

ŠTUDIJ POJAVOV NA POVRŠINAH KOVIN PRI VAKUUMSKEM MEHKEM SPAJKANJU Z METODO AES

Monika Jenko

KLJUČNE BESEDE: vakuumsko mehko spajkanje, tanke plasti, oksidne plasti, indij, In_2O , oksidacija indija, disociacija, redukcija, taline kovin, eksperimenti, Augerjeva spektroskopija, vakuumska tehnologija.

POVZETEK: Za študij fizikalno kemijskih pojavov na površinah kovin, ki sodelujejo v procesu omakanja pri vakuumskem mehkem spajkanju brez talila smo razvili novo raziskovalno metodo, ki temelji na sprektroskopiji Augerjevih elektronov raztaljenih kovin.

Raziskali smo začetne faze oksidacije na površini trdnega in raztaljenega indija v temperaturnem področju $298\text{K} < T < 523\text{K}$, v vakuumu pri konstantnem tlaku kisika 5×10^{-5} mbar, čas oksidacije je bil do 100 minut. V drugem delu raziskave smo študirali proces disociacije trdnega In_2O_3 v zelo tanki plasti po enačbi $\text{In}_2\text{O}_3 (\text{S}) + 4\text{In}(\text{L}) \rightleftharpoons 3\text{In}_2\text{O} (\text{G})$ v temperaturnem področju $430\text{K} < T < 820\text{K}$ v ultravisokem vakuumu.

Z uporabo termodinamičnih funkcij za masivni material in iz ravnotežja enačbe $\text{In}_2\text{O}_3 (\text{S}) + 4\text{In}(\text{L}) \rightleftharpoons 3\text{In}_2\text{O}(\text{G})$ smo postavili izraz za izračun ravnotežnega parnega tlaka $p(\text{In}_2\text{O})$, izraženega v mbar $\log p(\text{In}_2\text{O}) = (-12536/T) + 12,75$.

AES STUDIES OF SURFACE PHENOMENA AT FLUXLESS VACUUM SOLDERING

KEY WORDS: fluxless vacuum soldering, thin films, oxide films, indium, In_2O , indium oxidation, dissociation, reduction, liquid metals, experiments, Auger spectroscopy, vacuum technology.

ABSTRACT: A new sensitive investigation method based on Auger Electron Spectroscopy for studies of surface phenomena on liquid indium solder has been developed. An Auger Spectrometer is adapted to study the following phenomena:

- surface oxidation of crystalline and liquid indium in the temperature range from 298K to 523K in a vacuum at constant oxygen pressure of 5×10^{-5} mbar with oxygen time exposure up to 100 minutes;

- isothermal dissociation of In_2O_3 thin film on liquid indium surface described by reaction: $\text{In}_2\text{O}_3 (\text{c}) + 4\text{In}(\text{L}) \rightleftharpoons 3\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ at the temperatures of 633K, 675K, 750K and 820K in a vacuum below 1×10^{-9} mbar.

The equation for In_2O equilibrium vapour pressure calculation: $\log p(\text{In}_2\text{O}) = (-12536/T) + 12,75$ was obtained from thermodynamic functions for bulk materials and from equilibrium of the afore cited reaction.

1. UVOD

Vakuumsko mehko spajkanje z indijem ali z njegovimi zlitinami brez talila, sodi med vrhunske vakuumske tehnologije, ki jo obvladajo le redki proizvajalci specialnih elektronk v zahodnem svetu^(1,2). Na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko smo to tehnologijo razvili za hermetično inkapsulacijo slikovnih ojačevalnikov z bližinskim prenosom slike^(3,4). Pri specialnih elektronkah, fotocelicah, fotopomnoževalkah, slikovnih ojačevalnikih in drugih elektronkah, majhna razdalja med fotokatodo in anodo ali med fotokatodo in mikrokanalno pomnoževalko (pod 1 mm) ne dopušča klasičnega nanašanja fotokatore in hermetične inkapsulacije s črpalnim pecljem. Možen je le postopek črpanja elektronk brez pečlja in hermetična inkapsulacija s tekočo spajko brez talila v ultravisokem vakuumu UVV. Pri tej tehniki spajkanja moramo zagotoviti skrajno čiste površine spojnih ploskev, ki so potrebne za potekanje fizikalno kemijskih reakcij pri omočenju. Mesta na katerih ne pride do omočenja so vakuumsko netesna.

