiirien valmistuksessa. [12]
2. Plasman avulla voidaan myös pinnoittaa näytteitä ohutkalvoilla. Yksi esimerkki tästä on timanttisen hiilen muodostuminen pinnan päälle. Timanttisen hiilen kerrostumisessa, plasma tuottaa hiilyyhdisteitä vetyionien kanssa. Prosessi saa aikaan sp^3 -hybridisoituja sidoksia, jotka tekevät timanttisesta hiilestä kovaa ja kestäväää. Tätä menetelmää käytetään sen takia esimerkiksi elektronikassa. [12]

Ei-termisessä plasmassa esiintyy ionien lisäksi myös vapaita radikaaleja, kuten reaktiivisia happiyhdisteitä (ROS) ja reaktiivisia typpiyhdisteitä (RNS). ROS-yhdisteisiin lukeutuu vetyperoksidi ja RNS-yhdisteisiin lukeutuu esimerkiksi peroksinitriitti. Vapaat radikaalit ovat hyvin reaktiivisia koska, niissä esiintyy parittomia elektroneja uloimmalla elektronikuorella. Nämä yhdisteet voivat vaurioittaa etenkin biologisia materiaaleja, ja siten irroittaa epäpuhtauksia esimerkiksi pakkaustuotteiden pinnoilta. [13]

Lisäksi matalapaineisen plasman vuorovaikuttaessa pinnan kanssa, kuumentaa plasma lämpöenergiallaan pintaa saaden jotkin pinnan epäpuhtauksista haitumaan pois pinnalta, jos yhdisteen kiehumispiste ylittyy. Plasma tuottaa myös UV-säteilyä, joka on korkeaenergisempi kuin näkyvä valo ja pystyy itsessään myös tuhoamaan pinnan epäpuhtauksia ja irrottamaan niitä. [14]

2.1.2 Plasmapuhdistuksen hyödyt ja haasteet

Plasmapuhdistus on ottanut viime vuosina yhä suuremman jalansijan markkinoilla ja teollisuuden parissa, sillä pintojen puhtaus on välttämätöntä laadukkaiden tuotteiden saavuttamiseksi. Plasmapuhdistusta käytetään laajasti monissa eri käyttökohteissa, kuten puolijohteissa, polymeereissä sekä biomateriaaleissa. Esimerkiksi hiukkaskontaminaatio on yksi mikroelektroniikkateollisuuden suurimmista haasteista, joka rajoittaa tuottavuutta. Plasmapuhdistuksen avulla voidaan myös parantaa polymeerien adheesiota poistamalla polymeerin pinnalta vettä, orgaanisia yhdisteitä sekä hiilivetyjä. [2]

Teollisuuden näkökulmasta plasmapuhdistuksella on useita eri hyötyjä. Ensimmäkin, se on suhteellisen helppokäyttöinen, nopea ja kustannustehokas vaihtoehto pintakäsittelymenetelmäksi, jos vertaa esimerkiksi kemiallisiin menetelmiin. [2]

Plasmapuhdistuksen ensimmäinen merkittävä hyöty liittyy kestäväan kehitykseen. Plasmapuhdistus ei käytä haitallisia kemikaaleja, tehden siitä ympäristöystävällisen vaihtoehdon. Plasmapuhdistuksessa ei tarvitse huolehtia öljyjen, hiilijäämien, tai happojen oikeaoppisesta käsittelystä tai niiden vuotamista luontoon. Plasmapuhdistus tehdään myös lähellä huoneen lämpötilaa, jolloin ei ole vaaraa joutua lämpöaltistuksen uhriksi. [2]

Plasmapuhdistuksen muihin hyötyihin lukeutuu muun muassa prosessin joustavuus. Plasmapuhdistus on helposti toistettavissa hyvällä plasmafysiikan ja kemian ymmärryksellä. Plasmapuhdistus on sovellettavissa lukuisille eri aineille kuten metalleille, keraameille, lasille ja polymeereille. [2]

Plasmapuhdistusprosesseihin voi liittyä myös haasteita vaikka hyötyjä on useita. Kuten kappaleessa 2.1 on kerrottu, irroittaa sputterointi atomeja näytteen pinnalta. Tämä voi tehdä näytteen pinnasta karheamman ja aiheuttaa haitallisia kuoppia. Tämä voi olla ongelma etenkin, jos käsiteltävän näytteen pinnalla on ohutkalvo. Ohutkalvo saattaa vaurioitua sputteroinnin takia ja menettää liikaa omasta materi-

aalistaan. [11]

Lisäksi, plasmapuhdistusparametrejä voi olla haasteellista optimoida. Esimerkiksi liian kovatehoinen plasmapuhdistus voi vaurioittaa herkemmän materiaalin pintaa, kun taas liian matalatehoinen plasmapuhdistus ei puhdistaa sitä tarpeeksi. Korkeaenerginen plasma voi myös aiheuttaa herkempien näytteiden liian suuren paikallisen lämpenemisen puhdistuksen aikana, mikä voi haitata lopputulosta. Tämän työn yksi tavoitteista on yrittää optimoida säädettäviä plasmapuhdistusparametrejä, jotta paras mahdollinen tulos saataisiin aikaiseksi.

Plasmapuhdistuksella voidaan myös aiheuttaa pinnoille kemiallisia muutoksia. Polymeereistä voidaan tehdä plasmapuhdistuksen avulla joko enemmän hydrofiilisiä tai hydrofobisia käyttötarkoituksen mukaan. Näytteiden hydrofilisoitumisesta kerrotaan tarkemmin seuraavassa kappaleessa. [12]

2.1.3 Näytteen hydrofilisoituminen

Tässä tutkielmassa tutkitaan plasmapuhdistusparametrien lisäksi myös plasmapuhdistuksen mahdollisuutta hydrofilisoida näytteitä. Hydrofiilisiä ominaisuuksia hyödynnetään esimerkiksi biolääketieteellisissä sovelluksissa muokkaamaan tutkittavien näytteiden pintaominaisuuksia. Näytteen hydrofiilisyys on yksi olennaisimmista muokattavista ominaisuuksista. Hydrofobinen näyte, esimerkiksi polytetrafluorieteeni (PTFE) ei tartu muihin materiaaleihin hyvin, mutta plasman avulla sen voi saada hydrofiilisemmäksi. [15]

Hydrofiilisyys tarkoittaa, että näytteen pinta vetää puoleensa vettä, jolloin pinnan tarttuvuus on suurempi. Hydrofiilisyys voidaan testata vertailemalla kuinka laajalle vesipisara levittäytyy pinnalle. Eli arvioimalla pinnan ja pisaran välistä kontaktikulmaa. Pieni kontaktikulma tarkoittaa, että pisara on levinnyt laajalle alueelle, jolloin pinta on hydrofiilisempi. Kun kulma on alle 90 astetta voidaan sanoa, että pinta on hydrofiilinen. [16] Yksi syy josta pinnan hydrofobisuus johtuu on alhainen

vapaa pintaenergia tai pinnan hydrofobiset sidokset. [15]

Näytteiden pintojen muuttaminen hydrofilisiksi vaatii yleensä OH-ryhmien läsnäolon näytteen pinnalla. OH-ryhmiä ei kuitenkaan ole mahdollista luoda käyttäen argon-, happi- tai typpi-plasmaa, koska ne eivät sisällä vetyä. Järjestelmä vaatisi vettä tai orgaanisia yhdisteitä vedyn saamiseksi. Hiilivedyt ovat kuitenkin ongelmallisia ja ne halutaankin yleisesti poistaa näytteiden pinnoilta, koska ne alentavat näytteen pintaenergiaa tehden niistä hydrofoobisempia. Tässä tutkielmassa käytetyn plasmapuhdistajan valmistaja ehdottaa, että kammiossa pitäisi olla hieman kosteutta, koska vesi sisältäisi tarvittua vetyä. [17]

K. Liun tutkimuksen mukaan, argonkaasulla tehdyssä plasmapuhdistuksessa näytteen hiiliatomit muodostavat hydrofilisiä, polaarisia funktionaalisia ryhmiä[15]. Näihin lukeutuu esimerkiksi C=O ja C-O sidokset, jotka lisäävät näytteen hydrofilisyyttä [15]. Tässä tutkielmassa tutkitaan plasmapuhdistusparametrien ohella myös vesipisaran levittäytymistä näytteiden pinnoilla, josta voidaan silmämääräisesti todeta näytteen hydrofilisyyden lisääntyneen plasmapuhdistuksen ansiosta.

3 Mittauslaitteisto ja menetelmät

Tässä tutkimuksessa keskeisessä roolissa on plasmapuhdistaja ja fotoelektronispektrometri (XPS). Plasmapuhdistajalla käsitellään tutkittavien näytteiden pintaa käyttäen eri ohjelmia ja optimoiden siinä säädettäviä plasmapuhdistusparametrejä. XPS:llä puolestaan tutkitaan näytteen pinnan alkuainekoostumukset ja mahdolliset funktionaaliset ryhmät sekä kemialliset sidokset.

3.1 Plasmapuhdistusjärjestelmä

Yksinkertaisuudessaan plasmapuhdistusjärjestelmä on laite, jonka avulla voidaan plasman vaikutuksen avulla puhdistaa tutkittava näyte epäpuhtauksista. Laittee-

seen syötetään haluttua kaasua, jonka laite muuttaa plasmaksi, joka sitten plasmapuhdistuskammiossa puhdistaa näytteen.

3.1.1 Laitteiston rakenne

Tässä työssä plasmapuhdistajana käytetään PIE SCIENTIFICin Tergeo EM Plasma Cleaner laitetta. Valmistajan mukaan tämä laite on suunniteltu pintojen tarkkaan puhdistukseen ja laite poistaa tutkittavien näytteiden pinnoilta epäpuhtauksia kuten hiilivetyjä tai suoloja. Kyseinen laite muodostaa syötetystä kaasusta matalapaineplasmaa plasmapuhdistuskammioon, jossa plasman korkeaenergiset hiukkaset puhdistavat näytteen epätoivotuista aineista. [18]

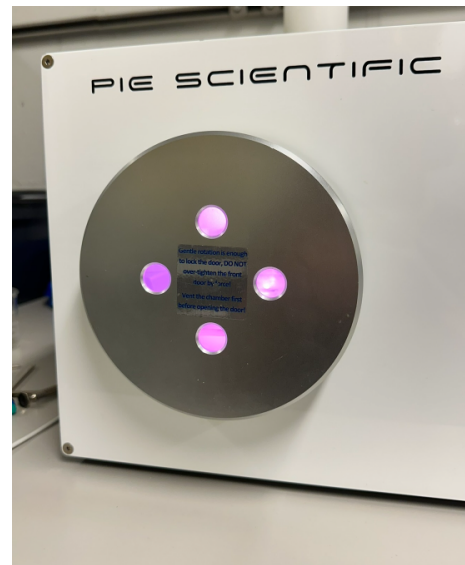
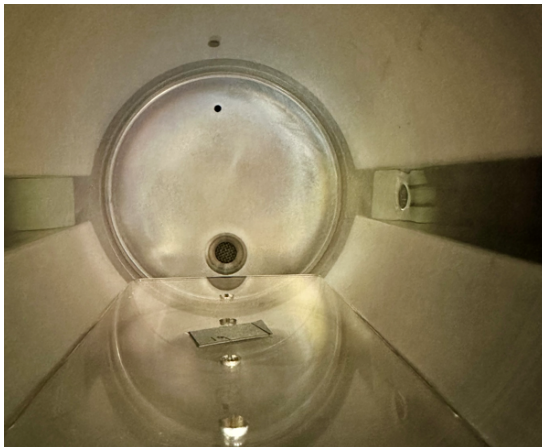
Tässä laitteessa on sylinterin muotoinen plasmapuhdistuskammio, jonka voi manuaalisesti avata ja sulkea metallisella venttiilillä. Venttiilin ollessa auki, voi puhdistettavan näytteen sijoittaa plasmapuhdistuskammioon. Kammion sisällä on helposti siirrettävä kvartsista valmistettu läpinäkyvä levy, jonka päälle puhdistettava näyte kuuluu sijoittaa. Levyssä on muutama pieni reikä, ja puhdistettava näyte kuuluu sijoittaa kammioon niin, että se on toiseksi kauimmaisessa reikävälissä, kun asetelmaa tarkastelee laitteiston edestä.

Kammion aukon oikealla puolella sijaitsee laitteiston ohjauspaneeli, jolla hallitaan laitetta ja se tarjoaa kaiken tarvittavan tiedon suoritetusta plasmapuhdistuksesta. Laitteen käyttäjä voi manuaalisesti säätää plasmapuhdistusparametreja kuten sen tehoa, kaasutyyppejä ja aikaa.

Laitteistossa sijaitsee nähtävillä olevan plasmapuhdistuskammion lisäksi seinämän takana toinen kammio. Plasman voi ohjata muodostumaan tähän kammioon. Tällöin kvartsilevyn päällä lepäävä näyte ei altistu suoraan plasman vaikutuksille. Tämä epäsuora tapa sopii paremmin silloin, kun puhdistus vaatii tarkkuutta ja monisäateistä plasmapuhdistusta. [18] Jos puhdistettavana on herkkä materiaali on järkevää käyttää epäsuoraa altistustapaa, jolloin näyte ei vaurioituisi yhtä helposti.

Käytetty plasmapuhdistaja sisältää 20 valmista reseptiä, joihin on optimoitu valmiiksi kaikki tarvittavat plasmapuhdistusparametrit. Näitä voi vapaasti säätää itse, mutta jotkin manuaalisesti muutetut parametrit vaativat laitteiston uudelleenoptimoinnin. Yksi uudelleenoptimoinnin vaativista parametreista on teho. Uudelleenoptimointi suoritetaan niin, että puhdistusohjelma suoritetaan kerran ilman näytettä. Jos puhdistuksen altistutapaa tai aikaa muuttaa itse, ei tarvitse uudelleenoptimoida laitteistoa.

Tergeo EM Plasma Cleaner sopii mainiosti hydrofilisten pintojen muodostamiseen ja pystyy tehokkaasti poistamaan pinnoilta hiilivety-yhdisteitä. Laitteen yksinkertaisuus ja muokattavat plasmapuhdistusreseptit varmistavat, että se on hyvä valinta pintakäsittelysovelluksiin. [18]



Kuva 2. Vasemmalla puolella havainnollistava kuva plasmapuhdistuskammion sisäpuolelta, jossa näyte on sijoitettu ohjeiden mukaisesti kvartsilevyn päälle. Oikealla puolella kuva, jossa näkyy plasmapuhdistuskammion ovi.

3.1.2 Plasmapuhdistusparametrit

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää, kuinka plasmapuhdistus vaikuttaa eri materiaaleihin ja optimoida laitteiston säädettävien parametrien arvoja. Tämä on olennaista, koska plasmapuhdistuksen lopputulos ja sen vaikutus riippuu kaikista

säädettävistä parametreista. Analysoimalla puhdistettujen ja puhdistamattomien näytteiden pinnan alkuainekoostumusta ja pinta-atomien kemiallista tilaa, mahdollista vertailla eri plasmapuhdistusparametrien vaikutusta lopputulokseen.

Tässä tutkielmassa on käsittelyssä kaksi toisistaan selkeästi poikkeavaa materiaalia. Ensimmäinen on galvanisoitu peltilevy, joka on metalli. Toinen tutkittava materiaali on pii, joka on puolijohde. Selkeästi toisistaan eroavat materiaalit tarjoavat monipuolisemman näkökulman plasmapuhdistuksen vaikutusten tarkasteluun.

