

Puolijohteen pintojen puhdistus laserilla

Kandidaatin tutkinto
Turun yliopisto
Fysiikka
2024
Taneli Kukonlehto
Tarkastaja:
FT Pekka Laukkanen

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Kukonlehto, Taneli Puolijohteen pintojen puhdistus laserilla

LuK-tutkielma, 12s

Fysiikka

Tammikuu 2025

Tutkielmassa tarkastellaan puolijohteen pintojen puhdistusta ja syvennyttään niiden puhdistukseen laservalon avulla. Ensin luodaan yleiskatsaus pintojen puhdistuksesta. Laserpuhdistuksen eri alalajit esitellään ja avataan niiden vahvuuksia ja heikkouksia. Sen jälkeen tarkastellaan laserpuhdistuksen mekanismeja. Menetelmää verrataan myös yleisempiin pintojen puhdistustapoihin. Tutkielmassa myös esitellään, millainen puhtaan puolijohteen pinnan pitäisi olla.

Asiasanat: puolijohde, pintojen puhdistus, kemiallinen etsaus, laservalotus

Sisällys

| | |
|---|-----------|
| Johdanto | 1 |
| 1 Nykyisiä menetelmiä pintojen puhdistukseen | 2 |
| 1.1 Kemiallinen etsaus | 2 |
| 1.2 Kaasukäsittelyt | 2 |
| 2 Laserpuhdistus | 3 |
| 2.1 Laserpuhdistus yleisesti | 3 |
| 2.2 Pinnan epäpuhtauksien poistaminen | 3 |
| 2.3 Oksidien puhdistus | 8 |
| 3 Puhdas puolijohdepinta | 10 |
| 4 Yhteenveto | 10 |

Johdanto

Puolijohdemateriaalien pintojen puhdistaminen (esim. pintaoksidien ja kontaminaation poistaminen) on yksi välttämättömistä vaiheista teollisuustuotannossa ja se on tärkeässä roolissa tuotelaadun, kuten energiatehokkuuden ja käyttöiän, kehittämisessä [1]. Puolijohdekiteiden pintojen ominaisuuksien vaikutus kasvaa, kun komponenttien koko pienenee [2]. Tuotteen suorituskykyä, hyötysuhdetta ja luotettavuutta heikentää epäpuhtauksien ja kidevirheiden läsnäolo kalvolla tai substraatin pinnalla, jotka aiheuttavat esimerkiksi sähköisiä ja optisia häviöitä laitteessa [3]. Yleisimpiä pintojen puhdistusmetodeja ovat mekaaninen puhdistus, kemiallinen puhdistus ja ultraäänipuhdistus. Nykyaikaisen puolijohdeteollisuuden ja erityisesti edistyneiden laitteiden, kuten transistoreiden, valmistustoimialan nopea kehitys on kasvavasti vaatinut yhä enemmän pintojen ominaisuuksilta. Tästä johtuen yleiset pintojen puhdistuskeinot ovat vähitellen tulleet kykenemättömiksi saavuttamaan nykyisen teollisuuden vaatimia tuloksia jopa atomimittakaavan tasolla. [2]

Yleisiin puhdistusmetodeihin verrattuna laserpuhdistuksella on monia etuja. Näitä ovat esimerkiksi laserpuhdistuksen korkea tarkkuus, ohjattavuus ja tehokkuus, ympäristöystävällisyys sekä laserpuhdistuksen mahdollisuudet käyttää monessa erilaisessa sovelluksessa. Lisäksi se tuottaa pienempää vahinkoa puhdistettaville pinnoille verrattuna muihin puhdistustapoihin. [2] Laserpuhdistukseen verrattuna mekaaninen puhdistus on tehoton kaarevilla tai monimutkaisilla pinnoilla. Lisäksi se vaikuttaa seuraaviin pinnan ominaisuuksiin negatiivisesti: pinnankarheus, mikrokovuus ja jäännösjännitys. Mekaaninen puhdistus tuottaa myös erittäin kovaa ääntä ja pölysaastetta. [4] Kemiallinen puhdistus on puolestaan helppoa ja halpaa, mutta se kuluttaa substraatin pintaa ja kemialliset aineet saastuttavat ympäristöä. Ne ovat myös usein vaarallisia työntekijöille. [1] Ultraäänipuhdistuksessa on taas ongelmana se, että sillä ei voi puhdistaa kunnolla alle mikrometrin kokoisia partikkeleita pinnoilta [2].

