

物体界面的光化学清洁方法

谈 凯 声

(中国科学院电子学研究所, 北京)

摘要 本文介绍了一种应用光化学方法清除粘附在物体界面上的有机化合物的实验;给出了它的工作机理, 实验方法以及俄歇电子能谱分析结果。实验结果表明, 应用紫外光/臭氧不仅能够彻底地清除粘附在物体表面上的碳和碳氢化合物, 同样可能彻底地清除粘附在物体界面上的污染物。

关键词 光化学; 界面; 俄歇电子能谱分析

1. 引言

应用紫外光/臭氧清除粘附在各种材料表面上的碳或碳氢化合物的方法日益受到重视, 已在半导体外延技术^[1]、光阴极工艺^[2]、高精度石英谐振器制造工艺^[3]、密封技术^[4]、集成电路工艺^[5-7]以及薄膜涂敷^[8]工艺等方面得到广泛应用。光化学表面清洁方法不仅比常规的化学溶剂清洁方法和物理清洁方法(如喷砂、氩离子轰击、氧等离子体溅射和真空加热清洁等)操作简便、费用低廉而且有其独特的优点^[9]。

本文介绍一种应用光化学方法清洁物体的界面的实验。俄歇电子能谱分析结果表明, 应用紫外光/臭氧同样可能清除粘附在物体界面上的有机污染物分子。目前, 对这个实验本身所蕴含的意义尚难估量, 但它的应用前景是可以预计的。

2. 工作机理

物体界面的光化学清洁处理方法是从小体表面的光化学清洁处理方法引伸而来的。两者工作机理基本相同, 都是应用紫外光/臭氧对被处理材料的光敏氧化作用达到去除碳和碳氢化合物的目的。两者不同的是, 在进行物体表面清洁处理时, 被处理的表面直接暴露在紫外光和臭氧的气氛中; 而被处理的界面却处于两种不同的材料之间, 不直接接触紫外光和臭氧。因此, 为了有效地进行界面清洁处理, 被处理的界面材料必须满足下列条件:

- (1) 构成界面的材料必须对特定波长的紫外光和臭氧是相对稳定的;
- (2) 构成界面的两种材料之中, 至少有一种材料具有透过特定波长紫外光的能力;
- (3) 构成界面的材料或污染物分子在特定波长紫外光激发下能分解出足够的氧^[9], 以完成对污染物分子的分解物的氧化作用。

图1简要地表达了光化学清洁物体界面的工作机理。 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 分别表示波长为2537 Å和1849 Å的紫外光光子能量。如果构成界面的材料满足条件(2), 即有一定比例

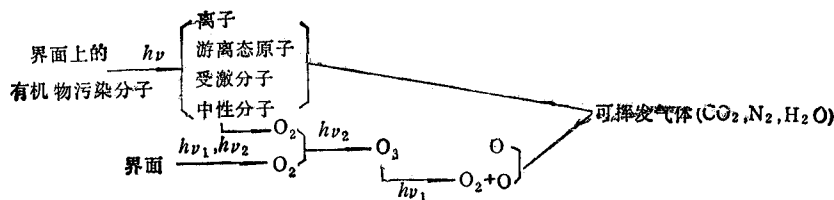


图1 光化学清洁物体界面的工作机理示意图

的紫外光透过构成界面的材料到达界面,那么,处在界面上的污染物分子将在 $h\nu_1$ 能量的光子激励下,分解成离子、游离态原子、受激分子或中性分子。同样根据条件(3),构成界面的材料的含氧晶格在紫外光作用下在界面处释放出氧。这就是所谓的光敏作用。界面材料的含氧晶格释放出来的氧以及污染物分子分解出来的氧在能量为 $h\nu_2$ 的光子的作用下分解为原子氧O和臭氧 O_3 。臭氧在吸收了能量为 $h\nu_1$ 的光子后,又分解出原子氧。在这些原子氧的强烈的氧化作用下,污染物分子的分解物生成 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等可挥发的的气体。这些气体逸出界面后,留下的将是一个清洁的界面。

3. 实验方法

实验样品如图2所示,它是一个由Si片和真空涂敷在Si片上的致密的 Al_2O_3 薄膜(厚度约为 $50\text{ \AA}$)构成的界面。为了实验需要,在Si片与 Al_2O_3 薄膜之间制备一层厚度为数十埃的有机薄膜。这层有机薄膜就是本实验清除的对象。

为了检测光化学方法清除物体界面上的污染物分子的效果,应用同种工艺制备两个样品,其中一个样品放到紫外光/臭氧清洁仪中进行清洁处理。请注意,在处理时应把 Al_2O_3 层朝向光源,因为 Al_2O_3 层较薄,有一定的透紫外光的能力。然后,再把经过处理的与未经处理的样品一起送到俄歇电子能谱分析仪中进行分析。