Plasmapuhdistuksessa aika on tärkeä muuttuja, joka määrittää kuinka kauan itse puhdistus kestää. Tässä työssä aikaparametrillä viitataan myös siihen, kuinka kauan näyte on huoneilmassa plasmapuhdistuksen ja XPS-analyysin välillä. Liian lyhyt plasmapuhdistus puhdistaa pinnan vain osittain ja liian pitkä voi taas vaurioittaa herkempiä materiaaleja. Plasmapuhdistuksen tehoa muutetaan myös korottamalla plasman sisältämää energiaa. Tämä johtaa plasman tiheyden ja reaktiivisten hiukasten määrän lisääntymiseen. [2]. Jälleen, liian korkea teho saattaa johtaa materiaalin vaurioitumiseen tai pinnan karheuden muutokseen.

Plasma on ionisoitunutta kaasua ja myös kaasutyyppiä voidaan vaihdella. Tässä työssä on mahdollista puhdistaa näyte joko argon- ilma- tai vesiplasmalla. Vesiplasmaa ei ole tässä työssä käytetty vaikka se sisältäisi vetyä, joka puolestaan voisi lisätä huomattavasti näytteen pintojen hydrofiilisyyttä.

Kuten mainittuna osiossa 3.1.1, voi näytteen altistaa, joko suoraan tai epäsuoraan plasman vaikutukselle. Suorassa vaikutuksessa näyte sijoitetaan suoraan plasman vaikutusalueelle, jolloin plasman vuorovaikutus tulisi olla voimakkaampaa. Lyhyesti, tässä työssä tutkittavia plasmapuhdistusparametreja ovat: teho, aika, paikka, altistustapa ja kaasutyyppi.

Kokeellisen tutkimuksen avulla plasmapuhdistusparametrien vaikutuksia näytteen pinnalla voidaan vertailla keskenään ja siten optimoida ihanteellisiksi eri materiaalien näkökulmasta. Tavoitteena olisi löytää parametrit, jotka maksimoivat puh-

distuksen tehokkuuden ja minimoivat sen mahdolliset haitat. Vertailun toteuttamiseksi käytetään fotoelektronispektroskopiaa, jolla tutkitaan pintojen alkuainekoostumusta ja pinta-atomien kemiallisia sidoksia.

3.2 XPS (Fotoelektronispektroskopia)

Fotoelektronispektrometria, lyhyemmin XPS, on kemiallisen analysoinnin piirissä yksi maailman käytetyimmistä analyysimenetelmistä. [9] XPS-menetelmä kehitettiin jo 1960-luvulla Ruotsissa Kai Siegbahnin toimesta, ja jo 1970-luvulla XPS-menetelmä oli kehittynyt tarpeaksi, jotta mittalaitetta alettiin tuottamaan kaupallisesti. [19]

XPS-analyysi tapahtuu tyhjiökammiossa, johon tutkittava näyte sijoitetaan ja siellä siihen kohdistetaan säteilyä. XPS:n tapauksessa säteilylähteenä toimii röntgensäteily, koska se on tarpeaksi korkeaenerginen saadakseen sisäkuorten elektronin irtoamaan atomista. Näkyvän valon fotonien energiat eivät ole tarpeaksi korkeaenergisiiä irrottamaan elektroneja atomeista. Irtoamisen jälkeen elektronit havaitaan analyysointilaitteen avulla. [9, 19]

XPS:n päätehtävä on tunnistaa näytteessä olevat alkuaineet ja niiden pitoisuudet. XPS ei kuitenkaan havaitse vetyä tai heliumia. XPS:n tarjoama informaatio on niin kvalitatiivista kuin kvantitatiivista. Seuraavia tietoja voidaan saada näytteestä XPS-analyysin perusteella. [9]

1. XPS tunnistaa mitä alkuaineita näytteen pinnalla esiintyy ja kuinka suuret niiden prosentuaaliset osuudet ovat.
2. Aineiden kemiallisen ympäristö esimerkiksi hapetus- ja sidostyypit.
3. Orgaanisten ryhmien tunnistus.
4. Näytteiden alkuaineanalyysi syvyysuunnassa noin 10 nm syvyyteen ilman näytteen vaurioitumista.
5. Näytteiden alkuaineanalyysi syvyysuunnassa yli 100 nm syvyyteen käyttäen ionisputterointia. Tämä kuitenkin aiheuttaa näytteeseen vaurioita, koska se aiheuttaa näytteeseen kuoppia. Tätä menetelmää voi kuitenkin käyttää, jos

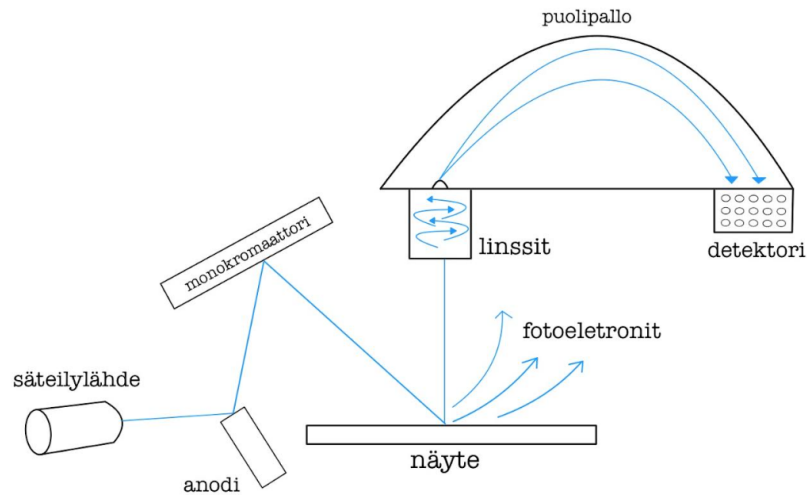
halutaan selvittää onko näytteen pinnan koostumus sama syvemmällä kuin 100 nm.

Säteilyn vuorovaikuttaessa pinnan atomien kanssa, voi fotoneista koostuva säteily siirtää kaiken energiansa elektronille. Tämä puolestaan johtaa siihen, että elektroni emittoituu atomista. [9]. Emittoituneiden elektronien kineettinen energia (KE) määräytyy seuraavan kaavan mukaisesti.

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (3)$$

Yllä olevan kaavan mukaan $h\nu$ on fotonin energia, eli Planckin vakion ja säteilyn taajuuden tulo. BE (binding energy) on elektronin ominainen sidosenergia ja Φ_s puolestaan on spektrometrin työfunktio. [19] Emittoituneiden fotoelektronien energiat määräytyvät niiden alkuperäisen atomi- tai molekyyliympäristön mukaan ja eri liike-energioilla emittoituneet elektronit voidaan havaita ja erotella puolipalloanalyysaattorilla. [9] Koska jokaisella alkuaineella on sille ominainen sarja sidosenergioita elektronikuorilla ja orbitaaleilla, näiltä emittoituvat fotoelektronit voidaan tunnistaa helposti XPS-spektristä. Koska fotoelektronien energiat tunnistetaan saadaan selville mistä alkuaineista ne ovat peräisin. [19]

XPS:n hyötyihin lukeutuu myös se, että näytteitä ei useimmiten tarvitse valmistella mitenkään. Näytteet analysoidaan usein sellaisenaan ja ylimääräinen näytteen käsittely ennen analysointia voi muokata pintaa niin, että lopputulokset eivät ole todenmukaisia. [19]



Kuva 3. Havainnollistava kuva siitä, mistä komponenteista XPS-laitteisto koostuu ja kuinka röntgensäteily ja sen irrottamat fotoelektronit liikkuvat laitteiston sisällä.

Teknisestä näkökulmasta fotoelektronispektrometrin toimintaperiaate on seuraava. Laitteistossa on säteilylähde, joka yleensä tuottaa $Mg K\alpha$ tai $Al K\alpha$ -röntgensäteilyä, jotka tunkeutuvat noin $1-10 \mu m$ syvyyteen. [19] Elektronisuihku kohdistetaan anodille, jolloin anodin atomien viritystilän purkautuessa syntyy röntgensäteilyä. Monokromaattori suodattaa tästä säteilystä halutun aallonpituuden. Monokromaattorilta säteily kulkee näytteelle, jossa se siirtää energiansa näytteen pinnan atomeille ja fotoelektronit emittoituvat pinnalta. Tätä ilmiötä kutsutaan valosähköiseksi ilmiöksi.

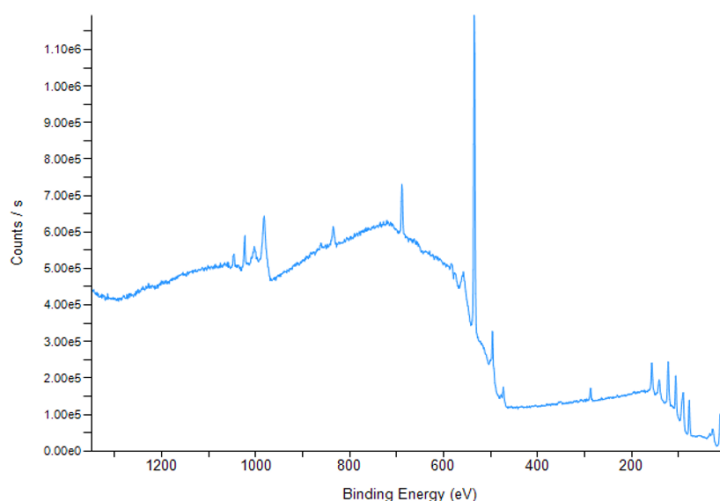
Näytteen pinnalta fotoelektronit kulkevat sähkömagneettisten linssien läpi analysaattorille. Linssisysteemin tehtävänä on fokusoida, kiihdyttää tai hidastaa elektronit, jotta niiden energiat voidaan selvittää. [20] Fotoelektronit kulkeutuvat seuraavaksi puolipallon muotoiseen analysaattoriin, jossa elektronit erotellaan energioidensa mukaan. Lopuksi elektronit törmäävät paikkaherkkään detektoriin. Koska elektronien poikkeavat reitit ovat erilaiset keskenään, törmäävät ne eri kohtiin detektoriin. Detektori laskee kuinka monta elektronia osuu siihen. Tietyllä energiavälillä havaittujen elektronien liike-energian avulla voidaan laskea elektronin sidosener-

gia atomissa. Sidosenergia on hyvin herkkä kemiallisten sidosten ja naapuriatomien muutoksille.

3.2.1 Spektrit

Mittaukset XPS-laitteella antaa tulokseksi tietokoneelta nähtävän XPS-spektrin, jonka saa säteilyttämällä kiinteää pintaa röntgensäteillä ja mittaamalla siitä emittoituneiden fotoelektronien kineettistä energiaa, kuten kuvailtu kappaleessa 3.2. Kyseiset elektronit ovat peräisin tutkittavan näytteen ylimmistä kerroksesta, maksimissaan 10 nm syvyydestä. Yleisesti spektri tarkoittaa tietyn suureen jakaantumista komponentteihin toisen suureen suhteen. Tässä tapauksessa energian suhteen. [21]

Fotoelektronispektrin saa laskemalla kaikki detektorilla havaitut elektronit elektronit koko liike-energia-alueella, joka määräytyy herättävän säteilyn energian perusteella kaavan 3 mukaisesti (valosähköinen ilmiö). XPS-spektri esitetään aina sidosenergian suhteen. Spektristä kumulatiivisesti nousevasta, epäelastisesti sironneiden elektronien aiheuttamasta taustasta erottuvat terävät fotoemissioviivat. XPS-spektristä voidaan myös havaita Auger-emissiospektriviivoja. Piikkien energiat ja intensiteetit mahdollistavat pinnan alkuaineiden analysoinnin. [21]



Kuva 4. Esimerkkikuva niin kutsutusta survey-spektristä, jossa havaitaan fotoemissiorakenne jokaisesta näytteen sisältämästä alkuaineesta.

Yllä olevasta kuvaajasta nähdään, että spektri on tässä tutkielmassa käytännössä kuvaaja. Kuvaajan y-akselilla on suure counts/s, joka käytännössä on tarkoittaa intensiteettiä. X-akselilla taas esiintyy sidosenergia yksikössä eV eli elektronivolti. Nähdään, että spektrissä on havaittavissa muutamia selkeitä piikkejä. Näiden fotoemissiopiikkien avulla saadaan tietoa siitä mitä alkuainetta tutkitussa näytteessä on sen sidosenergian perusteella, eli missä kohdassa sidosenergia-akselia piikki havaitaan.

Tässä työssä on eniten käytetty Survey-spektriä, joka tarkoittaa, että XPS-analyysissä on käytetty laajaa sidosenergia-aluetta. Yleensä Survey-spektri kattaa suurin piirtein energia-alueen 0-1250 eV, mutta se riippuu herättävän säteilyn energiasta. Survey-spektrin avulla saadaan selville mitä alkuaineita näytteessä on ja kuinka paljon. Survey-spektrin heikkous on kuitenkin alhainen energiaresoluutio.

Survey-spektrin alhaisen energiaresoluution takia tässä työssä on lisäksi käytetty HR-spektrejä (high resolution), eli korkean resoluution spektrejä. Tässä spektrityypissä energiavälit ovat pienemmät kuin Survey-spektrissä ja se antaa lisää tietoa näytteestä. Tässä työssä HR-spektriä on mitattu vain valittujen fotoemissiopiikkien sidosenergia-alueilla. HR-spektreissä on mahdollista havaita pienetkin sidosenergian muutokset ja näin voidaan havaita kemialliset siirtymät. HR-spektrit mitataan pienemmällä läpäisyenergialla, jonka takia pienempi energiaväli on mahdollinen. Pienet havaitut eroavaisuudet voivat antaa tietoa alkuaineiden hapetustiloista ja kemiallisista sidoksista.

Analysoidessa spektrejä on otettava huomioon useampi erityinen seikka, jotta saadaan spektreistä luotettavia ja tarkkoja tuloksia. Ensinnäkin, eri alkuaineiden havaittujen piikkien intensiteetit eivät vastaa suoraan niiden todellisia pitoisuuksia. Tämän ongelman ratkaisee herkkyyskertoimet. Herkkyyskertoimet riippuvat muun muassa laitteistosta ja ovat jokaiselle laitteelle ominaiset ja ne on yleisesti ilmoitettu laitevalmistajan tietokannassa. Herkkyyskertoimien avulla saadaan tietää alkuainei-

den todelliset määrät. Vaikka herkkyyskertoimet on yleisesti otettu automaattisesti huomioon on niistä oltava tietoinen. Herkkyyskertoimet riippuvat muun muassa röntgenlähteen ja analysaattorin välisestä kulmasta sekä röntgenstaeilyn energias-
ta. [22] Tässä tutkielmassa käytetyssä XPS-laitteessa hiilen herkkyyskerroin on 1 ja fluorin 4,118. Kun spektrit on normalisoitu herkkyyskertoimien mukaan saadaan tietää kuinka paljon tiettyjä alkuaineita näytteessä todellisuudessa on.