1 Nykyisiä menetelmiä pintojen puhdistukseen

1.1 Kemiallinen etsaus

Ensimmäinen paljaille ja oksidoiduille puolijohdekierroille systemaattisesti kehitetty kemiallinen etsaus oli kaksiosainen puhdistusmetodi, jossa piikiteen pintaa hapetettiin ja syövytettiin vuorotellen. Tämä prosessi kehitettiin RCA:lla (Radio Corporation of America) ja se otettiin teolliseen käyttöön vuonna 1965, jonka jälkeen se julkaistiin vuonna 1970. Lisäksi RCA-menetelmää on muokattu ja kehitetty sen jälkeen vuosikymmenien aikana. Ensimmäisessä vaiheessa kiekot altistetaan kuumalle sekoitukselle, joka koostuu vesilaimennetusta vetyperoksidista ja ammoniumhydroksidista. Toisessa vaiheessa huuhdeltu kiekko altistetaan kuumalle sekoitukselle, joka koostuu vesilaimennetusta vetyperoksidista ja suolahaposta. Tällä prosessilla saadaan poistettua orgaaninen pintakerros, ryhmien IB- ja IIB-metallit ja monet muut metallit, kuten kulta, hopea, kupari, kadmium, sinkki, kobaltti ja kromium, liukenevat ja poistuvat kompleksoituaan ammoniumhydroksidin kanssa. Toisessa vaiheessa poistuvat alkali-ionit ja kationit, kuten Al^{+3} , Fe^{+3} ja Mg^{+2} . Toisessa vaiheessa poistuvat myös metallit, jotka jäivät jäljelle ensimmäisestä vaiheesta, kuten kulta. RCA-prosessi voidaan päättää kahdella tavalla. Ensimmäisessä tavassa lopuksi piikiteen pinnasta poistetaan oksidit vetyfluoridihapolla. Toisessa tavassa piikiteen pintaan jätetään niin sanottu kemiallinen SiO_2 -oksidi, joka on erilainen kuin ilmassa muodostunut. [5]

1.2 Kaasukäsittelyt

Atominen vetypuhdistus toimii hehkuttamalla puolijohdepintoja vetyradikaalivirtauksella. Tällä saadaan poistettua pintaoksideoja, hiilivetyjä ja muita epäpuhtauksia kemiallisten reaktioiden avulla. Tärkein etu tässä prosessissa on se, että hehkutuslämpötilat ovat melko alhaiset. Joillain materiaaleilla, kuten InP, ne ovat noin 630-

680K. Toinen kaasukäsittelytapa on vetyplasmapuhdistus, jossa pinnat altistetaan vetykaasuplasmalle, jota tuottaa joko ECR-lähde (electron cyclotron resonance) tai radiotaajuusplasmalähde. Tämä tapa tosin saattaa tuottaa fyysistä ja sähköistä vahinkoa. [6] Plasmapuhdistuksessa hyviä tuloksia saadaan alle minuutin altistuksella. Plasmapuhdistuksessa ehdotetut puhdistusmekanismit ovat kemiallisia reaktioita tai mekaanisen liike-energian siirtoon perustuvia [7].