Prve preiskave modelnih vzorcev z metodo AES so potrdile domnevo, da se na raztaljenem indiju tvori tanka

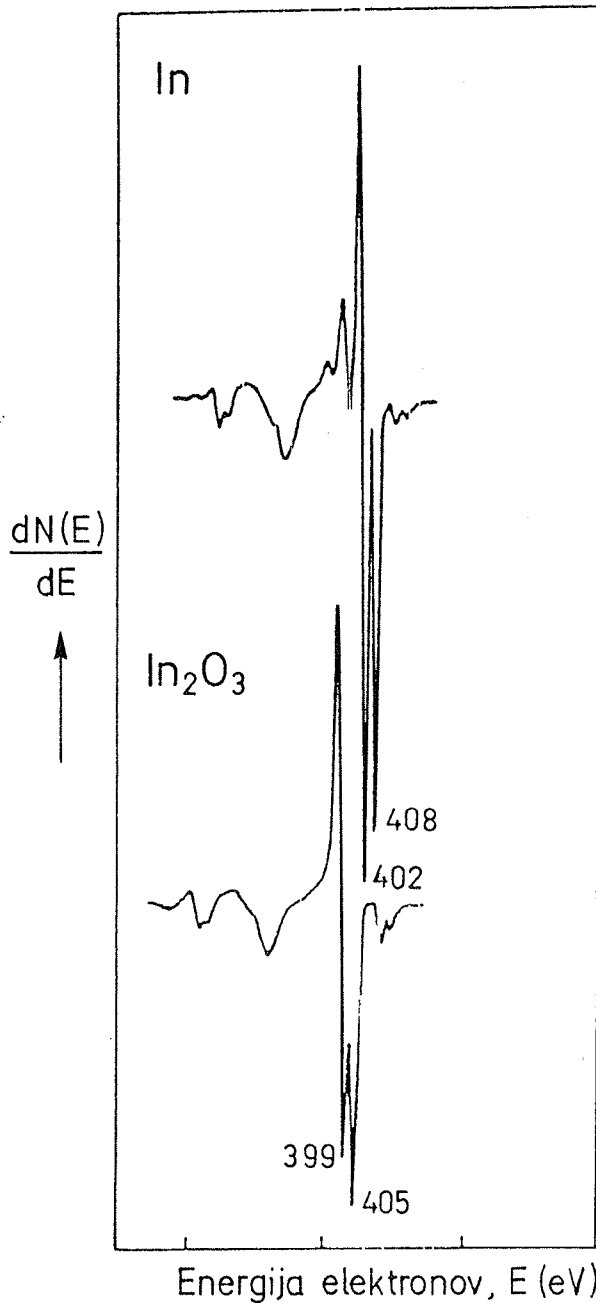
plast nečistoč predvsem In_2O_3 in C, ki prepreči omočenje^(3,4,6).

Za študij pojavov na površini raztaljenega indija smo razvili novo občutljivo raziskovalno metodo, ki temelji na spektroskopiji Augerjevih elektronov raztaljenih kovin^(6,7). Z omenjeno metodo smo raziskali nastajanje in odstranjevanje zelo tankih oksidnih plasti In_2O_3 na površini raztaljenega indija. Preiskave površin raztaljenih kovin s spektroskopijo Augerjevih elektronov so predstavljale za nas in v svetu novo področje uporabe metode AES⁽⁷⁾.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Vrha Augerjevih elektronov trdnega in raztaljenega indija sta po obliki, intenziteti vrhov in energiji Augerjevih elektronov v področju natančnosti meritve enaka, analitično pomembna pa je razlika med vrhovi Augerjevih elektronov kovinskega indija (402 eV, 408 eV) in indijevega oksida (399 eV, 405 eV)^(8,9), slika 1.