Toinen fysikaalinen ilmiö, jonka spektristä voi havaita, ja joka on otettava huomioon, on kvanttimekaaninen spin-rata silpoutuma. Spin-orbitaalisisessa silpoutumassa elektronin spinin ja elektronin orbitaaliliikkeen välinen vuorovaikutus saa atomin energiatasot jakaantumaan. Tämä ilmiö ilmenee, kun elektronin orbitaalikulmamomentin määräävä kvanttiluku l on suurempi kuin nolla. Vaikka l on suurempi kuin nolla, magneettinen kvanttiluku m voi saada arvon $-l, -l+1, \dots, l-1, l$. Tämä tarkoittaa, että elektronin orbitaalinen liike aiheuttaa magneettikentän, joka vuorovaikuttaa spin-magneettisen momentin kanssa, minkä seurauksena energiatasot silpoutuvat kahteen osaan. [23]

Kun XPS-spektriä tutkii on spin-rata silpoutuma otettava huomioon, koska sillä on merkitystä nähtäviin spektriipiikkeihin. XPS-laite mittaa atomeista emittoituneiden elektronien kineettistä energiaa, ja spin-orbitaalinen silpoutuma aiheittaa sen, että joillakin alakuorilla esiintyy useita, lähellään olevia piikkejä. Nämä ovat duplettirakenteita, jotka johtuvat spin-rata silpoutumasta. Tätä ei kuitenkaan tapahdu s-kuorella. [23]

Duplettirakenteet on tärkeää tunnistaa ja löytää spektristä, että tuloksiksi saadaan luotettavat alkuaine- ja kemiallisten tilojen analyysit. Spin-orbitaalisen silpoutuman huomioiminen auttaa erottamaan lähekkäin sijaitsevia piikkejä ja se vähentää virhetulkintoja. Koska kyseessä on molemmilla piikeillä sama alkuaine, jonka energiataso on silpoutunut sijaitsevat ne koko Survey-spektrin näkökulmasta hyvin lähellä toisiaan. Ero vaihtelee emissiosta riippuen 0,5 eV-30 eV. Kahta lähekkäin olevaa

piikkii voitaisiin pitää erillisinä alkuaineina, mutta todellisuudessa ovat samaa alkuainetta ja spektristä havaitaan niiden spin-orbitaalinen silpoutuma. Yleisesti tyypilliset spin-orbitaali silpoutumien väliset energiaerot ja piikkien pinta-alasuhteet toisiinsa ovat tiedossa, mikä helpottaa alkuaineiden tunnistusta ja tukee laitteiston antamia tuloksia.

Kolmas olennainen asia, joka on otettava huomioon XPS-spektrejä analysoidessa on spektrien normalisointi toisiinsa nähden. Tämä antaa mahdollisuuden verrata kahden eri näytteen spektrejä toisiinsa. Tässä tutkielmassa tämä tehtiin käytännössä niin, että tuloksista saatavien piikkien pinta-alat summataan yhteen ja summa jaetaan saadun intensiteetin kanssa. Tässä työssä on tähän seikkaan käytetty Exceliä. Kun tämä on tehty jokaiselle näytteelle erikseen, voidaan verrata näytteistä saatuja tuloksia toisiinsa suuremmalla luottamuksella.

3.2.2 Kemiallinen siirtymä

Piikkien sijainti XPS-spektrissä vastaa x-akselilla tiettyä sidosenergiaa. Koska alkuaineiden elektronikuorilla on ominaiset sidosenergiat, jotka ovat yleisesti tiedossa, voi XPS-laitteisto tunnistaa tietokannan avulla mikä spektripiikki on kyseessä. Tilanne ei kuitenkaan on näin suoraviivainen, vaan spektriä on kalibroitava ennen sen jatkotarkastelua.

Tarkastellaan ensiksi esimerkiksi hiilen 1s piikkiä. Kirjallisuuslähteiden mukaan hiilen 1s piikin sidosenergia on 285,0 eV, ja yleisesti tutkimuksissa tätä arvoa käytetään referenssiarvona. XPS-analyysien tuloksista voidaan kuitenkin havaita, että sidosenergian arvo ei ole aina täsmälleen sama kuin referenssiarvo. Tämä johtuu siitä, että sidosenergian arvo muuttuu sen perusteella, mihin muihin alkuaineisiin tarkasteltavat hiiliatomit ovat muodostaneet kemiallisia sidoskia. [24]

Tätä sidosenergian arvon muutosta kutsutaan kemialliseksi siirtymäksi (chemical shift). Esimerkiksi, kun hiiliatomi on sitoutunut useampaan happiatomiin, siirtyy

sen C 1s-piikki korkeampaan sidosenergiaan. Tätä johtuu siitä, että happi on hiiltä elektronegatiivisempi ja se vetää elektroneja pois hiilen ympäristöstä. Tämä puolestaan vähentää hiilen elektronitiheyttä, mikä nostaa sidosenergiaa. Käytännössä tämä näkyy XPS-spektrissä niin, että hiilen 1s-piikki ei ole sidosenergia-akselilla kohdassa 285,0 eV. Esimerkiksi, hiilen 1s-piikin sidosenergia typen kanssa on 286,0 eV ja teflonin, eli $-CF_2CF_2-$ -sidoksen kanssa jopa 292,0 eV. [9]

Kun tutkimuksen kohteena on selvittää alkuainepitoisuuksia on oltava tarkka ja muistaa kemiallinen siirtymä. Tämä onnistuu yksinkertaisesti siirtämällä hiilen 1s-spektrin C-C kemiallista tilaa vastaava komponentti kohtaan 285 eV. On olennaista kalibroida spektri myös siksi, että vaikka mittausten aikana pinnalle kohdistetaan varauskompensaatiota, mutta silti eri kohdissa pintavaraus saattaa vaihdella ja spektriviiva siirtyä. Tämän jälkeen tehty alkuaineanalyysi antaa tarkempia ja luotettavampia tuloksia.

3.2.3 Nexsa Surface Analysis System

Tässä työssä käytetty XPS-laitteisto on Thermo Fisherin Nexsa Surface Analysis System. Alla olevassa listassa on mainittu tämän XPS-laitteen tärkeimpiä tietoja.

- Säteilylähde = Al K-Alpha röntgensäteily
- Säteilyn pistekoko = 10–400 μm
- Näytteen suurin koko = 60 × 60 × 20 mm

Laitetta käyttäessä kiinnitetään ensin näytteet laitteen omaan jigi-telineeseen, jonka jälkeen XPS-laitteiston latauskammion luukku avataan tietokoneohjelman avulla ja teline asetetaan paikalleen. Seuraavaksi luukku suljetaan ja annetaan latauskammion paineen laskea alle $5 \cdot 10^{-7} \text{mbar}$. Tämän jälkeen näytteen voi siirtää tietokoneen avulla eteiskammioista analyysikammioon.

Näytteen ollessa analyysikammiossa rakennetaan tietokoneohjelmalla haluttu analyysi, valitaan näytteistä analysoitavat kohdat, säädetään oikea näytekorkeus ja käynnistetään automatisoitu ohjelma. Tuloksena saadaan Survey-spektri tai HR-spektri.



Kuva 5. Havainnekuva XPS-laitteistosta. [25]

4 Kokeellinen osuus

Tässä osuudessa käsitellään kuinka työ ovat käytännössä tehty, mitkä on työn tavoitteet sekä tulokset ja mitä niistä voidaan päätellä. Tämän tutkielman ydinajatuksena on tutkia miten eri plasmapuhdistusparametrit vaikuttavat näytteen puhtauteen.

Tässä työssä tutkittavina materiaaleina ovat galvanisoitu peltilevy, joka on metalli ja pitäisi sisältää muun muassa alumiinia ja sinkkiä. Galvanisoitu peltilevy on laajasti rakennusteollisuudessa käytetty materiaali, joka on tunnettu esimerkiksi sen korroosionkestävyydestä. [26] Toinen tutkittava materiaali on kiteinen pii, joka on puolijohde ja siten täysin erilainen materiaali. Maankuori koostuu jopa 25% piistä tehden siitä maankuoren toiseksi yleisimmän alkuaineen ja se muodostaa enemmän yhdisteitä kuin mikään muu alkuaine heti hiilen jälkeen. [27] Nämä seikat yhdistettynä puolijohdeiden yleisiin ominaisuuksiin tekee piistä varsin tärkeän tutkimuskohteen. Tässä tutkielmassa käytetään kahta eri materiaalia, jotta voidaan tehdä joh-

topäätöksiä siitä, että onko materiaalilla väliä, kun optimoidaan plasmapuhdistusparametreja. Yhteensä tässä työssä on tutkittu 43 näytettä, joista 26 ensimmäistä on peltilevystä leikattuja paloja ja näytteen 27-43 ovat piinäytteitä.

Toisessa keskeisessä roolissa ovat puhdistuksessa käytetyt kaasut, jotka ovat argon- ja ilmakaasu. Käytetyssä plasmapuhdistajassa on myös mahdollisuus käyttää vesiplasmaa, mutta sen mahdollisia vaikutuksia näytteisiin ei ole tässä tutkielmassa tutkittu. PIE SCIENTIFICin Tergeo Em Plasma Cleanerissa on valittavana 20 erilaista valmista puhdistusreseptiä, jota voi suoraan valita laitteiston ohjauspaneelilta. Lisäksi on mahdollista luoda omia reseptejä. Tässä työssä niistä on käytetty kolmea eri ohjelmaa, joiden ominaisuudet ovat listattuna alla olevassa taulukossa. Ilmoitettuna on ohjelmien ominaisuudet sellaisenaan, kun ne ovat. Esimerkiksi Air-ohjelman tehoa on työn aikana muutettu manuaalisesti pienemmäksi.

Taulukko I. Työssä käytetyt plasmapuhdistusparametrit.

Ohjelma	Kaasu	Teho	Aika
Argon Sputter	Argon	150 W	5min
Argon Gentle	Argon	50 W	1min
Air	Ilma	150 ja 50 W	5min

4.1 Työn eteneminen

Tässä kappaleessa on kuvattu kuinka tutkimus on käytännössä tehty. Tulosanalysointi osuudessa mainitut seikat ovat tarkemmin selitettynä tässä osuudessa.

Aluksi galvanoidut peltilevyt leikataan pihdeillä sopivan kokoisiksi paloiksi, noin 2x2 cm. Tämän jälkeen näytteiden pinnat puhdistetaan etanolilla, joka kuivataan huolellisesti pois paineilmalla. Muutamalle peltinäytteelle on myös tehty ultraääni-käsittely, jossa näyte sijoitetaan dekantterilasiin, jonka pohjalle on lisätty etanolia. Dekantterilasi sijoitetaan laitteen keskelle laitteen allasta, joka on täytetty osittain

vedellä. Ultraäänilaitte käynnistetään kymmeneksi minuutiksi, jonka jälkeen näyte otetaan pois dekantterilasista varovasti pihdeillä ja kuivataan paineilmalla ennen plasmapuhdistusta.

Piinäytteille ei tehdä etanoli- tai ultraäänikäsittelyitä. Ne on upotettu fluorivetyhappoon, joka poistaa kontaminaatioita ja oksidikerroksen ja jättää hydrogenoidun piipinnan. Ylimääräinen etanolikäsittely piinäytteille kumoaisi fluorivetyhapon vaikutukseen. Hapon vaikutus on muutama päivä, jonka jälkeen se on viimeistään puhdistettava plasmakammiossa. [28]

Esikäsittelyiden jälkeen näytteet plasmapuhdistettiin valitulla ohjelmalla ja säädetyillä parametreillä. Plasmapuhdistuskammio pumpataan tyhjiöön ennen itse puhdistusta. Yleensä paineeksi jäi 0,8 Pa. Jos tehoa säädetään manuaalasti, on plasmapuhdistaja optimoitava uudelleen, jonka jälkeen näyte plasmapuhdistettiin normaalisti. Näytteitä käsiteltiin varoen käyttäen metallisia pinsettejä, jotta sormista ei tartu etanolikäsittelyn jälkeen ylimääräistä rasvaa tai likaa.

Plasmapuhdistuksen jälkeen näytteet kiinnitettiin XPS-laitteen omaan jigiiin. Näytteet kiinnitetään jigiiin käyttäen pieniä metalliklipsejä tai kaksipuolista teippiä. Ensin näytteille suoritetaan alkuaineanalyysi, joka toteutetaan analysoimalla sidosenergia-alue 0-1250 eV, jonka lopputuloksena on Survey-spektri. Tämän jälkeen mielenkiintoiset spektriipiikit analysoidaan erikseen korkealla resoluutiolla, jonka tuloksena on pieni osa itse Survey-spektriä, mutta se on Survey-spektriä tarkempi ja siitä voidaan saada enemmän tietoa näytteestä.

Plasmapuhdistusparametrien tutkimisen ja XPS-analyysien ohella, tässä työssä tutkitaan myös näytteiden hydrofiilisoitumista plasmapuhdistuksen seurauksena. Käytännössä tämä tehtiin niin, että kolme eri näytettä plasmapuhdistettiin. Yksi puhdistettiin kovalla teholla, toinen matalalla teholla ja kolmasta ei puhdistettu ollenkaan. Hydrofiilisyyttä arvioitiin niin, että muovisella pipetillä laitetaan yksi vesipisara näytteen pinnan päälle. Pipettiä käyttäessä on tärkeää, että pisarat olisivat

mahdollisimman saman kokoisia. Lopuksi, kun kaikki kolme näytteet ovat vierekkäin ja niiden päällä on vesipisara, voidaan silmämääräisesti todeta, että plasmapuhdistettujen näytteiden hydrofilisyys on lisääntynyt, koska vesipisara on levittäytynyt niiden pinnalla laajemmin.

4.1.1 Näyttenumerointi

Seuraavassa taulukossa on listattu kaikki tässä tutkielmassa analysoidut näytteet. Jokaiselle näytteelle on annettu yksilöllinen numero, ja numeron yhteydessä on kuvattu, millä menetelmällä kyseinen näyte on puhdistettu. Näyte 1 on referenssinäyte, jota ei ole millään tavalla puhdistettu.

Näyte	Puhdistus	Näyte	Puhdistus
1	Puhdistamaton	2	Etanolipuhdistettu
3	Argon Gentle	4	Argon Sputter
5	Argon Gentle (R)	6	Argon Sputter (R)
7	Argon Sputter + 7 pv	8	Argon Sputter + 2 pv
9	Argon Sputter liattu	10	Argon Sputter paikalla B
11	Argon Sputter paikalla C	12	Argon Sputter + ultraääni
13	Argon Sputter 1 min	14	Argon Sputter (pisara)
15	Argon Gentle (pisara)	16	Ilma, korkea energia
17	Ilma, alhainen energia	18	Ilma, korkea energia (R)
19	Ilma, alhainen energia (R)	20	Ilma, korkea energia 1 min
21	Ilma, korkea energia + 7 pv	22	Ilma, korkea energia + 2pv
23	Ilma, korkea energia, liattu	24	Ilma, korkea energia + ultraääni
25	Ilma, korkea energia, pisara	26	Ilma, alhainen energia, pisara
27	Puhdistamaton	28	Argon Gentle
29	Argon Sputter	30	Argon Gentle (R)
31	Argon Sputter (R)	32	Argon Sputter + 2 pv
33	Argon Sputter liattu	34	Argon Sputter 1min
35	Ilma, korkea energia	36	Ilma, alhainen energia
37	Ilma, korkea energia (R)	38	Ilma, alhainen energia (R)
39	Ilma, korkea energia, 1 min	40	Ilma, korkea energia + 2 pv
41	Ilma, korkea energia, liattu	42	Ilma, korkea energia, pisara
43	Ilma, alhainen energia, pisara		

Yllä olevassa taulukossa näytteet 1-26 ovat peltinäytteitä ja loput ovat piinäytteitä. Jos näytteen kuvauksen perässä on R, tarkoittaa se, että näytteen puhdistuksen altistustapa oli epäsuora. Näytekuvauksien perässä, jossa on +7pv tai +2pv

viittaa siihen, että näytettä on plasmapuhdistuksen jälkeen säilytetty huoneilmassa ilmoitetun ajan verran. Liattu merkintä viittaa siihen, että näytettä on tahallisesti käsitelty sormin, jotta voidaan tutkia kuinka sormenjäljet vaikuttavat tuloksiin. Pisara merkintä viittaa siihen, että näytettä on käytetty pisaratesteissä.