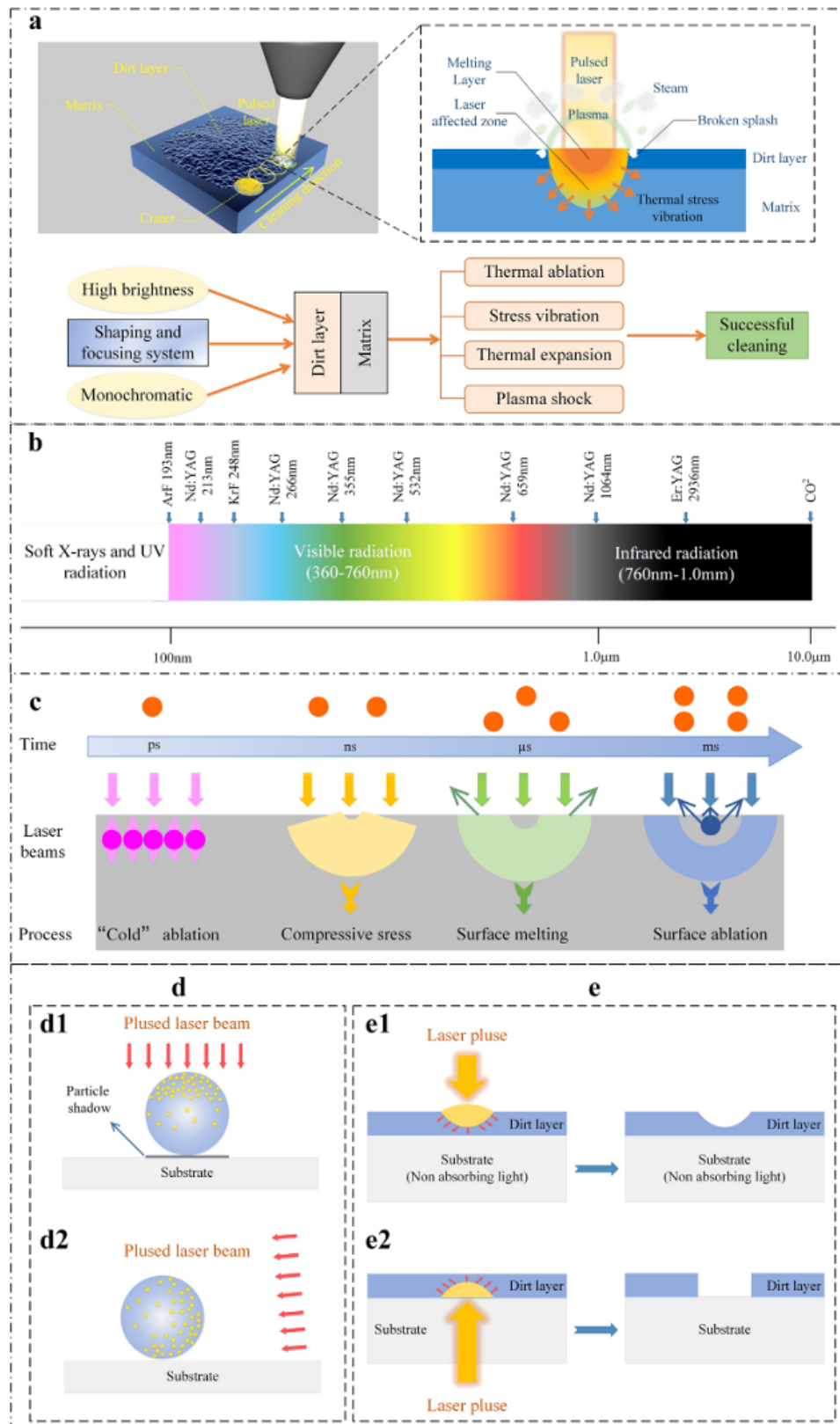
2 Laserpuhdistus

2.1 Laserpuhdistus yleisesti

Laserpuhdistuksessa on kolme eri pääasiallista pulssipuhdistustapaa. Nämä ovat kuivalaserpuhdistus, märkälaserpuhdistus (eng. liquid-assisted laser cleaning) ja laserpaineaaltopuhdistus. Laserpuhdistuksessa on tärkeää valita oikeat parametrit, kuten laserin intensiteetti, laserin kulma, laserin aallonpituus, pulssin kesto ja koko operaation kesto. Kuvassa 1 b-kohdassa on listattu yleisimpiä laserin aallonpituuksia ja c-kohdassa kuvaillaan pulssin keston vaikutusta puhdistukseen. Kuvan 1 d- ja e-kohdassa havainnollistetaan laserin kulman tärkeyttä. [1]

2.2 Pinnan epäpuhtauksien poistaminen

Kuivalaserpuhdistus on laajimmin käytetty muoto laserpuhdistuksesta. Tässä puhdistusmuodossa lasersäde osoitetaan suoraan substraatin pintaa kohden, jotta pinnalta poistuisi epäpuhtauksia, kuten oksideja ja hiilen yhdisteitä. Kuivalaserpuhdistuksessa pulssitettu säde voi johtaa substraatin nopeaan lämpölaajenemiseen, jolloin syntyy nostovoima, joka voittaa van der Waalsin voiman ja poistaa likapartikkeleita alustan pinnalta. [1] Tästä on havainnollistus kuvan 1 a-kohdassa. Kuivalaserpuhdistuksella voidaan puhdistaa tehokkaasti alle mikrometrin kokoisia partikkeleita [8].