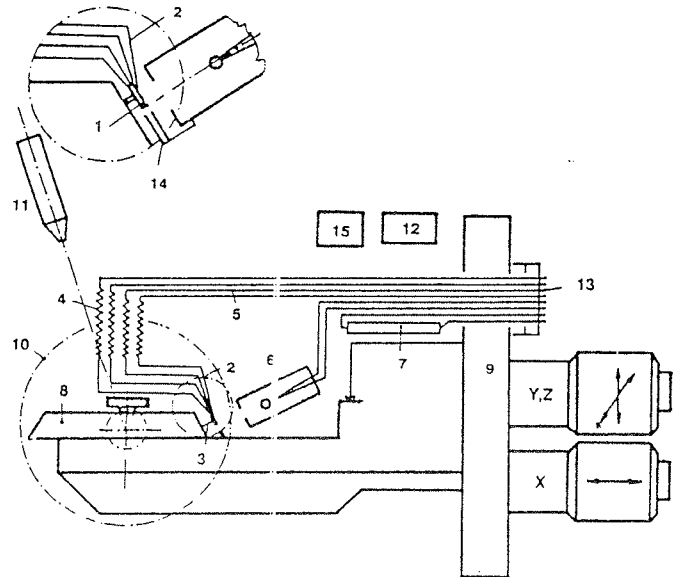
Študij oksidacijskih in redukcijskih procesov na površini raztaljenega indija je potekal v spektrometru Augerjevih



Slika 1: Vrha Augerjevih elektronov čistega kovinskega indija (402 eV) in oksida In_2O_3 (399 eV, 405 eV), posneta pri enakih pogojih.

elektronov Physical Electronics, SAM 545A, s cilindričnim analizatorjem CMA. Augerjeve elektrone smo vzbujali s statičnim curkom elektronov 3 keV/1 μ A, premera 45 μ m, pri vpadnem kotu 30°. Ionsko jedkanje z Ar^+ ioni je potekalo pri tlaku Ar 7,3 x 10⁻⁵ mbar, energija je bila 1 keV ali 3 keV, emisijski tok 15 mA, premer ionskega curka okrog 2mm, vpadni kot ionskega curka je bil 47° in emisijski tok merjen pri vpadnem kotu 47° je bil 1,8 x 10⁻⁸ A. Spektrometer smo dodatno opremili z nosilcem vzorca, ki je bil hkrati uporabno greta pečica, opremljena s termočlenom; izvorom za napajevanje indija v vakuumski posodi; kremenovo mikrotehniko za določanje debeline tanke plasti indija med depozicijo; kvadrupolnim masnim spektrometrom za analizo preostale atmosfere; UVV kovinskim ventilom za vpuščanje

kisika v vakuumsko komoro in izvorom za kisik, dobljen s kemično reakcijo. Vsi priključki za ogrevanje vzorca, za ozemljitev vzorca in za termočlen so bili izvedeni tako, da so dopuščali premikanje krožnika manipulatorja, gledano s smeri analizatorja - CMA - za $\pm 90^\circ$ (7), slika 2.



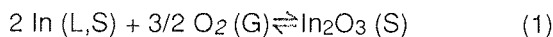
Slika 2: Spektrometer Augerjevih elektronov preurejen za preiskave pojavov na površini tekočih kovin. 1-vzorec: indij naparjen na Mo substratu; Mo substrat je hkrati tudi uporabno greta pečica, 2-termočlen Fe-CuNe, 3-nosilec vzorca, 4-gibljivi priključki, 5-togi priključki, 6-izvor In za napajevanje v vakuumski posodi spektrometra, 7-izvor O_2 , Ni-cevka napolnjena z MnO_2 , 8-vrtljivi standardni nosilec vzorcev spektrometra Augerjevih elektronov, 9-prirobnica manipulatorja, 10-cilindrični zrcalni analizator (CMA), 11-ionska puška, 12-masni spektrometer, 13-provodnica, 14-kremenov kristal, 15-ventil za vpust O_2 .