4.2 Näytteiden ainepitoisuudet

Tässä kappaleessa esitetään XPS-laitteistolla saadut tulokset, jotka ovat tämän tutkimuksen ytimessä. Tuloksista selviää, kuinka suuri prosentuaalinen osa jokaista alkuainetta on löytynyt eri näytteistä. Alkuainepitoisuudet ilmoitetaan kokonaisluvuin, koska tarkat desimaalit eivät välttämättä ole täysin täsmällisiä XPS-laitteen virherajojen takia. Näytteiden pinnat saattavat myös olla epähomogeeniset, jonka takia jokaisesta näytteestä on tutkittu kaksi pistettä. Tässä kohdassa ei ole vielä analysoitu kuinka eri plasmapuhdistusparametrit ovat vaikuttaneet lopputulokseen, vaan seuraavat taulukot esittävät vain minkälaisia tuloksia on saatu käyttäen XPS-laitteistoa.

Taulukko II. Peltilevynäytteiden atomiprosentit. Näytteet 1-12.

Näyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Happi	33	42	29	45	38	36	45	39	32	36	34	46
Hiili	48	28	8	8	24	11	16	18	25	13	13	9
Fluori	-	-	13	14	10	23	7	17	14	23	23	11
Kalsium	<1	-	-	2	2	2	-	<1	1	3	3	-
Kalium	-	-	-	-	-	-	<1	<1	4	-	-	-
Natrium	<1	-	-	-	-	-	1	-	6	<1	<1	<1
Sinkki	3	8	4	3	9	4	1	5	2	4	4	2
Pii	-	1	-	7	-	-	10	<1	6	-	-	-
Alumiini	16	16	20	22	16	24	17	20	10	23	23	22
Typpi	<1	3	<1	-	-	-	1	1	-	-	-	-
Kloori	-	-	-	-	<1	-	-	-	<1	-	-	-

Edellinen taulukko kattaa näytteet 1-12. Siitä nähdään kuinka ainepitoisuudet vaihtelevat eri näytteiden välillä riippuen siitä, minkälaisia plasmapuhdistusparametrejä on käytetty niiden puhdistamiseen. Osassa näytteissä havaitaan joitakin alkuaineita vain alle yhden prosentin pitoisuuksia. Tämä saattaa pitää paikkaansa, mutta koska XPS-laitteen erotuskyky on noin 0,5% ei voida taata, että laite olisi havainnut kyseiset alkuaineet oikein. Yleensä virheelliset tunnistukset johtuvat siitä, että samalle sidosenergialle osuu esimerkiksi toisen alkuaineen fotoemissioviiva, Auger-emissiorakenne tai plasmoni. Seuraavassa taulukossa jatkuu peltinäytteistä saadut tulokset näytteistä 13-24.

Taulukko III. Peltilevynäytteiden atomiprosentit. Näytteet 13-24.

Näyte	13	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Happi	39	48	35	40	44	35	47	39	39	49
Hiili	14	7	10	12	8	14	13	15	18	8
Fluori	16	9	20	16	14	19	10	15	10	7
Kalsium	<1	<1	<1	-	<1	1	-	-	<1	-
Kalium	<1	<1	1	<1	<1	1	-	-	3	-
Natrium	-	<1	4	-	1	1	<1	-	6	-
Sinkki	3	2	4	6	5	4	3	6	<1	4
Pii	4	11	2	-	1	2	5	-	10	10
Alumiini	21	20	22	23	24	22	22	24	10	20
Typpi	<1	<1	1	-	<1	<1	1	1	3	<1
Kloori	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	-

Seuraavassa ainepitoisuustaulukossa on esitelty piinäytteiden alkuainepitoisuudet, jotka kattavat näytteet 27-32.

Taulukko IV. Piinäytteiden atomiprosentit. Näytteet 27-32.

Näyte	27	28	29	30	31	32
Pii	48	58	35	59	51	36
Hiili	22	8	13	6	6	13
Happi	29	32	48	32	38	48
Fluori	<1	3	2	3	3	2
Typpi	-	-	2	-	<1	1

Loput piinäytteiden alkuainepitoisuudet esitetään alla olevassa taulukossa

Taulukko V. Piinäytteidien atomiprosentit.. Näytteet 33-41.

Näyte	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Pii	38	46	37	42	50	56	47	38	38
Hiili	10	5	5	3	10	3	3	6	5
Happi	44	46	52	48	33	34	42	53	52
Fluori	6	3	4	5	6	6	7	3	4
Typpi	-	-	2	2	-	-	2	2	1
Natrium	1	-	-	-	-	-	-	-	<1
Kalium	2	-	-	-	-	-	-	-	-

4.3 Puhdistusreseptien vaikutukset näytteisiin

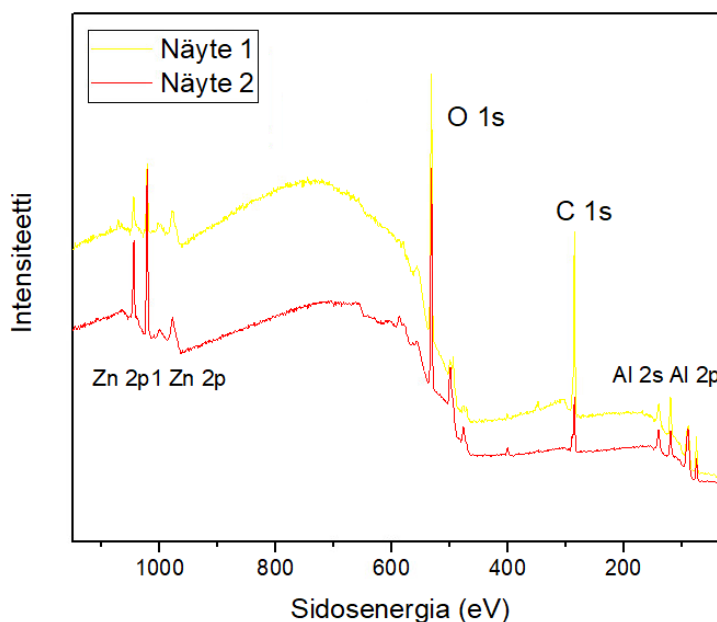
Tämän osion keskipisteenä on analysoida kuinka plasmapuhdistusparametrit ovat vaikuttaneet näytteen puhtauteen ja verrata niitä keskenään. Kun tiedetään eri puhdistusohjelmissa käytetyt parametrit ja tunnistetaan puhdistettujen näytepintojen alkuainekoostumukset, voidaan tehdä päätelmiä siitä että millaisia parametreja tulisi käyttää toivotun puhdistuvaikutuksen saavuttamiseksi.

Parametreiksi valikoitui näytteiden puhdistusmenetelmät kuten etanoli- ja ultraäänipesu, teho, suora tai epäsuora altitus, aika ja paikkaherkkyys plasmakammiossa. Myös kaasutyyppejä vaihdellaan argonin ja ilman välillä.

4.3.1 Näytteiden puhdistusmenetelmät

Ensimmäinen vertailtava tutkimusparametri on näytteiden puhdistusmenetelmät. Tässä vertaillaan XPS-laitteella saatuja tuloksia näytteistä 1 ja 2. Näitä näytteitä ei ole plasmapuhdistettu. Vertaillaan täysin käsittelemätöntä peltinäytettä, jota käytetään referenssinä sekä pelkällä etanolilla puhdistettua näytettä. Etanoli on helppo, nopea ja kustannustehokas puhdistusmenetelmä, jonka takia se on valittu yhdeksi

puhdistustavaksi.

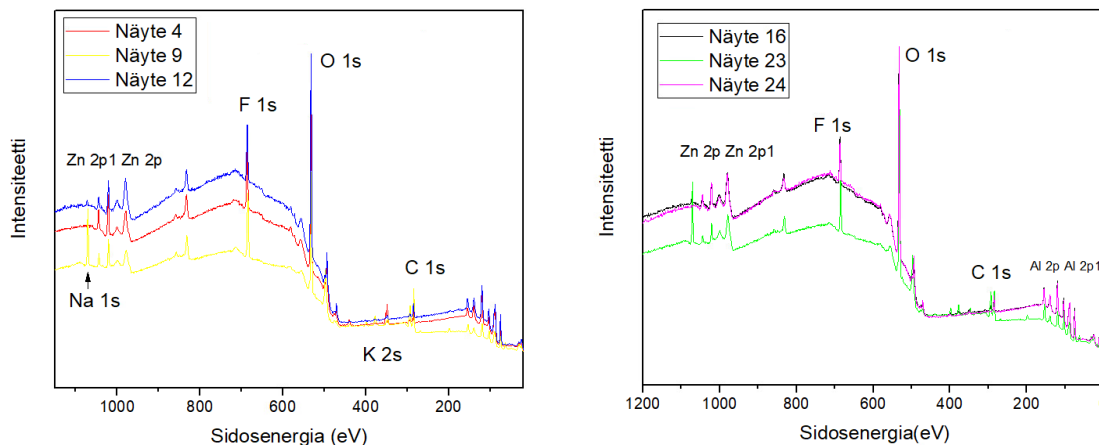


Kuva 6. Näytteiden 1 ja 2 Survey-spektri

Näyte 1 on referenssinäyte ja näyte 2 on puhdistettu etanolilla. Vertaillen näytteitä 1 ja 2 havaitaan etanolikäsitteilyn olevan tehokas tapa poistaa näytteen pinnalta hiilivetyjä, jolloin galvanisoidun näytteen sinkin pitoisuus kasvaa. Spektristä voidaan nähdä kuinka hiilen piikki pienenee huomattavasti ja alkuaineanalyysistä nähdään, että hiilen pitoisuus näytteessä melkein puolittuu, kun se on käsitelty etanolin kanssa.

Kiinnostavaa on myös tutkia, kuinka etanolipuhdistusta kalliimpi ja hitaampi menetelmä, ultraäänikäsitteily, vaikuttaa näytteen puhtauteen ja kuinka tärkeää on, että näytteitä ei töhri rasvaisilla sormilla. Tätä varten on tehty näytteet, jotka on tahallisesti liattu sekä näytteet, jotka ovat käyneet ultraäänikäsitteilyssä.

Kuvassa 7 esitetyissä spektreissä on oikealla puolella oleville näytteille käytetty samaa ilmaplasmapuhdistusohjelmaa ja vasemalla oleville on käytetty Argon-sputterohjelmaa, mutta niiden esikäsitteilymenetelmät vaihtelevat. Näytteet 4 ja 16 ovat etanolilla puhdistetut, näytteet 9 ja 23 ovat tarkoituksella rasvaisilla sormen-

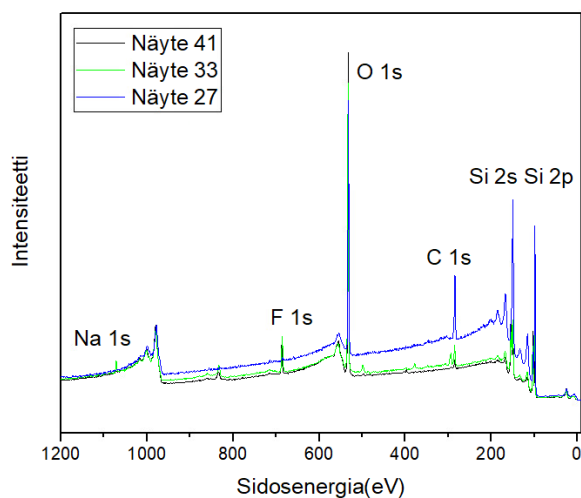


Kuva 7. Liattujen sekä ultraäänikäsiteltyjen näytteiden Survey-spektrit. Oikealla näytteet 16, 23 ja 24 ja vasemmalla näytteet 4, 9 ja 12.

jäljellä töhriytyt, ja näytteet 12 ja 24 ovat käyneet ultraäänikäsitelyssä eikä niille ole tehty etanolikäsitelyä ollenkaan.

Argon-sputter ohjelmalla käsiteltyjä näytteitä vertaillen huomataan, että natriumia ei esiinny muualla kuin näytteessä 9. Tämä osoittaa selkeästi sen, että töhriytyssä näytteessä on ylimääräisiä epäpuhtauksia. Myös fluoripitoisuus on näytteessä 9 suurin, kun taas näytteessä 12 pienin. Hiiltä esiintyy enemmän näytteessä 9, kuin vertailukappaleissa. Vertaillen vain näytteitä 4 ja 12, voidaan havaita, että niiden väliset erot ovat pienet, jolloin teollisesta näkökulmasta voisi pelkkä etanolipuhdistus riittää esikäsitelyä varten. Ultraäänikäsitely on hitaampi ja laitteen hankkimiskustannukset olisi budjetoitava.

Vastaavat tulokset voidaan havaita myös Air-ohjelmalla käsitellyistä näytteistä, joista näkee helposti näytteen 23 sisältävän ylimääräisiä alkuaineita, joita ei ole muissa näytteissä. Fluoripitoisuus on pienin näytteessä 24, jolle tehtiin ultraäänikäsitely.



Kuva 8. Näytteiden 27, 33 ja 41 Survey-spektri.

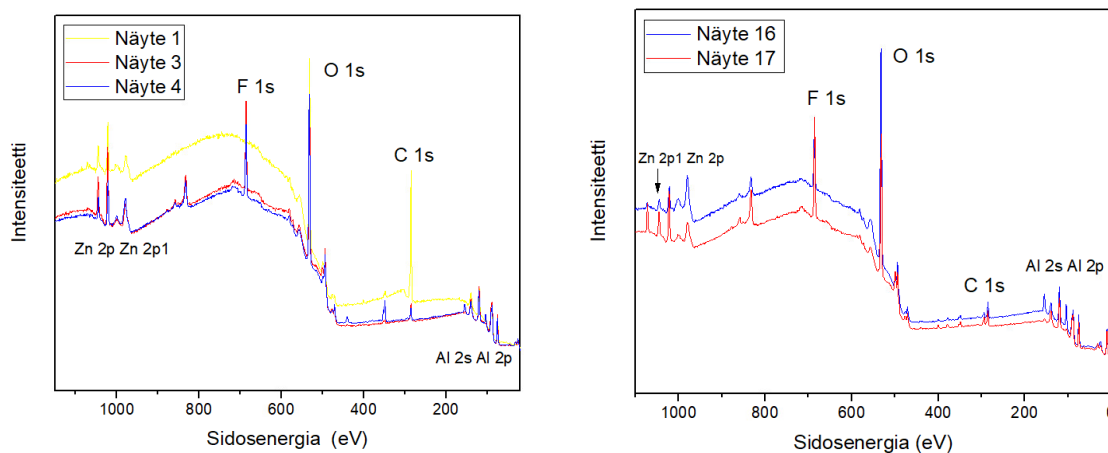
Myös pii-näytteelle tehtiin vastaavanlaiset vertailut. Yllä olevassa kuvassa vertaillaan puhdistamatonta pii-näytettä, sekä liattuja pii-näytteitä, joille on tehty plasmapuhdistus. Liattut näytteet ovat näytteet 33 ja 41. Jälleen on havaittavissa, että liatuissa näytteissä on esimerkiksi natriumia, jota ei esiinny näytteessä 27 ollenkaan. Tämä osoittaa sen, kuinka tärkeää on käsitellä näytteitä varoen, esimerkiksi pinseteillä.