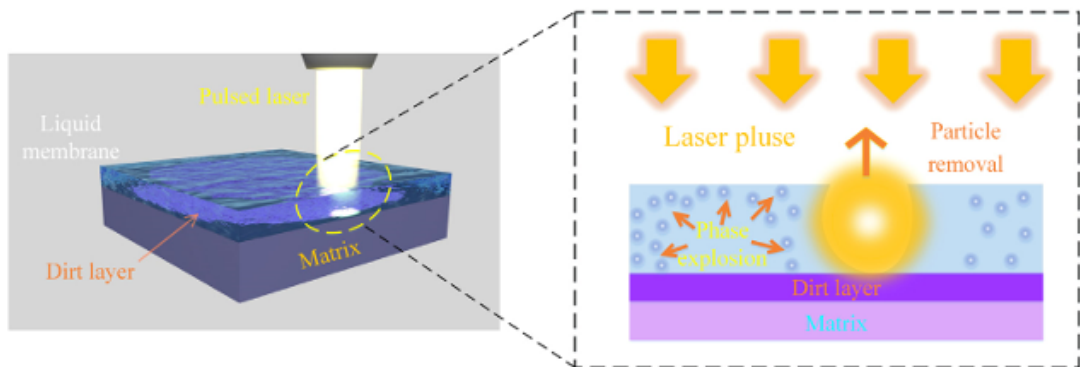
Kuva 1. Kuivalaserpuhdistuksen toimintamekanismia [1]

Kuivalaserpuhdistuksessa tietyt epäpuhtaudet saadaan poistettua toisia paremmin, jolloin puhdistusjälki ei ole niin puhdasta kuin muilla puhdistustavoilla [1]. Esimerkiksi KrF-laserilla kuivapuhdistetun yksikiteisen (eng. single crystal) piikiekon puhdistusonnistumisprosentti oli seuraavanlainen: Au=91%, Cu=71% ja W= 59%. Tähän verrattaessa märkälaserilla puhdistettaessa kiekko saatiin täysin puhtaaksi kyseisistä kontaminaatioista. Sadan prosentin tehokkuus saatiin vain viidellä laserpulsilla kun energiatiheys oli $0,3 \text{ J/cm}^2$. Kontaminaatioihin kohdistuu voima, jonka aiheuttaa räjähtävästi höyrystyvä vesi kiekon pinnalla. Tämän voiman on arvioitu olevan enemmän kuin yhdenkertaluokan suurempi kuin kontaminaation ja kiekon väliset voimat. Tämä siis selittää märkälaserpuhdistuksen tehokkuutta. [9]

Märkäpuhdistuksessa pinnan päälle siis lisätään pieni kerros apunestettä. Tämä apuneste on tavanomaisesti vettä tai isopropanolia. Tämän jälkeen apunesteen lämpötilaa nostetaan nopeasti laserilla. Kun neste kuumennetaan tulistettuun (eng. superheated) tilaan, se on metastabiilissa tilassa. Kaasukuplien nopea kasvu voi tuottaa ohimenevän korkeapainestressiaallon, joka erottaa lian substraatista, kuten kuvasta 2 näkee.

Kolmas laserpuhdistuksen muoto on laserpaineaaltopuhdistus. Tästä on vielä useampia versioita eli märkä-, kaasu-, vedenalais- ja kuivalaserpaineaaltopuhdistus. Aikaisemmissa tavoissa laser on kohdistettu suoraan substraattiin. Jos substraatti on heikko tai sillä on matala sulamispiste, silloin puhdistustulokset eivät ole tyydyttäviä tai puhdistus voi jopa vahingoittaa substraattia. Laserpaineaaltopuhdistus epäsuorana puhdistuskeinona voi välttää nämä vaikeudet luomalla paineaaltoja substraatin pinnalla, kuten kuvan 3 a-kohdassa näytetään.