Vzorec, tanko plast indija, debeline 1,5 do 2 μ m smo napajevali v vakuumski posodi Augerjevoga spektrometra na očiščen, prežarjen Mo trak dimenzij 30mm x 3mm x 0,3mm. Tanko oksidno plast In_2O_3 smo dobili z izpostavo površine čistega indija kisiku pri tlaku 5 x 10⁻⁵ mbar v temperaturnem področju 298K \leq T \leq 523K pri času izpostave do 100 minut.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1. Oksidacija indija

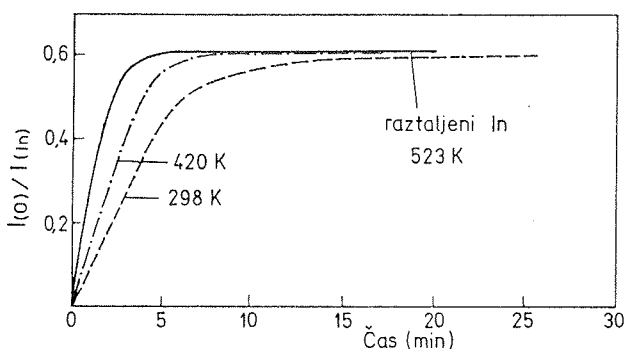
Čisti trdni, oz. raztaljeni indij se po literarnih podatkih (14-23) in po naših eksperimentalnih dognanjih⁽⁷⁾ v prisotnosti kisika oksidira, tako na površini masivnega materiala, kot tudi na tanki plasti, po enačbi (1):



kjer S, L in G pomenijo trdno, raztaljeno oziroma plinsko stanje.

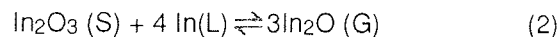
Topnost kisika se v čistem raztaljenem indiju z naraščajočo temperaturo povečuje: pri 873K je $S(\text{O}) = 1 \times 10^{-6} \text{ at \%}^{(10)}$. Za temperaturno področje naših raziskav $493\text{K} < T < 820\text{K}$ je topnost kisika v indiju zanemarljivo majhna, za AES metodo pa pod mejo detekcije. Difuzija kisika v raztaljenem indiju je zanemarljiva, difuzijski koeficient znaša: $D(\text{O}) = 6,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pri temperaturi 873K⁽¹⁰⁾. Iz navedenih dejstev sledi, da poteka reakcija oksidacije čistega raztaljenega indija po enačbi⁽¹⁾ le na površini raztaljenega indija⁽⁷⁾. Kinetiko rasti oksidne plasti In_2O_3 smo ugotavljali z metodo AES, z direktnimi meritvami, to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe razmerja signalov Augerjevih elektronov kisika (512 eV) in indija (402 eV za In^0 in 405 eV za In^{3+}). Pri izbrani geometrijski legi vzorca v spektrometru lahko zasledujemo kinetiko rasti oksidne plasti In_2O_3 do debeline 3,5nm, kar ustreza vrednosti efektivne izstopne globine elektronov $e\lambda$ za $\text{In}_2\text{O}_3(11)$. Pri debelini $d \geq 3,5$ nm se vrh Augerjevih elektronov In_2O_3 ne spreminja več, ker postane debelina plasti večja od izstopne globine Augerjevih elektronov. Za določanje debeline oksidnih plasti $d \geq 3,5$ nm uporabimo profilno AES analizo.

Začetne faze oksidacije na površini čistega indija smo študirali pri temperaturi 298K, pri temperaturi tik pod tališčem indija 420K in na površini čistega raztaljenega indija pri temperaturi 523K. Rezultati so grafično prikazani na sliki 3.



Slika 3: Kinetika rasti oksidne plasti na površini trdnega In pri temperaturi 298 K, pri temperaturi tik pod tališčem In 420 K in na površini raztaljenega In

Pri višjih temperaturah se tvorijo hlapni oksidi po enačbi (2):