4.3.2 Teho

Seuraava vertailtava puhdistusparametri on teho, joka kertoo kuinka paljon energiaa on käytetty per aikayksikkö. Tehoa vertailtaessa voidaan havaita, kuinka näytteen fluoripitoisuus muuttuu tehon funktiona, ja jos korkeampi teho poistaa esimerkiksi hiilivetyjä näytteiden pinnalta paremmin.

Tässä työssä on käytetty kahta valmista argonkaasuohjelmaa, josta ensimmäinen, Argon Gentle on teholtaan 50 W ja toinen, Argon Sputter, on teholtaan 150 W. Näytteille 16 ja 17 on käytetty samaa ohjelmaa ilmaplasamalla, jonka tehoparametria on manuaalisesti säädetty 150 W:stä 50 W:iin. Tässä osiossa ei ole muutettu puhdistusaikoja. Muut ohjelmat ovat pituudeltaan 5 minuuttia, kun taas Argon

Gentlen puhdistusaika on 1 minuutti.



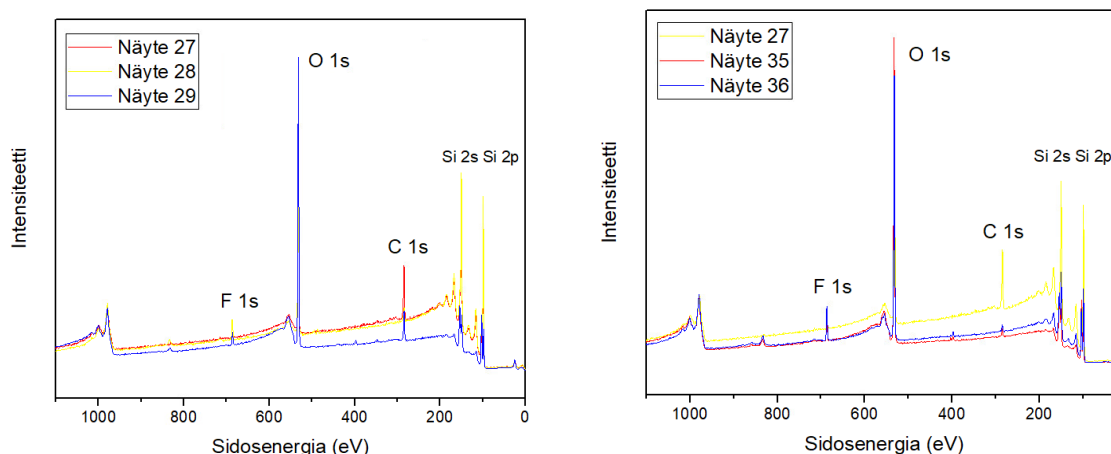
Kuva 9. Näytteiden 1, 3 ja 4 sekä näytteiden 16 ja 17 Survey-spektrit.

Alkuaineanalyysin perusteella voidaan todeta suoraan, että ilmaplasmaa käytettäessä, on fluoripitoisuus selkeästi suurempi matalalla teholla. Argonohjelmalla ero on vain yksi prosenttiyksikkö. Vähiten fluoria esiintyy näytteessä 16, joka on puhdistettu kovatehoisella ilmaplasamalla. Hiiliepäpuhtauksien erot eivät ole suuret, mutta matalatehoisella ilmaplasamalla hiilipitoisuus on kolme prosenttiyksikköä suurempi. Alumiinipitoisuudet ovat miltein samat.

Korkeaenerginen ilmaplasma kykenee samassa ajassa poistamaan enemmän epäpuhtauksia näytteen pinnalta. Argonplasmalla hiilipitoisuudet ovat samat, eli 8%. Täytyy kuitenkin muistaa se, että tehoa ei voi säätää liian kovaksi, jolloin se voi vaurioittaa herkemman näytteen pintaa.

Plasmapuhdistuksen tehon muuttamista tutkittiin myös piinäytteen avulla. Piinäytteille käytettiin samoja argon- ja ilmaohjelmia, kuin peltinäytteille, jotta saadaan vertailukelpoisia tuloksia. Tehot ovat siis 50 W ja 150 W ja molempia plasmatyyppejä käytettiin.

Osion 4.2 alkuainetaulukoista voidaan selkeästi havaita, että fluoripitoisuudet pysyvät maltillisina kaikissa eri näytteissä, kun vertaa esimerkiksi sinkkinäytteisiin. Suurin fluoripitoisuus löytyy näytteestä 36, jossa sitä 5%. Piin pinnalta plasmapuh-



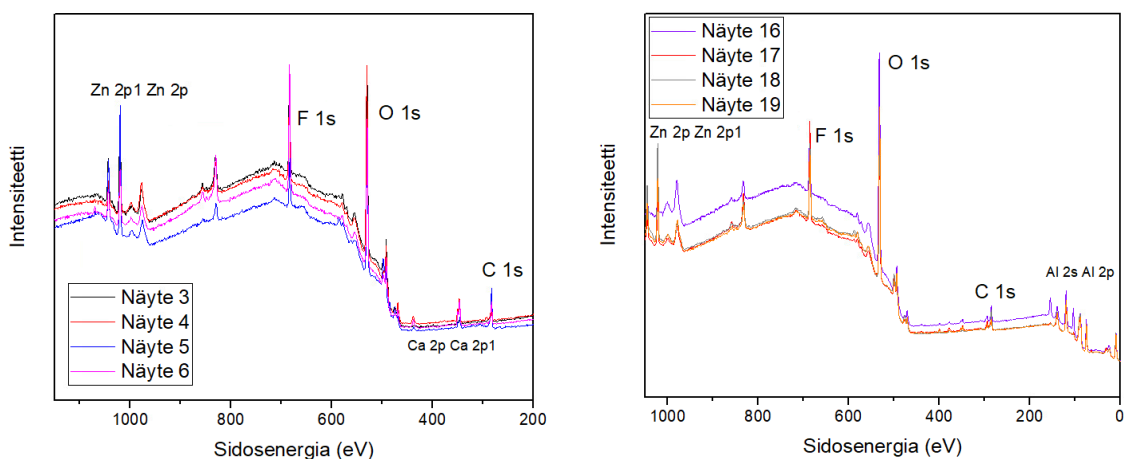
Kuva 10. Näytteiden 27, 28 ja 29 sekä näytteiden 27, 35 ja 36 Survey-spektrit.

distus poistaa hiiltä paremmin suuremmalla teholla argonin avulla, mutta ilmaplasamalla hiilivetyjen määrä on pienempi pienemmällä teholla. Toisaalta, ilmaplasman avulla saatiin paljon pienemmät hiilipitoisuudet ylipäätään verratessa argoniplasman antamiin tuloksiin.

4.3.3 Suora tai epäsuora altistus

Plasmapuhdistuskammiossa on kaksi eri kammiota. Ensimmäisen kammion saa auki, ja näyte laitetaan siihen. Toinen kammio on ensimmäisen vieressä, mutta seinän takana. Puhdistuksia tehdessä voi valita, haluaako näytteen altistuvan plasman vaikutuksille suoraan tai epäsuoraan. Tämän valinnan voi tehdä laitteen ohjausnäytöltä, eikä valinta vaadi uudelleen optimointia. Suoran altistuksen etuina voisi olettaa olevan tehokkaampi puhdistus, mutta suurempi riski herkän näytteen vaurioitumiseen. Tässä työssä on tutkittu suoran ja epäsuoran altistuksen välisiä eroja säätämällä myös muita puhdistusparametreja, kuten näytteen materiaalia, kaasutyyppejä, ja tehoa.

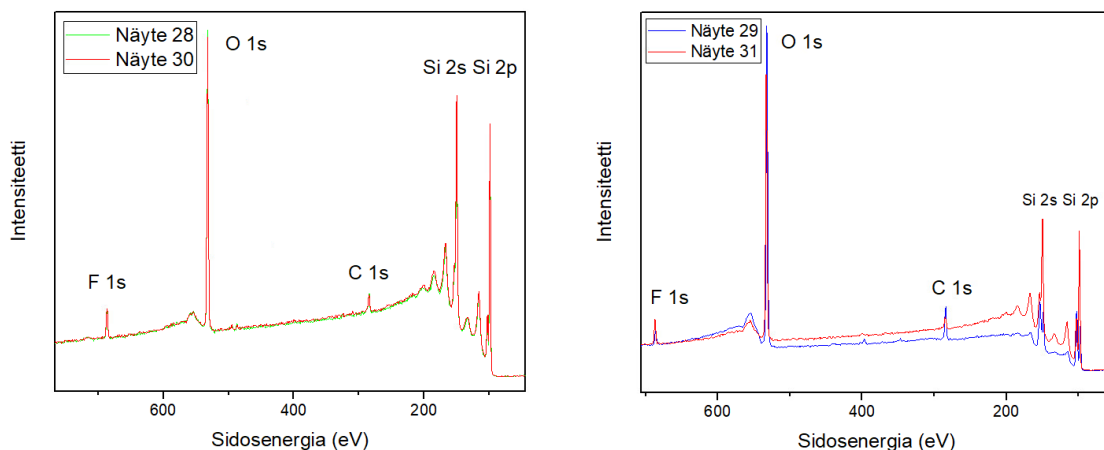
Seuraavissa spektreissä on vertailtu neljää näytettä keskenään. Kuvassa 11 on vertailtu ilmaplasamalla eri tehoilla puhdistettuja peltinäytteitä suoralla ja epäsuoralla altistuksella, kun taas vasemmanpuoleisessa kuvassa on vertailtu keskenään argoniplasamalla puhdistettuja näytteitä.



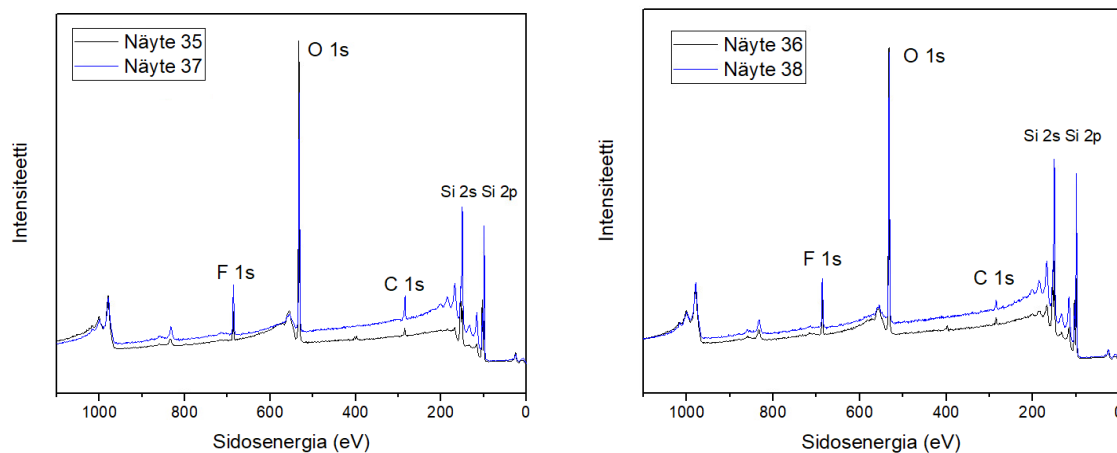
Kuva 11. Näytteiden 3, 4, 5 ja 6 sekä näytteiden 16, 17, 18 ja 19 Survey-spektrit.

Yllä olevista kuvista voi nähdä, että kaikki spektrit ovat keskenään samankaltaisia. Mainittakoon fluoripiikin vasemmalla puolella oleva pieni, mutta huomiota herättävä piikki, on auger-elektroni-piikki. Epäsuorassa puhdistuksessa hiilen pitoisuudet näyttävät vähenevän alkuperäisestä määrästä, mutta ei yhtä paljon kuin suorassa puhdistuksessa. Tämä viittaa suoran altistuksen poistavan tehokkaammin epäpuhtauksia näytteen pinnalta. Sama kaava toistuu molemmilla kaasuilla, vaikka ilmaplasma puhdistuksessa erot eivät ole yhtä selkeät.

Alkuaineanalyysistä saadaan selville, että myös epäsuora altistus tuottaa näytteen pinnalle fluoria. Fluoripitoisuudet heittelevät kuitenkin jokin verran, eikä voida todeta peltinäytteiden kohdalta kumpi menetelmä tuottaisi enemmän fluoria näytteen pinnalle. Kuitenkin kovatehoinen epäsuora argonplasmapuhdistus on tuottanut suurimman fluoripitoisuuden eli 23%. Sinkin ja alumiinin pitoisuudet pysyvät tasaisina kaikilla näytteillä.



Kuva 12. Näytteiden 28 ja 30 sekä näytteiden 29 ja 31 Survey-spektrit.



Kuva 13. Näytteiden 35 ja 37 sekä näytteiden 36 ja 38 Survey-spektrit.

Piinäytteitä vertaillaan samalla tavalla kuin peltinäytteitä. Silmämääräisesti vertailtavat spektrit näyttävät samankaltaisilta, ja suurin ero löytyykin näytteistä 28 ja 30, jossa pii-piikki on huomattavasti suurempi kuin muissa spektreissä.

Alkuainetaulukoista nähdään kuinka esimerkiksi hiilipitoisuus muuttuu näissä näytteissä. Argonplasmalla on selkeää, että hiilipitoisuus on pienempi epäsuoralla menetelmällä, kun taas ilmaplasmalla samaa yhtäläisyyttä ei näy. Matalatehoista ilmaplasmaa käyttäessä muutoksia ei näy ja korkeatehoisella, hiilipitoisuus jopa kaksinkertaistuu, kun vertaa referenssiin. Jos tarkoituksena on päästä eroon hiiliepäpuhtauksista pii-näytteistä, kannattaa suosia argonplasmaa suoralla altistuksella.

Piipitoisuudet kasvavat käyttäessä epäsuoraa altistusta molemmilla plasmatyypeillä. Kuten mainittu aikaisemmin, näytteiden 28 ja 30 piipiikit ovat muita selkeästi suuremmat, ja myös alkuaineanalyysi tukee tätä havaintoa, sillä näissä näytteissä piipitoisuus on suurin, 58-59%.