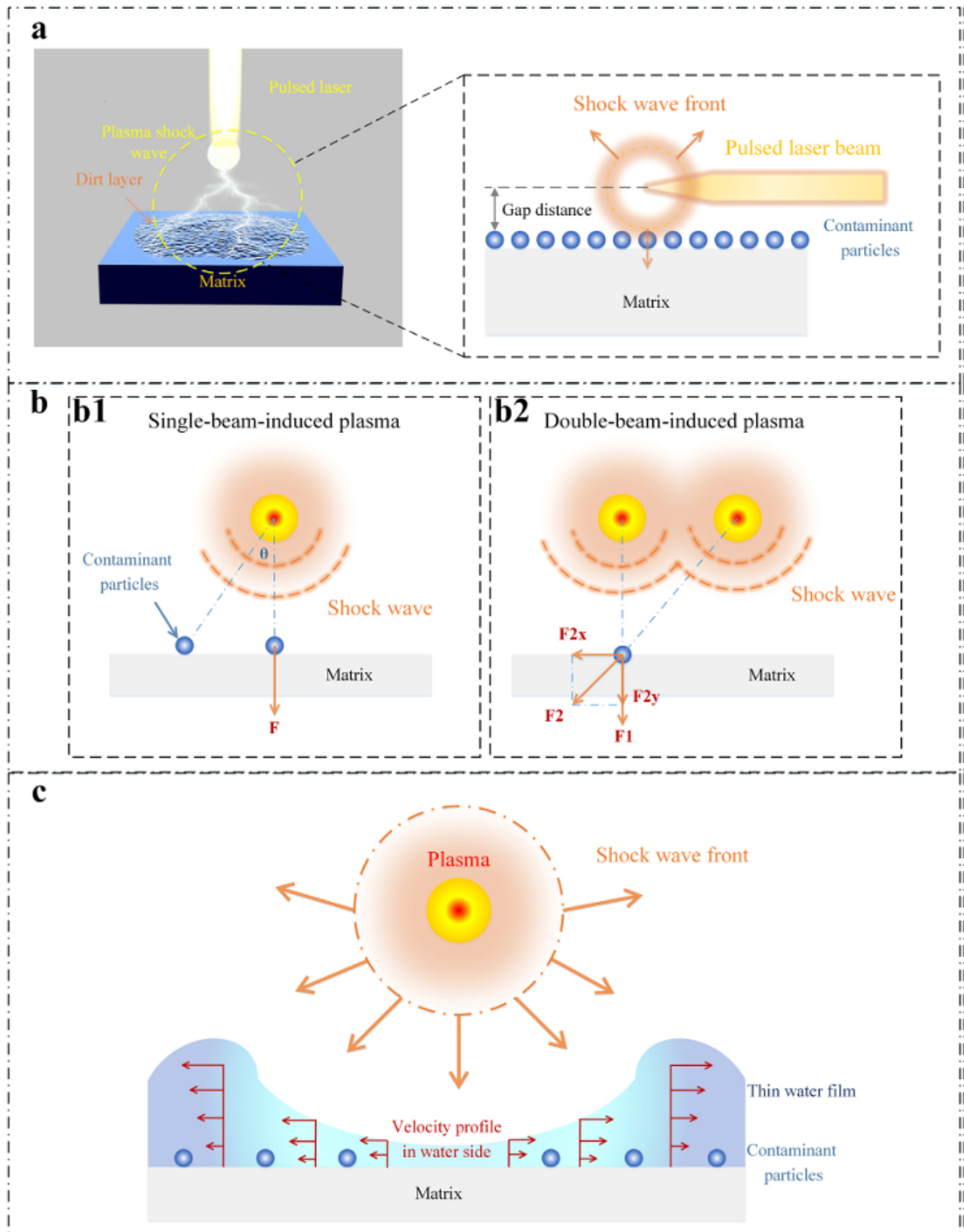
Kuivalaserpaineaaltopuhdistus on kuiva ja kontaktiton ison pinta-alan puhdistuskeino. Tällä keinolla voidaan siis puhdistaa epäpuhtauksia pinnoilta ilman suoraa altistumista lasersäteelle. Lasersäde kohdistetaan tietylle etäisyydelle substraatista, jonka jälkeen kohdistuskohdalla luotu plasma alkaa nopeasti laajenemaan. Plasman



Kuva 2. Märkälaserpuhdistuksen toimintamekanismi [1]

nopea laajeneminen aiheuttaa paineaallon, joka puhdistaa substraatin pintaa ilman lasersäteen suoraa kosketusta. Kuten kuvan 3 b-kohdasta näkee, yksisäteisellä puhdistuksella jää kuollut kulma, mistä tämä menetelmä ei kykene puhdistamaan pintaa. Tämä voidaan korjata esimerkiksi kahden säteen puhdistusmuodolla.