图2 实验样品结构示意图

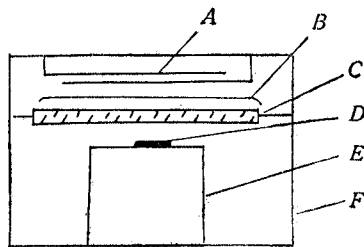


图3 紫外光/臭氧清洁仪结构示意图

A: 臭氧发生器, B: 紫外光反射片, C: 紫外光光源,
D: 样品, E: 样品支架, F: 密封铝盒

紫外光/臭氧清洁仪的结构如图3所示。影响清洁处理速率的各种因素已在文献[6, 7]中作了较为详细的讨论,本文不再赘述。

4. 实验结果

这两个样品的俄歇电子能谱分析结果示于图4和图5。图4是未经处理的样品的俄歇电子能谱分析曲线。在样品剖面的俄歇电子能谱分析曲线上有碳的分布曲线。图5是经过清洁处理的样品的俄歇电子能谱分析曲线。由于紫外光/臭氧的清洁作用,样品表面

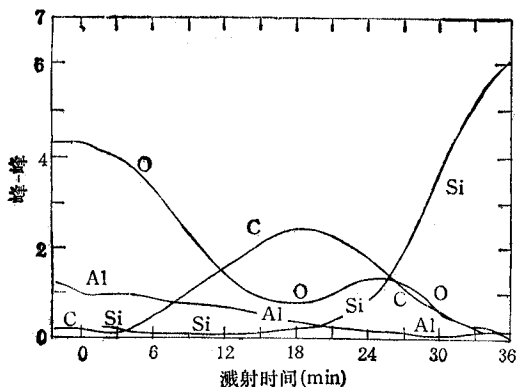


图4 未经光化学处理的样品剖面的俄歇电子能谱分析曲线

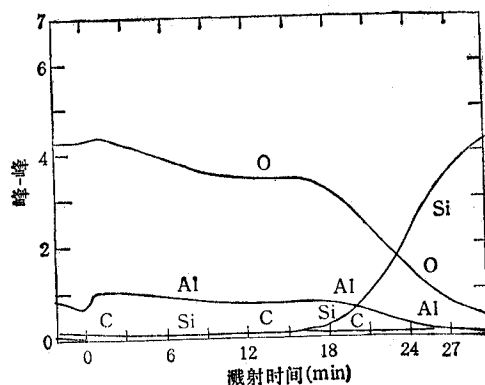


图5 经过光化学处理的样品剖面的俄歇电子能谱分析曲线

的俄歇电子能谱分析曲线上的碳峰消失了。与图4相对比,图5表示的样品剖面的俄歇电子能谱分析曲线上碳几乎可以略去不计。残留的碳很可能是能谱仪本身的本底造成的。

5. 讨论

与物体表面的光化学清洁处理相比,物体界面的处理速率要低得多。其主要原因正如本文引言中叙述的,被处理的界面不是直接曝露在紫外光和氧气氛中。可见组成界面的材料透紫外光的性能对清洁处理的速率有重要影响。而紫外光的透过率与材料性质和材料厚度有关。

物体界面上的有机物污染分子的化学稳定性也对界面清洁处理的速率有很大的影响。这种影响已在去除表面上的光刻胶实验中证实^[6,7]。但在界面清洁处理过程中,污染分子在紫外光作用下能否分解出足够的氧,也是完成光敏氧化作用的一个至关重要的环节。

综上所述,组成物体界面材料的透过紫外光的能力、材料的厚度、污染物分子的化学稳定性以及污染物分子与界面材料在紫外光激励下,在界面上分解或释放出氧的能力等都会影响物体界面的清洁处理速率和清洁处理的效果。为了提高清洁处理的速率,采用功率尽可能大的光源是必要的。

本实验的部分工作是在中国科学院表面物理开放实验室进行的。作者谨对该实验室的崔玉德和叶萍两位同志的大力协助表示衷心感谢。作者同样对同事王毓萍同志所作的大量工艺工作表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. A. McKintock et al., *J. Vac. Sci. & Techn.*, 20(1982), 241—242.
- [2] 谈凯声、李建平, *电子科学学刊*, 8(1986), 155—158.
- [3] J. R. Vig et al., *Surface Studies for Quartz Resonators*, in Proc. 28th Annu. Symp. on Frequency Control; U. S. Army Electronics Command Ft. Monmouth. N. J., AD 011113, (1974), pp. 96—108.
- [4] R. D. Peter, *Ceramic flatpack enclosures for precision crystal units*, in Proc. of the 30th Annu. Symp. on Frequency Control, (1976), pp. 224—231.
- [5] 谈凯声、李建平, *真空科学与技术*, 6(1986), 42—50.

- [6] 谈凯声, 祈宜芝, 半导体学报, 10(1989), 236—240.
- [7] 谈凯声, 半导体学报, 11(1990), 301—304.
- [8] R. R. Sowell et al., *J. Vac. Sci. & Techn.*, 11(1974), 474—475.
- [9] V. N. Filimonov, Investigation of Sensitized Photooxidation of adsorbed Spectroscopy, in *Elementary Photo-processes in Molecules* (B. S. Neporent, ed.), Consultants Bureau, New York, (1968), pp. 248—259.

PHOTOCHEMICAL CLEANING METHOD FOR THE INTERFACE

Tan Kaisheng

(*Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing*)

Abstract An experiment of cleaning the organic molecules absorbed on the interface with photochemical method is described. The mechanism, the experimental method and the AES results are given. The results show that the photosensitized oxidation process of UV/O₂ for the organic molecules is effective not only for the surface but also for the interface of substances.

Key words Photochemical cleaning; Interface; AES analysis