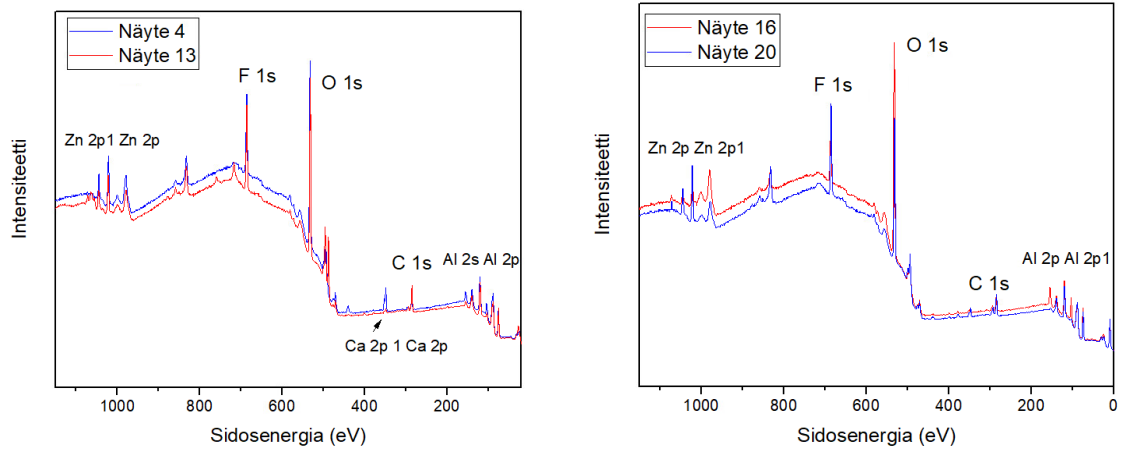
Ongelmallinen fluoripitoisuus pysyy edelleen pii-näytteissä maltillisina, eikä suoran ja epäsuoran altistuksen välillä ole juurikaan eroja. Plasmatyypillä on kuitenkin merkitystä, sillä ilmaplasma aiheuttaa hieman korkeammat fluoripitoisuudet kuin argonplasma.

4.3.4 Aika

Tärkeä muuttuja plasmapuhdistuksessa on myös aika, eli kuinka kauan näyte altistetaan plasmalle. Altistusaikaa voidaan säätää ilman, että valittua reseptiä tarvitsee optimoida uudelleen.

Tässä työssä ajan vaikutusta on tutkittu paitsi plasmapuhdistuksen keston osalta myös selvittämällä, miten näytteen säilyttäminen huoneilmassa vaikuttaa sen pinnan koostumukseen. Peltinäytteitä on pidetty huoneilmassa, joko kaksi päivää tai viikon, ja piinäytteitä kaksi päivää, ennen XPS-mittauksia. Huoneilmasta voi tarttua näytteen pinnalle oksideja tai adventiivistä hiiltä, eli ilman epäpuhtauksista peräisin olevaa hiiltä, mikä voi myös vaikuttaa lopputulokseen.

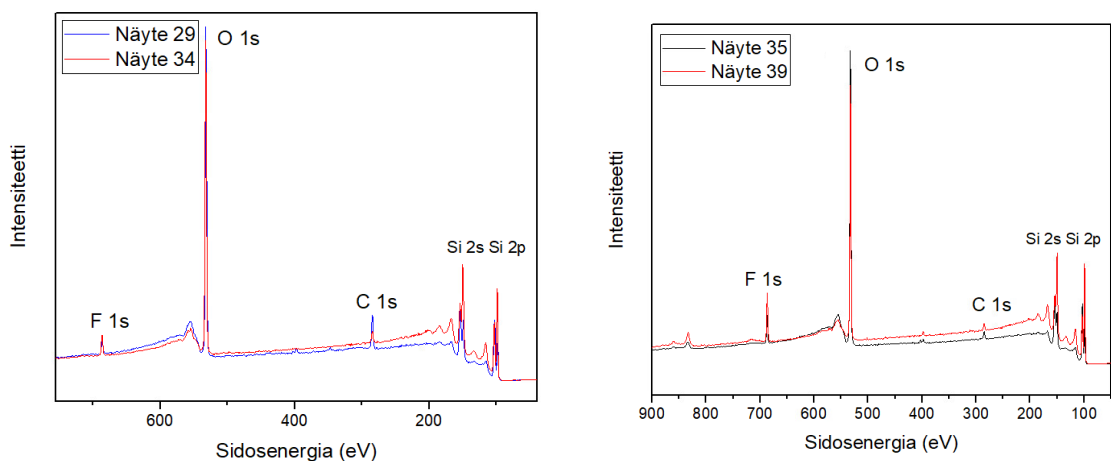
Plasmapuhdistuskammion valmiit Argon Sputter- ja Air-ohjelmien kestot ovat 5 minuuttia, ja Argon Gentle-ohjelman kesto on 1 minuutti. Jotta voidaan tutkia plasmapuhdistuksen keston vaikutusta, on Argon Sputter-ohjelmalla puhdistettu yksi näyte ensin 5 minuuttia, jonka jälkeen ohjelma on säädetty yhteen minuuttiin ja puhdistettu sillä toinen näyte. Sama periaate on tehty myös Air-ohjelman kanssa sekä pii-, että peltinäytteille.



Kuva 14. Näytteiden 4 ja 13 sekä näytteiden 16 ja 20 Survey-spektrit.

Peltinäytteiden osalta voi alkuainepitoisuustaulukoista suoraan nähdä, kuinka hiilipitoisuus on molemmilla kaasutyypeillä selkeästi suurempi lyhyellä plasmapuhdistuksella. Yhden minuutin puhdistuksella hiilen määrä on jopa kaksinkertainen, mutta verrattuna täysin käsittelemättömään näytteeseen, on myös yhden minuutin plasmapuhdistuksella suuri merkitys hiilipitoisuuden osalta.

Fluoripitoisuudet ovat puolestaan lyhyen plasmapuhdistuksen jälkeen suuremmat kuin pidemmän plasmapuhdistuksen jälkeen. Käsittelemättömissä näytteissä fluoria ei ole ollenkaan. Ilmaplasmalla erot fluoripitoisuuksissa ovat huomattavat.

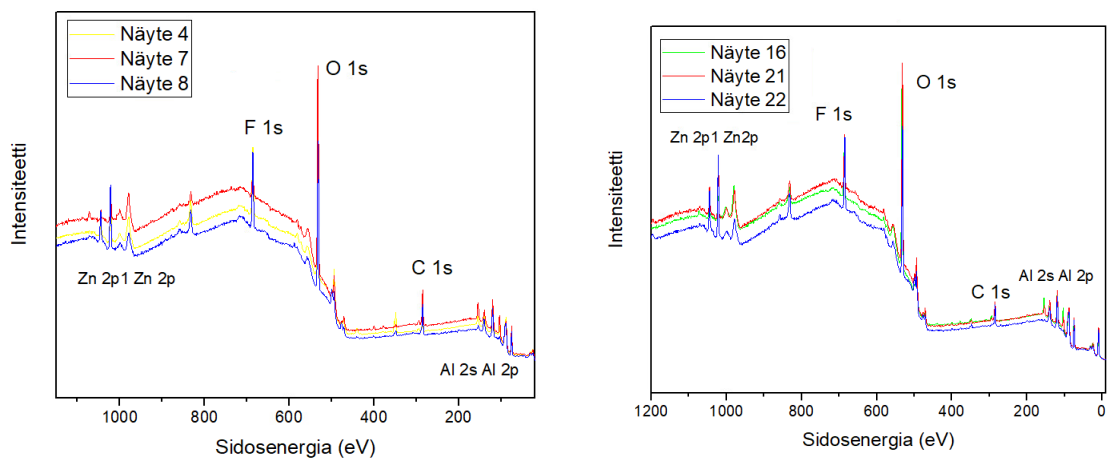


Kuva 15. Näytteiden 29 ja 34 sekä 35 ja 39 Survey-spektrit.

Ajan vaikutusta tutkittiin piinäytteille samalla tavalla kuin peltinäytteiden kohdalla. Havaittavissa on jälleen, että fluoripitoisuus on suurempi lyhyen plasmapuhdistuksen jälkeen. Piinäytteen piipitoisuus pinnalla on suurempi lyhyen käsittelyn jälkeen kuin pitkän.

Hiilipitoisuus puolestaan on pienempi lyhyen käsittelyn jälkeen. Ilmaplasmalla erot ovat pienet, mutta argonplasmalla ero on 8 prosenttiyksikköä. Piinäytteissä alkuperäinen hiilipitoisuus oli 22%, joten molemmat ohjelmat ovat tehokkaasti laskeneet näytteen pinnan hiilipitoisuuksia, mutta pitkällä ohjelmalla hiilipitoisuus on lähtenyt jälleen kasvamaan. Erot saattavat johtua huolimattomasta käsittelystä, joten useampi vertailtava näyte vahvistaisi havaintoja entisestään.

Plasmapuhdistuksen keston lisäksi havaittiin kuinka plasmapuhdistuksen ja XPS-analyysin välinen aika vaikuttaa näytteen pintaan. Ilmassa esiintyy typpeä, happea, adventiivistä hiiltä sekä pieniä määriä muita alkuaineita. Kun plasmapuhdistettujen näytteiden annetaan seistä huoneilmassa useita päiviä puhdistuksen jälkeen, saattaa osa ilman hiiliepäpuhtauksista kontaminoida pintaa uudelleen ja happi muodostaa piin kanssa piidioksidikerroksen. Asiaa kuitenkin tutkitaan analysoimalla pelti- ja piinäytteet vasta usean päivän kuluttua puhdistuksesta.

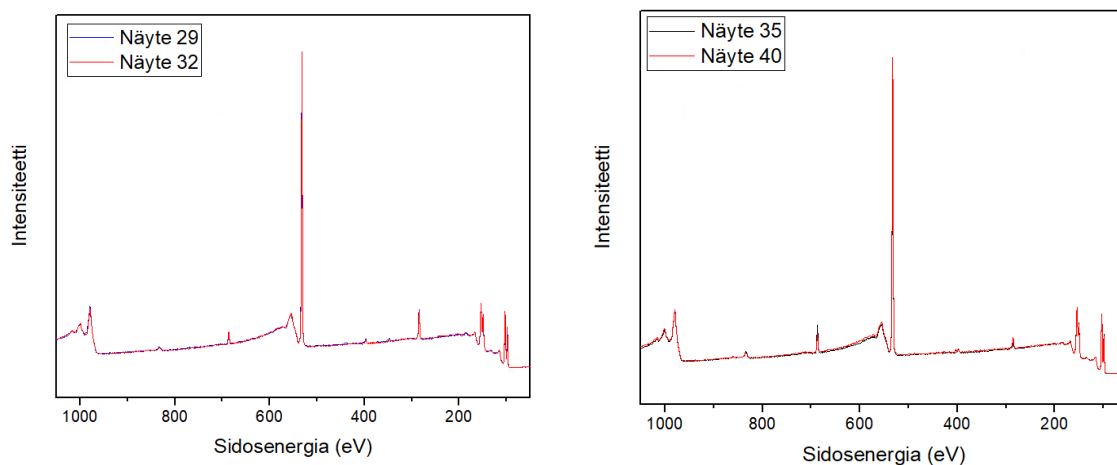


Kuva 16. Näytteiden 4, 7 ja 8 sekä 16, 21 ja 22 Survey-spektrit.

Peltinäytteiden kohdalla voidaan havaita alkuainetaulukoista, että hiilipitoisuus kasvaa, kun näytteen annetaan olla huoneilmassa pitkän ajan plasmapuhdistuksen jälkeen. Toisaalta, hiilipitoisuus on suurempi kahden päivän jälkeen kuin viikon päästä. Heti puhdistuksen jälkeen, pinta on hyvin puhdistettu kontaminaatioista, jolloin se saattaa olla reaktiivisempi ilman epäpuhtauksien kanssa. Ajan myötä näytteen ympäristön ominaisuudet voivat muokata pinnan koostumusta uudelleen, jolloin hiilen prosentuaalinen määrä hieman laskee. Kuitenkin, hiilipitoisuus on huomattavasti suurempi näytteen pinnalla kuin heti puhdistuksen jälkeen, kun puhdistuksesta on mennyt useampi päivä.

Myös fluorin kohdalla on havaittavissa sama ilmiö kuin hiilen kanssa, eli fluorin määrä on suurin kahden päivän jälkeen, jonka jälkeen se taas laskee. Hapen osuus pinnan koostumuksesta taas on pienimmillään kahden päivän kohdalla ja samat suoraan puhdistuksen jälkeen ja viikon kuluttua.

Sama tutkimus tehtiin myös piinäytteille, mutta tässä on vertailtuna vain välittömästi tutkittu näyte, ja kaksi päivää huoneilmassa ollut näyte.



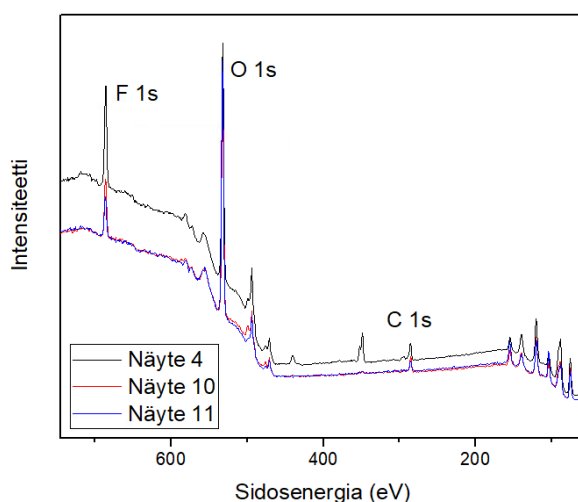
Kuva 17. Näytteiden 29 ja 32 sekä näytteiden 35 ja 40 Survey-spektrit.

Yllä olevista piinäytteiden spektreistä sekä alkuaineanalyysistä voidaan havaita, että kahden päivän odotusjakso plasmapuhdistuksen jälkeen ei juurikaan vaikuta piinäytteiden alkuainepitoisuuksiin. Pii- ja happitoisuudet pysyvät miltein samoina.

Fluoripitoisuus laskee yhdellä prosenttiyksiköllä ilmaplasmalla puhdistetuilla näytteillä ja hiilipitoisuus nousee hieman, mikä on odotettu, sillä ilmassa on hiiltä.

4.3.5 Paikkaherkkyys

Viimeinen puhdistusparametri on paikkaherkkyys. Se on kyseiselle plasmapuhdistajalle ominainen parametri, sillä näytteen sijaintia plasmakammiossa voi vaihdella kvartsilevyn päällä.



Kuva 18. Näytteiden 4, 10 ja 11 Survey-spektri.

Alkuaineanalyysistä huomataan, että näytteiden 10 ja 11 alkuainepitoisuudet ovat samat hiilen, hapen ja fluorin kohdalla. Nämä näytteet olivat plasmakammiossa sijoitettuna yhtä kauas pisteestä, jossa näyte 4 oli, mutta vastakkaisissa suunnissa. Ei ole siis väliä kumpaan suuntaan näytettä siirtää. Kuitenkin, verratessa näytteen 4 tuloksia näytteisiin 10 ja 11, voidaan todeta, että näytteen 4 sijainti plasmakammiossa on optimaalinen (laitevalmistajan ohjeistuksen mukainen sijainti). Näytteessä 4 on huomattavasti vähemmän fluoria ja hiiltä, kuin näytteissä 10 ja 11.

Silmäiltäessä plasmakammion kvartsilevyä voidaan nähdä näytteen 4 sijainnin ympäristössä tummentumia. Voidaan olettaa plasmapuhdistuksen olevan siinä kohtaa voimakkaimmillaan, jolloin se puhdistaa näytteen epäpuhtauksia parhaiten.

4.4 Yhteenveto parametreista

Survey-spektri tulosten avulla tutkittiin plasmapuhdistuksen eri parametreja ja niiden vaikutuksia näytteiden alkuainepitoisuuksiin. Tarkasteltavina parametrina olivat puhdistusmenetelmä, teho, altistustapa, aika sekä sijainti plasmakammiossa. XPS-mittauksilla saatiin selville näytteiden koostumukset ja puhdistustehokkuudet eri olosuhteissa.