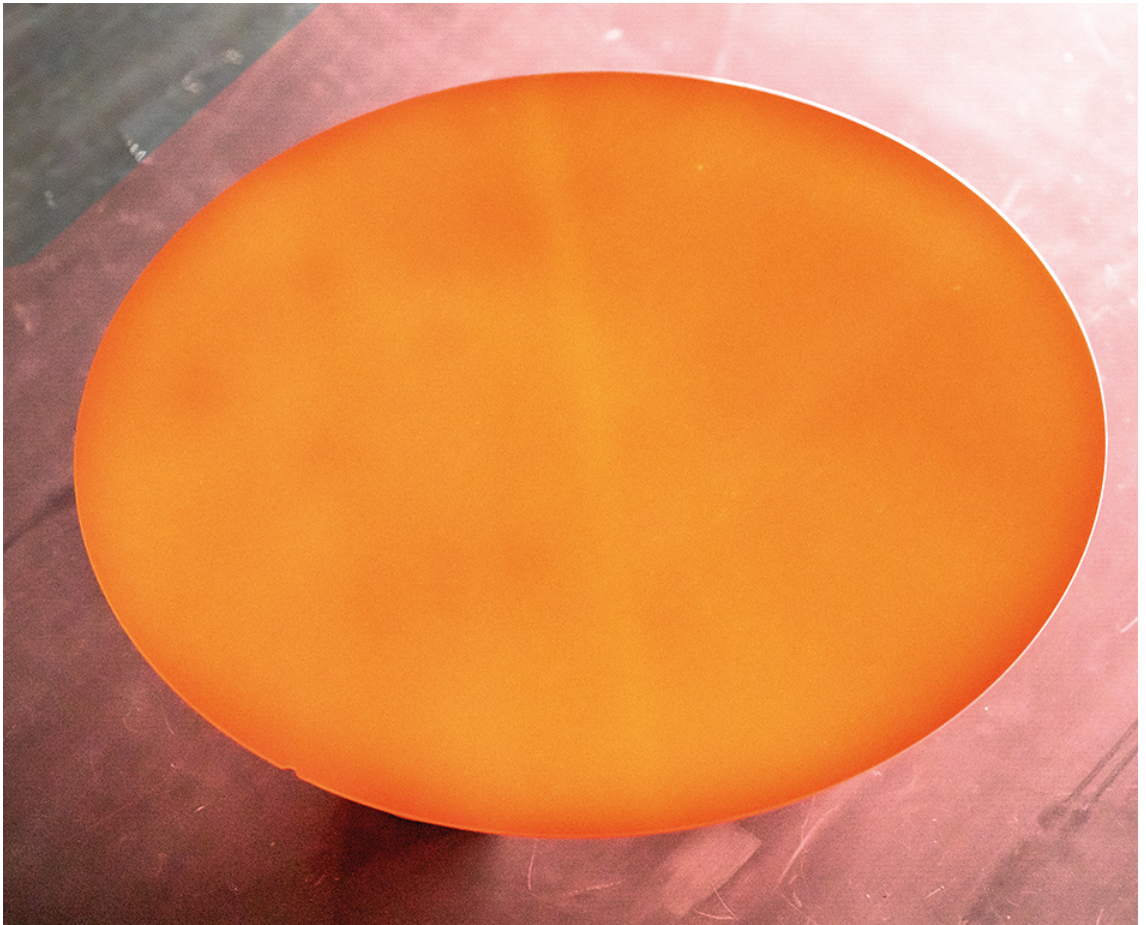
Kuivalaserpaineaaltopuhdistus ei kuitenkaan pysty puhdistamaan pintaa orgaanisista tai märistä materiaaleista. Tätä varten on kehitetty toisenlainen puhdistuskeino eli märkälaserpaineaaltopuhdistus (eng. wet laser shock wave cleaning), josta on toimintaperiaatekuva kuvan 3 c-osassa. Märkälaserpaineaaltopuhdistus tuottaa paineaallon ilmassa plasman syntyessä. Tämän jälkeen käytetään hyödyksi vesikerrosta, joka törmää epäpuhtauksiin puhdistuen pinnan. kaasulaserpaineaaltopuhdistus(eng. steam laser shock wave cleaning) toimii vesikerroksen räjähtävällä höyrystymisellä. Vedenalaislaserpaineaaltopuhdistuksessa (eng. underwater laser shock wave cleaning) luodaan paineaaltoja ja kavitaatiokuplia veden alla. Kun kavitaatiokuplat rikkoutuvat, syntyy nopea vesisuihku, joka puhdistaa pinnan. [1]



Kuva 3. Laserpaineaaltopuhdistuksen mekanismia kuvaava kuva. a) kuivalaserpaineaaltopuhdistuksen mekanismi. b) lisää kuvia kuivalaserpaineaaltopuhdistuksen toimintamekanismista b1) toimintamekanismi yksisäteiselle kuivalaserpaineaaltopuhdistukselle. b2) toimintamekanismi kaksisäteiselle kuivalaserpaineaaltopuhdistukselle. c) toimintamekanismi märkälaserpaineaaltopuhdistukselle.[1]