Puhdistusmenetelmien vertailussa havaittiin, että etanolipuhdistus on hyvä menetelmä poistaa pinnan hiilivetyjä, minkä takia esimerkiksi näytteen sinkkipitoisuus kasvoi. Ultraäänikäsitteily tarjosi samankaltaisen tuloksen, mutta ajan ja kustannusten kustannuksella. Tahallisesti liattujen näytteiden tulokset osoittivat, että likaantumisen lisäksi epäpuhtauksien määrää, erityisesti natriumia.

Plasmapuhdistuksen teho vaikutti merkittävästi hiili- ja fluoripitoisuuksiin näytteiden pinnalla. Korkea teho poisti epäpuhtauksia paremmin, mutta samalla se saattoi lisätä fluoripitoisuuksia, erityisesti peltinäytteissä. Argonplasmalla hiilipitoisuus väheni piinäytteissä, kun taas ilmaplasma alensi hiilipitoisuuksia tasaisemmin kaikilla materiaaleilla.

Altistustapaa vertailtaessa huomattiin, että suora altistus poistaa epäpuhtauksia tehokkaammin. Suora altistus saattaa kuitenkin lisätä näytteen vaurioitumisriskiä. Piinäytteissä suora altistus johti korkeampiin piipitoisuuksiin pinnalla viitaten parempaan plasmapuhdistukseen. Peltinäytteillä fluoripitoisuudet hieman heittelivät ja suuria eroja ei havaittu.

Puhdistuksen kesto osoitti suoraan sen, että lyhyt plasmapuhdistus ei poista epäpuhtauksia yhtä hyvin kuin pitkä plasmapuhdistus. Myös käsittelyn jälkeinen säilytys huoneilmassa lisäsi hiilen ja hapen määrää pinnalla, mikä osoittaa ilman epäpuhtauksien vaikutuksen ajan myötä. Näytteiden käyttö mahdollisimman nopeasti plasmapuhdistuksen jälkeen on suositeltavaa.

Myös näytteiden sijainnilla plasmakammiossa on merkitystä. Laittevalmistajan

ohjeistamassa kohdassa puhdistettujen näytteiden fluori- ja hiilipitoisuus oli pienempi verrattuna kvartsilevyn reuna-alueella olleisiin näytteisiin. Käyttäessä kyseistä plasmapuhdistajaa on suositeltavaa pitää näytteet ohjeiden ohjeistamassa paikassa.

Survey-spektrien tutkimuksen perusteella, plasmapuhdistusparametrien optimointi on huomioitava laadukkaan puhdistuksen saavuttamiseksi. Yhdistämällä korkean tehon, suoran altistuksen, pidemmän ajan sekä etanolipuhdistuksen, saavutetaan optimaalinen plasmapuhdistus.

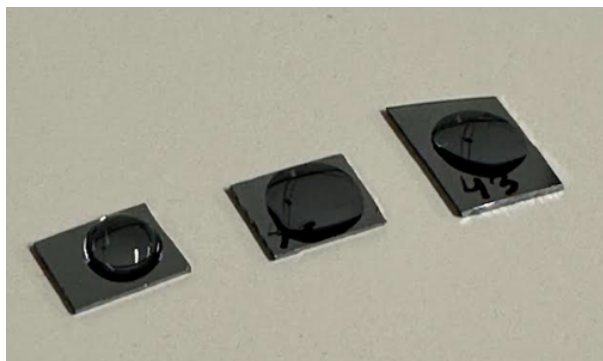
4.5 Näytteen hydrofilisyys

Plasmapuhdistusparametrien ohella tutkittiin myös tukeeko käytännön plasmapuhdistus teoriaa sitä, että näyte hydrofilisoituu puhdistuksen aikana.



Kuva 19. Peltinäytteiden pisaratestit.

Peltinäytteiden pisaratestistä voidaan selkeästi nähdä, kuinka merkitsemättömän näytteen pinnalla vesipisara on hyvin pieni verrattuna näytteiden 25 ja 26 pisaroihin. Näytteiden 25 ja 26 välillä ei kuitenkaan ole selkeää eroa vaikka toinen on puhdistettu Argon Sputter ohjelmalla ja toinen Argon Gentle ohjelmalla. Näytteet 25 ja 26 ovat kuitenkin selkeästi hydrofilisempiä kuin merkitsemätön näyte. Vesipisaratesti toistettiin myös piinäytteillä. Piinäytteillä havaitaan sama ilmiö, kuin peltinäytteillä. Piinäytteillä kuitenkin on havaittavissa häviävän pieni ero puhdistettujen näytteen pisaroiden kokojen välillä.



Kuva 20. Piinäytteen pisaratestit osoittavat näytteen hydrofilisoitumisen plasmapuhdistuksen aikana. Kuvasta on havaittavissa myös pieni kokoero näytteen 42 ja 43 pisaroiden välillä viitaten siihen, että korkeampi teho tekisi näytteestä hieman hydrofilisemmän.

5 Spektreistä saadut tulokset

Survey-spektri analyysi osoittivat sen, että plasmapuhdistuksessa parametrien optimointi on tärkeä tekijä, kun halutaan maksimoida plasmapuhdistuksen hyödyt. Seuraavaksi tarkastellaan tarkemmin kuinka plasmapuhdistus vaikuttaa näytteen pintakemiaan. Survey-spektri lisäksi, XPS-laitteella tehtiin korkearesoluutioiset spektrit (HR-spektrit) piikkien kohdalta. HR-spektrit kertovat esimerkiksi minkälaisia kemiallisia sidoksia alkuaineiden välillä on. Tässä kappaleessa keskitytään tarkemmin myös siihen, että mistä näytteistä havaittu fluori voisi olla peräisin ja missä muodossa se esiintyy, sekä minkälaisia sidoksia hiili muodostaa näytteen pinnoilla.

5.1 Fluoripitoisuudet

Hiileen sitoutunut fluori eli kovalenttinen CF-sidos on kemiallisesti inertti ja luonteeltaan hydrofoobinen. [29]. Fluori sijoittuu jaksollisessa järjestelmässä pääryhmään 17 eli se kuuluu halogeeneihin. Atomeina halogeeneilta puuttuu yksi elektroni uloimmasta elektronikuorestaan, jonka takia sillä ei atomimuodossa ole oktettia. Yhden elektronin puuttuminen tekee fluorista hyvin reaktiivisen alkuaineen ja sitä ei

yleensä esiinny luonnossa alkuaineena, vaan se esiintyy yleensä ionisessa muodossa. [30, 31]

Kuten ollaan Survey-spektreistä havaittu, esiintyy fluoria huomattavasti jokaisessa plasmapuhdistuksen saaneessa näytteessä. Peltinäytteissä fluorin prosentuaaliset osuudet ovat huomattavasti suuremmat, kuin piinäytteiden fluoripitoisuudet. Fluoria ei esiinny lainkaan puhdistamattomissa näytteissä 1,2 ja 27, jolloin voidaan todeta, että fluori ilmenee itse plasmapuhdistuksen seurauksena.

Fluorin esiintyminen plasmapuhdistetuissa näytteissä on ongelmallista ensisijaisesti siksi, että sitä ei kuuluisi esiintyä näytteissä ollenkaan, koska sitä ei ollut alunperin niissä. Tehtyjen tutkimusten mukaan fluoria esiintyy kaikissa plasmapuhdistetuissa näytteissä. Korkeimmillaan fluoria on jopa 23% (näytteessä 6), joka puhdistettiin epäsuoralla altistustavalla Argon Sputter ohjelmalla.

Systemaattisesti tarkasteltuna, fluori esiintyy enemmän ilmaplasmalla puhdistetuissa piinäytteissä, kun verrataan argonilla puhdistettuihin piinäytteisiin. Fluoripitoisuus liikkuu vaihtelevasti noin 5% kohdalla ilmapuhdistetuilla piinäytteillä, kun taas argonplasmalla puhdistettujen näytteiden fluoripitoisuudet ovat noin 3% luokkaa. Noin kahden prosenttiyksikön ero ei kuitenkaan ole merkittävän suuri.

Mainitsemisen arvoista on myös se, että fluoripitoisuudet ovat selkeästi suuremmat, kun puhdistettu näyte on sijoitettuna kammioon laitteen ohjeiden vastaisesti. Koska näytteet 10 ja 11 ovat sijoitettuna yhtä kauas vastakkaisissa suunnissa alkuperäisestä paikasta, voisi suuret fluoripitoisuudet puhua sen puolesta, että fluorin kertyminen näytteisiin olisi riippuvainen paikasta. Tämä voisi tarkoittaa sitä, että fluori olisi peräisin plasmapuhdistajasta. Piinäytteille tehtiin HF-happokäsittely etanolipuhdistuksen sijaan, joka joissakin määrin voisi selittää piinäytteiden fluoripitoisuudet. HF-happokäsittelyn voimassaoloaika on muutama päivä käsittelyn jälkeen ja tutkimukset tehtiin tämän aikaikkunan sisällä. Ongelmaksi muodostuu kuitenkin se, että puhdistamattomassa piinäytteessä numero 27 on fluoria vain alle yhden

prosentin, kun taas muissa piinäytteissä se on 2-8%.

Koska tässä tutkielmassa ei ole käytetty fluoripitoisia kaasuja on oletettava, että fluori on peräisin itse laitteistosta. Laboratoriolaitteissa on usein käytössä esimerkiksi teflonia eli polytetrafluorieteeniä (PTFE). PTFE sisältää fluoria ja se on hydrofobinen, lipofobinen sekä kemiallisesti kestävä materiaali, mikä tekee sen käytöstä ihanteellisen moniin eri sovelluksiin. [32]. Kuitenkin, jos tässä tutkimuksessa käytetyssä plasmapuhdistajan osissa, kuten letkuissa tai tiivisteissä on käytetty teflonia, saattaa XPS:llä havaittu fluori olla peräisin niistä.

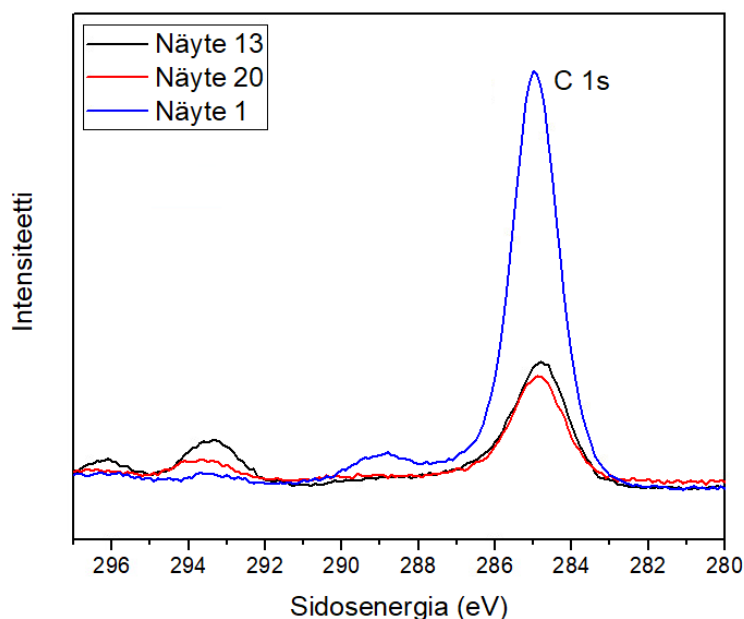
Kuten aiemmin on mainittu ovat CF-sidokset hydrofobisia sidoksia. Jos havaittu fluori olisi sitoutunut hiileen voisi olettaa näytteen muuttuvan hydrofobiseksi. Pisaratetit kuitenkin osoittivat sen, että plasmapuhdistus hydrofilisoi näytteet. Kysymykseksi jää kuitenkin, että olisivatko näytteet entistä enemmän hydrofilisempiä jos fluoria ei esiintyisi ollenkaan näytteissä. Seuraavassa kappaleessa tutkitaan tarkemmin hiilen muodostamia sidoksia tutkituissa näytteissä ja voidaan nähdä, että onko näytteissä kyseisiä CF-sidoksia hiilen kemiallisessa ympäristössä.

5.2 Hiilen kemiallinen ympäristö

Fluoripitoisuuksien lisäksi voidaan korkearesoluutio spektreistä selvittää millaisia kemiallisia sidoksia näytteissä esiintyvä hiili on muodostanut. Hiili on epämetalli, joka kuuluu jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 14. Hiili kykenee muodostamaan fluorin kanssa esimerkiksi hydrofobisia CF_2 - tai CF_3 -sidoksia. CF-sidosten hydrofobisuus on ongelma, jos plasmapuhdistuksen tavoitteena on tehdä näytteestä hydrofilinen ja, koska fluori on reaktiivinen halogeeni voi olettaa, että fluori on muodostanut ainakin jonkin alkuaineen kanssa sidoksia näytteen pinnalla.

Jokaisen näytteen hiilen 1s-piikki on tutkittu korkealla resoluutiolla ja niistä on valittu kolme esiteltäväksi tähän tutkielmaan. Valikoiduiksi tulivat peltinäytteet 1 (referenssi), 13 ja 20, koska niiden spektreissä näkyy parhaiten hiilen muodostamat kemialliset sidokset, ja ne ovat hyvin vertailukelpoisia keskenään, koska näytteet 13 ja 20 on puhdistettu yhden minuutin korkeatehoisen plasmapuhdistuksen avulla argon ja ilmaplasman kanssa.

XPS-spektrissä hiilen 1s-piikin sijainti sidosenergia-akselilla sekä piikin muoto voivat kertoa, minkälaisia kemiallisia sidoksia hiili on tehnyt. Yleisiä hiilen sidoksia ovat esimerkiksi C-C, C-H, C-O, C=O ja C-F. Erilaiset sidokset vaikuttavat hiilen elektronirakenteeseen ja sidosenergiaan. Hiilen eri sidokset muuttavat hiilen sidosenergiaa ja siten sen paikkaa x-akselilla, esimerkiksi yleisesti C=O sidoksien sidosenergiat ovat korkeammat kuin C-C sidosten. Alla olevassa spektrissä on esitelty näytteiden 1, 13 ja 20 hiilen 1s-piikkien spektrit.



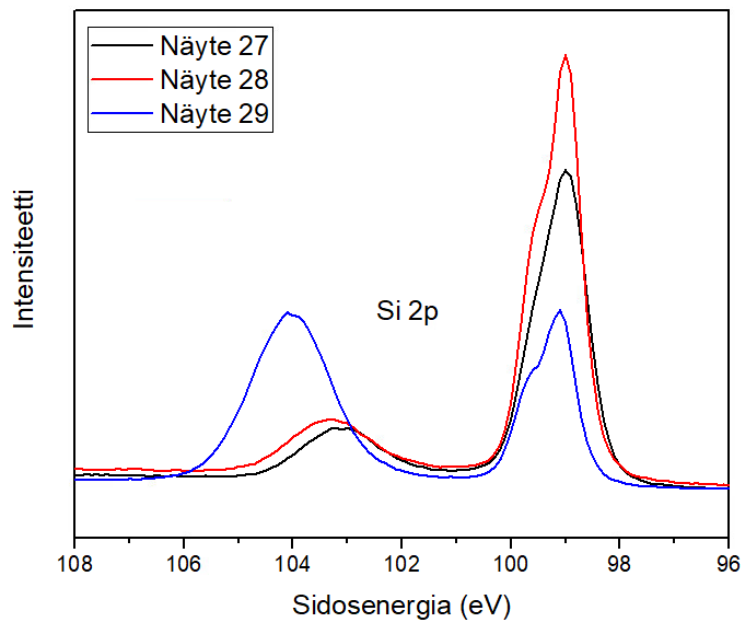
Kuva 21. Hiilen 1s-piikin korkearesoluutioinen vertailuspektri näytteistä 1, 13 ja 20.