2.3 Oksidien puhdistus

Oksidien puhdistus pinnoilta laserilla on ollut hitaammin kehittyvä ala. Osa alan kehitystä on hidastanut se, että ei ole tarkkaa tietoa siitä, millä mekanismeilla oksidit poistuvat pinnoilta. Oksidien poisto pinnoilta on kuitenkin mahdollista laserilla. Dong tutki oksidien poistoa 7A04-alumiinisekoituksen pinnalta ja sen mekanismia. Oksidien poistumiselle pinnalta löydettiin kaksi mekanismia. Ablaatiomekanismi on näistä ensimmäinen. Tässä mekaniismissa oksidikerros absorboi laserpulssin energian ja muuttaa sen lämmöksi. Tämä nostaa oksidin lämpötilan yli sen höyrystymisrajan, jolloin oksidi poistuu pinnalta. Kuvassa 4 on kuva 800-asteisesta piikiekosta, joka lämmitettiin, kun tutkittiin järkevintä tapaa lämmittää piikiekoja. Toinen mekanismi on sellainen, missä laser pääsee oksidikerroksen läpi substraatille ja synnyttää oksidipinnan ja substraatin väliin plasmapinnan. Kun laserenergia kasvaa tarpeeksi, se aiheuttaa plasmalaajentumisen ja räjähdysten, joka taas tuottaa plasmapaineaallon, joka aiheuttaa oksidipinnan poistumisen. Laserin parametrit ovat vaikeita määrittää, mutta se on siitä huolimatta välttämätöntä. Vuonna 2003 Magyar ym. onnistui poistamaan paksun (jopa $0,7 \mu\text{m}$ paksun) piidioksidikalvon piikiekkojen pinnoilta. Parhaimmat tulokset saatiin silloin, kun laserpulsseja oli juuri ja juuri tarpeeksi pinnan puhdistukseen. Ylimääräinen energia pulssissa heikentää pinnan laatua ja ei puhdistaa sitä sen paremmin kuin pulssi pienemmällä energialla. Myös pulssien parametreilla oli merkitystä. Usean pulssin säde pystyi poistamaan helpommin oksideja kuin yksi kokoaikainen pulssi. [10] [11] Oksidien poistamiseen vaikuttaa ympäristö tai taustakaasu, jossa laserpuhdistus tehdään, koska useat puolijohdepinnat hapettuvat uudestaan nopeasti happea sisältävässä ympäristössä [12].



Kuva 4. Kuvassa on piikiekkö lämmitetty 800 asteiseksi [13]

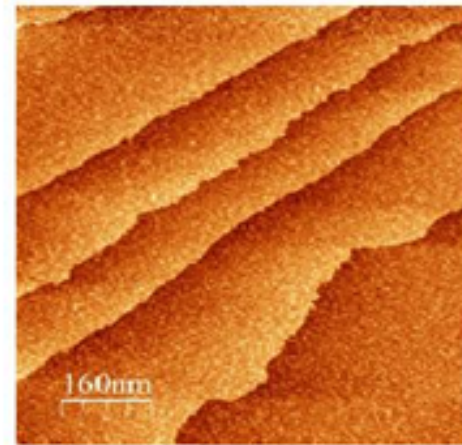
3 Puhdas puolijohdepinta

IBM:llä 1980-luvulla kehitettiin STM (scanning tunneling microscopy), jolla pystyttiin tutkimaan pintojen laatuja ja yhdenmukaisuutta. Isoilla STM-kuvilla pystyttiin löytämään kidevirheitä, jotka ovat muuten vaikeita löytää. STM-kuva puhtaasta puolijohdepinnasta paljastaa pinnan, joka koostuu tasaisista terasseista, jonka näkee kuvasta 5, jossa on STM-kuva puhtaasta Si(100) pinnasta. Puhdistettu puolijohdepinta ei yleensä ole kiteinen. Pinnan atomit ovat satunnaisilla paikoilla epäjärjestyneesti. Sopivissa puhdistusolosuhteissa puolijohde pinta saadaan kiteytymään. Tällöin pinnan atomit muodostavat säännönmukaisen rakenteen, jonka hila on erilainen kuin alla olevassa kiteessä. Pintaan muodostuu niin sanottu rekonstruktio. Kuva 6 havainnollistaa erilaisia rekonstruktioita. [14]