Yllä olevasta spektristä nähdään kuinka näytteen 1 hiilen 1s-piikki on selkeästi korkeampi kuin muiden. Tämä johtuu siitä, että sitä ei ole plasmapuhdistettu, jolloin kaikki hiilivetyepäpuhtaudet ovat vielä siinä jäljellä.

CF_2 -sidoksen sidosenergia on noin 292 eV ja CF_3 -sidoksen sidosenergia on puolestaan noin 293 eV. Missään näytteessä ei ole piikkiä 292 eV kohdalla, mutta näytteen 13 kohdalla on pieni piikki 293 eV kohdalla. Näyte 13 on puhdistettu Argon Sputter ohjelmalla yhden minuutin ajan. Tämä voisi viitata siihen, että pieni osa fluorista on muodostanut hiilen kanssa hydrofobisia CF_3 -sidoksia. Täytyy kuitenkin ottaa huomioon myös se, että näytteessä havaittiin <1% verran kaliumia, jonka piikki löytyy myös kohdasta 293 eV. Kaliumin 2p piikki on silpoutunut, ja sen toinen pienempi piikki esiintyy kohdassa 296 eV. Tämä on nähtävissä myös spektristä, joten CF_3 -sidosten sijaan, näytteessä on todennäköisesti kaliumia.

5.2.1 Piin kemiallinen ympäristö

Tarkastellaan erikseen myös piin muodostamia sidoksia. Pii muodostaa hiilen jälkeen enemmän erilaisia sidoksia kuin mikään muu alkuaine, joten tarkastellaan HR-spektrin avulla mitä sidoksia pii on muodostanut piinäytteissä. [27]



Kuva 22. Piin 2p-piikin korkearesoluutioinen vertailuspektri näytteistä 27, 28 ja 29.

Yllä olevassa spektrissä on vertailuna puhdistamaton näyte 27, Argon Gentle-

ohjelmalla puhdistettu näyte 28 ja Argon Sputter-ohjelmalla puhdistettu näyte 29. Spektristä voidaan havaita selkeästi kaksi piikkiä ja piikin sidosenergia paljastaa sen minkälaisessa muodossa pii on näytteessä.

1. Korkeampi 2p dubletti sijaitsee noin 99 eV kohdalla mikä vastaa tyypillisesti alkuaineellista piitä. Tämä tarkoittaa, että piiatomit ovat sitoutuneet toisiinsa. [19]
2. Toinen pienempi, vasemmalla puolella oleva piikki sijaitsee noin 103-104 eV kohdalla riippuen näytteestä. Tämä piikki viittaa yleisesti hapettuneeseen piihin, kuten piidioksidiin (SiO_2) [19]

Näytteen 29 korkeammalla sidosenergialla havaittava piikki on selkeästi näytteiden 27 ja 28 vastaavia piikkejä suurempi, mikä viittaa, että suurempi osa piistä tässä näytteessä on sidoutunut happeen kuin muissa näytteissä. Tämä viittaisi siihen, että korkeatehoisempi plasmapuhdistus on saanut piin hapettumaan enemmän kuin matalatehoinen plasmapuhdistus.

6 Loppupäätelmät

Tässä tutkielmassa perehdyttiin plasmapuhdistuksen vaikutuksiin eri materiaaleihin kuten galvanisoituun peltilevyyn ja kiteiseen piihin. Tavoitteena oli selvittää, miten vaihtelevat plasmapuhdistusparametrit vaikuttavat tutkittavien näytteiden puhtauteen ja niiden pintojen kemiallisiin koostumuksiin. Plasmapuhdistus suoritettiin PIE SCIENTIFICin Tergeo Em Plasma Cleanerilla, jossa käytettiin argon- ja ilmaplasmaa sekä säädeltiin altistustapaa, aikaa ja tehoa. Analyysimenetelmänä käytettiin fotoelektronispektroskopiaa, jolla selvitettiin pintojen alkuainekoostumukset.

Alkuainekoostumuksista saatiin selville, että plasmapuhdistusparametreillä on suuri vaikutus näytteiden puhtauteen. Suora altistustapa poisti epäpuhtauksia näytteen pinnalta tehokkaammin kuin epäsuora altistus, mutta samalla se saattoi lisätä

pinnan fluoripitoisuuksia. Fluoripitoisuuksien vaihtelu näytteiden välillä johti siihen, että sen alkuperästä jouduttiin keskustelmaan syvällisemmin. Tulosten perustella on mahdollista, että ainakin osa fluorin lähteestä oli itse laitteiston komponenteista, sillä fluoria sisältävä tefloni on yleisesti käytetty aine laboratoriolaitteistoissa sen hyvien ominaisuuksien ansiosta.

Tehon vaikutukset näkyivät eri näytteissä eri tavoin. Korkeampi teho lisäsi yleisesti puhdistustehoa, mutta myös joissakin tapauksissa fluoripitoisuuksia. Plasmapuhdistuksen ajalla oli myös merkitystä. Nimittäin lyhyempi käsittely ei poistanut epäpuhtauksia yhtä tehokkaasti kuin pidempi käsittely. Lyhyempi puhdistus kuitenkin poisti epäpuhtauksia, jolloin lyhyt aika riittää riippuen näytteen käyttötarkoituksesta. Lisäksi plasmapuhdistuksen jälkeinen säilytys huoneilmassa lisäsi näytteiden pinnan hiili- ja happipitoisuuksia, mikä osoittaa selkeästi, että ilman epäpuhtaudet vaikuttavat tuloksiin ajan myötä.

Paikkaherkkyystestit osoittivat, että plasmakammion eri osissa puhdistuksen tehokkuus vaihtelee. Laitteen ohjeistuksen mukaisesti asetellut näytteet puhdistuivat hyvin, kun taas muualla kammiossa puhdistus ei ollut yhtä tehokasta.

Plasmapuhdistuksen tulisi tehdä näytteistä hydrofiilisempiä ja plasmapuhdistuksen vaikutusta tähän tutkittiin pisaratesteillä. Tulokset vahvistivat teorian siitä, että plasmapuhdistus teki näytteistä hydrofiilisempiä, mutta ero puhdistustehojen välillä oli pieni.

Jatkotutkimuksia varten ehdottaisin tämän tutkielman perusteella muutamia eri seikkoja. Ensimmäinen on toistokokeet. Tämän tutkimuksen yksi rajoitus oli se, että kutakin plasmapuhdistusparametria testattiin vain yhdelle näytteelle. Useampi toisto parantaisi tulosten luotettavuutta ja mahdollistaisi keskiarvoistettujen tulosten käytön.

Toinen ehdotus olisi vesiplasman käyttö. Tässä työssä ei hyödynnetty vesiplasmaa ollenkaan, vaikka käytetyllä plasmapuhdistajalla se olisi ollut mahdollista. Ve-

siplasma voisi tarjota uudenlaisen tavan muokata pintojen hydrofilisyyttä, koska vedessä on runsaasti vetyä ja happea, joiden avulla voisi muodostua paljon hydrofilisiä funktionaalisia ryhmiä.

Yleisesti jatkotutkimusehdotukset liittyvät tutkimuksen ja data määrän laajentamiseen. Tulevaisuudessa voisi myös olla hyödyllistä testata muita materiaaleja kuten polymeerejä tai erilaisia metalliseoksia. Koska fluoripitoisuuden alkuperä jäi keskustelun ja pohdinnan varaan, vaatisi se jatkotutkimuksia.

Tämä tutkimus on osoittanut sen, että plasmapuhdistuksen parametrien optimointi on tärkeää halutun lopputuloksen saavuttamiseksi. Sopivilla parametreilla voidaan parantaa näytteiden puhtautta ja muokata niiden pinnan ominaisuuksia. Tämä tekee plasmapuhdistuksesta hyödyllisen menetelmän monissa teollisissa sovelluksissa.

7 Liite A: Näytenumerointi

Näyte	Puhdistus	Näyte	Puhdistus
1	Puhdistamaton	2	Etanolipuhdistettu
3	Argon Gentle	4	Argon Sputter
5	Argon Gentle (R)	6	Argon Sputter (R)
7	Argon Sputter + 7 pv	8	Argon Sputter + 2 pv
9	Argon Sputter liattu	10	Argon Sputter paikalla B
11	Argon Sputter paikalla C	12	Argon Sputter + ultraääni
13	Argon Sputter 1 min	14	Argon Sputter (pisara)
15	Argon Gentle (pisara)	16	Ilma, korkea energia
17	Ilma, alhainen energia	18	Ilma, korkea energia (R)
19	Ilma, alhainen energia (R)	20	Ilma, korkea energia 1 min
21	Ilma, korkea energia + 7 pv	22	Ilma, korkea energia + 2pv
23	Ilma, korkea energia, liattu	24	Ilma, korkea energia +ultraääni
25	Ilma, korkea energia, pisara	26	Ilma, alhainen energia, pisara
27	Puhdistamaton	28	Argon Gentle
29	Argon Sputter	30	Argon Gentle (R)
31	Argon Sputter (R)	32	Argon Sputter + 2 pv
33	Argon Sputter liattu	34	Argon Sputter 1min
35	Ilma, korkea energia	36	Ilma, alhainen energia
37	Ilma, korkea energia (R)	38	Ilma, alhainen energia (R)
39	Ilma, korkea energia, 1 min	40	Ilma, korkea energia + 2 pv
41	Ilma, korkea energia, liattu	42	Ilma, korkea energia, pisara
43	Ilma, alhainen energia, pisara		

Viitteet

- [1] Introduction to plasma physics. *The University of Texas at Austin: sn*, page 242, 2008.
- [2] Dinesh P.R. Thanu, Endu Sekhar Srinadhu, Mingrui Zhao, Nikhil V. Dole, and Manish Keswani. Chapter 8 - fundamentals and applications of plasma cleaning. In Rajiv Kohli and K.L. Mittal, editors, *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*, pages 289–353. Elsevier, 2019.
- [3] Francis F Chen. *Introduction to plasma physics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] Boris M Smirnov. *Physics of ionized gases*. John Wiley & Sons, 2008.
- [5] Plasma Universe. Debye length, 2025. Accessed: 2025-02-19.
- [6] G Bonizzoni and E Vassallo. Plasma physics and technology; industrial applications. *Vacuum*, 64(3):327–336, 2002. The Fourth Iberian Vacuum Meeting.
- [7] Julia Moszczyńska, Katarzyna Roszek, and Marek Wiśniewski. Non-thermal plasma application in medicine—focus on reactive species involvement. *International journal of molecular sciences*, 24(16):12667–, 2023.
- [8] Shabir Ahmad Mir, Manzoor Ahmad Shah, and Mohammad Maqbool Mir. Understanding the role of plasma technology in food industry. *Food and bioprocess technology*, 9(5):734–750, 2016.
- [9] John C Vickerman and Ian S Gilmore. *Surface analysis: the principal techniques*. John Wiley & Sons, 2011.

- [10] David B Graves and Pascal Brault. Molecular dynamics for low temperature plasma–surface interaction studies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(19):194011, 2009.
- [11] MM Abdelrahman. Study of plasma and ion beam sputtering processes. *Journal of Physical Science and Application*, 5(2):128–142, 2015.
- [12] Satoshi Hamaguchi. Plasma-surface interactions in material processing. *Journal of physics. Conference series*, 257(1):012007–, 2010.
- [13] Julia Moszczyńska, Katarzyna Roszek, and Marek Wiśniewski. Non-thermal plasma application in medicine—focus on reactive species involvement. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(16):12667, 2023.
- [14] Plasmatreat GmbH. Cleaning with plasma, 2025. Accessed: 20-Feb-2025.
- [15] K. Liu, J. Lei, Z. Zheng, Z. Zhu, and S. Liu. The hydrophilicity improvement of polytetrafluoroethylene by ar plasma jet: The relationship of hydrophilicity, ambient humidity and plasma parameters. *Applied surface science*, 458:183–190, 2018.
- [16] Biolin Scientific. What is contact angle? Accessed: 3 September 2025.
- [17] PIE Scientific. *Tergeo Plasma Cleaner: Quick Start Guide & Installation Guide*, 2025.
- [18] Tergeo. *Tergeo Plasma Cleaners Quick Start Guide & Installation Guide*, n.d.
- [19] Jill Chastain and Roger C King Jr. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation*, 40:221, 1992.
- [20] C. R. Brundle and A. D. Baker. *Electron spectroscopy : theory, techniques and applications. 1*. Academic Press, London, 1977.

- [21] Thermo Fisher Scientific. X-ray photoelectron spectroscopy (xps) technology, 2025. Accessed: 2025-02-10.
- [22] S. Tanuma. Summary of iso/tc 201 standard: Xx iso 18118: 2004 - surface chemical analysis - auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy - guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials. *Surface and interface analysis*, 38(3):178–180, 2006.
- [23] Wolfgang Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*. Springer, 1st edition, 2005.
- [24] Dominik Kröner, Christopher Ehlert, Peter Saalfrank, and Andreas Holländer. Ab initio calculations for xps chemical shifts of poly(vinyl-trifluoroacetate) using trimer models. *Surface Science*, 605(15):1516–1524, 2011.
- [25] Thermo Fisher Scientific. XPS surface analysis system from Thermo Fisher Scientific, 2025. Accessed: 3 September 2025.
- [26] David Lindström and Inger Odnevall Wallinder. Long-term use of galvanized steel in external applications. aspects of patina formation, zinc runoff, barrier properties of surface treatments, and coatings and environmental fate. *Environmental monitoring and assessment*, 173(1-4):139–153, 2011.
- [27] Thermo Fisher Scientific. Silicon (Si) - Product Information, 2025. Accessed: 25 February 2025.
- [28] Karen A. Reinhardt and Werner. Kern. *Handbook of silicon wafer cleaning technology*. Materials science process technology series. William Andrew, Cambridge, MA, third edition. edition, 2018 - 2018.
- [29] Peiwei Gong, Jinqing Wang, Kaiming Hou, Zhigang Yang, Zhaofeng Wang, Zhe Liu, Xiuxun Han, and Shengrong Yang. Small but strong: The influence of

fluorine atoms on formation and performance of graphene quantum dots using a gradient f-sacrifice strategy. *Carbon*, 112:63–71, 2017.

- [30] Eric R. Scerri. *The periodic table : its story and its significance*. Oxford University Press, Oxford ;, 1st ed. edition, 2007.
- [31] Thermo Fisher Scientific. Fluorine - periodic table of elements, 2025. Accessed: 2025-01-29.
- [32] Misa Nishino, Yuki Okazaki, Yosuke Seto, Tsuyoshi Uehara, Katsuyoshi Endo, Kazuya Yamamura, and Yuji Ohkubo. Adhesive-free adhesion between plasma-treated glass-cloth-containing polytetrafluoroethylene (gc-ptfe) and stainless steel: Comparison between gc-ptfe and pure ptfe. *Polymers*, 14(3):394–, 2022.