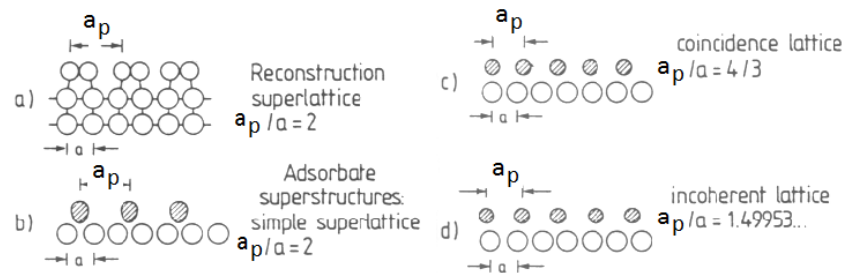
4 Yhteenveto

Yhteenvetona voidaan todeta, että puolijohdepintojen puhdistamisella laserilla on monia etuja. Esimerkiksi puhdistustavan korkea tarkkuus, korkea ohjattavuus, ympäristöystävällisyys sekä vähäinen aiheutettu vahinko muuhun materiaaliin lukeutuvat puhdistustavan etuihin. Mutta näiden etujen saavuttaminen vaatii tiedon siitä, mikä laserpuhdistuskeino on paras vaihtoehto ja millaisia parametrejä tulisi käyttää. Säädettyjä parametrejä on useita, kuten laservalon aallonpituus, teho ja pulssin pituus sekä pinnan ympäristö valotuksen aikana.

Puolijohde pintojen puhdistusta lasereilla on tutkittu paljon, mutta sen yleistä käyttöönottoa saadaan vielä odottaa. Lasereilla on monia etuja muihin yleisiin puhdistustapoihin, mutta sen yleistymistä puolijohde pintojen puhdistuskeinona saattaa hidastaa esimerkiksi laserpuhdistuskoneiden korkea hankintahinta ja suurien yritysten toimintamallien hidaskuuminen. On kuitenkin todennäköistä, että laserpuhdistus tulee yleistymään tulevaisuudessa, koska puhtaan veden ja vaarallisten



Kuva 5. STM-kuva puhtaasta Si(100) pinnasta [14]



Kuva 6. Kuva siitä, miten atomit rekonstruoi puhtaan piipinnan päälle [14]

kemikaalien kulutusta pyritään vähentämään.

Tulevaisuudessa olisi hyvä tutkia, mikä laserpuhdistuksen monista alalajeista olisi paras erilaisiin sovelluksiin. Tällöin näiden käyttöönotto helpottuisi, sillä silloin ei tarvitsisi tehdä itse tutkimusta. Lisäksi oksidien puhdistamista puolijohdepinnoilta olisi hyvä tutkia lisää, sillä toistaiseksi ei ole yhteisymmärrystä siitä, millä mekanismeilla se toimii.

Tutkielmassa käytettiin LaTeX:n syntaksi virheiden korjaamiseen ChatGPT:tä.

Viitteet

- [1] G. Zhu, Z. Xu, Y. Jin, X. Chen, L. Yang, J. Xu, D. Shan, Y. Chen ja B. Guo, *Optics and Lasers in Engineering* **157**, 107130 (2022).
- [2] Z. Zhou, W. Sun, J. Wu, H. Chen, F. Zhang ja S. Wang, *Processes* **11**, 1445 (2023).
- [3] G. Levitin ja D. W. Hess, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2**, 299 (2011).
- [4] J. Deng, G. Zhao, J. Lei, L. Zhong ja Z. Lei, *Materials* **15**, 5469 (2022).
- [5] W. Kern, *Journal of The Electrochemical Society* **137**, 1887 (1990).
- [6] G. Bell, N. Kaijaks, R. Dixon ja C. McConville, *Surface Science* **401**, 125 (1998).
- [7] K. Choi, T.-J. Eom ja C. Lee, *Thin Solid Films* **435**, 227 (2003).
- [8] D. Grojo, A. Cros, P. Delaporte ja M. Sentis, *Applied Surface Science* **253**, 8309 (2007).
- [9] P. Neves, M. Arronte, R. Vilar ja A. Botelho Do Rego, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **74**, 191 (2002).
- [10] H. Dong, Y. Li, S. Lu, W. Zhang ja G. Jin, *Current Optics and Photonics* **7**, 714 (2023).
- [11] J. Magyar, A. Sklyarov, K. Mikaylichenko ja V. Yakovlev, *Applied Surface Science* **207**, 306 (2003).
- [12] P. Laukkanen, M. Punkkinen, M. Kuzmin, K. Kokko, X. Liu, B. Radfar, V. Vähänissi, H. Savin, A. Tukiainen, T. Hakkarainen, J. Viheriälä ja M. Guina, *Reports on Progress in Physics* **87**, 044501 (2024).
- [13] K. M. Markushov, H. O. Neumann ja I. P. C. Toby Strite, *Lasers: a sustainable wafer heating solution*, https://siliconsemiconductor.net/article/119282/Lasers_a_sustainable_wafer_heating_s 2024, haettu 22.01.2025.
- [14] P.Laukkanen, FFYS7029 Semiconductor spectroscopy, 2024, haettu 22.01.2025.