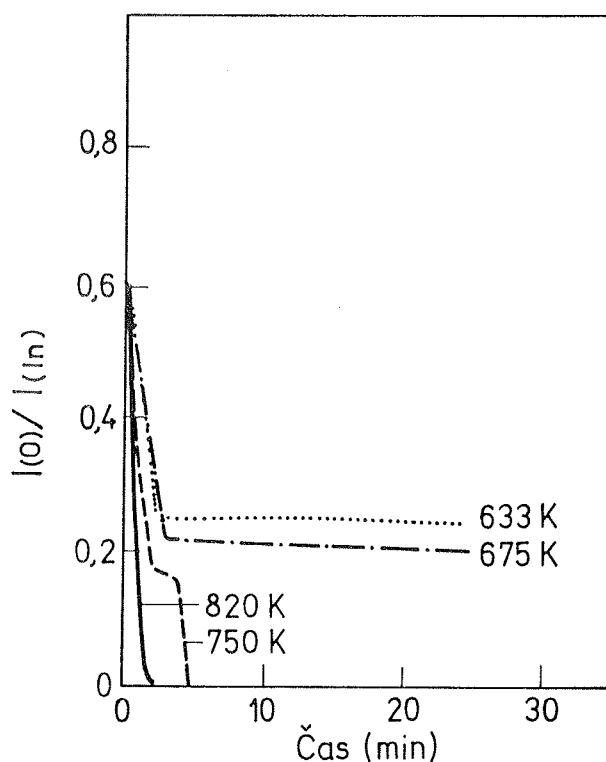


Rast oksidne plasti In_2O_3 je identična z oksidacijo indija v temperaturnem področju, v katerem ne nastajajo hlapni oksidi. Čim začne In_2O_3 po enačbi⁽²⁾ izparevati, debelina oksidne plasti preneha biti merilo oksidacije.

3.2. Disociacija tankih plasti In_2O_3

V drugem delu naših raziskav smo študirali odstranjevanje tankih oksidnih plasti In_2O_3 s površine raztaljenega indija. Reakcijo med tanko oksidno plastjo In_2O_3 in raztaljenim indijem, ki poteka po enačbi (2) smo imenovali disociacija. Raziskali smo jo pri konstantnih temperaturah 633K, 675K, 750K in 820K v vakuumu $< 1 \times 10^{-9}$ mbar.

Rezultati so prikazani na sliki 4.

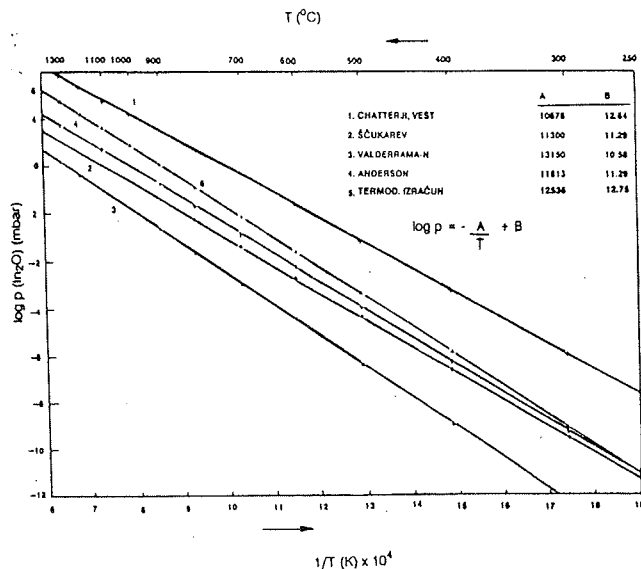


Slika 4: Izotermna disociacija tanke oksidne plasti In_2O_3 na raztaljenem indiju pri temperaturi 633 K, 675 K, 750 K in 820 K.

Pri segrevanju na temperaturah $T > 633\text{K}$ poteka proces odstranjevanja tankih oksidnih plasti In_2O_3 z odparevanjem hlapnih oksidov po enačbi(2) z zaznavno hitrostjo. Pri temperaturi 820K pa je proces že tako hiter, da zmanjševanja oksidne plasti do čiste kovine z metodo AES ni mogoče spremljati.

Pod temperaturo 633K je možno le mehansko odstranjevanje prosto plavajočih delov tanke oksidne In_2O_3 plasti s površine raztaljenega In. Tanko oksidno In_2O_3 plast lahko ob izpolnjevanju posebnih pogojev⁽⁷⁾ odstranimo s površine raztaljenega indija tudi z ionskim jedkanjem.

Disociacija In_2O_3 , oz. izparevanje In_2O je ključni proces vakuumskega mehkega spajkanja brez talila in je pomembna tudi v metalurgiji pri pridobivanju indija, pri transportnih reakcijah za pridobivanje monokristalov In_2O_3 , pri izdelavi ITO plasti itd. Zato je bilo v zadnjih 15 letih posvečeno procesu(2) veliko raziskav. Za ravnotežni parni tlak indijevega suboksida $p(\text{In}_2\text{O}) = f(T)$ so literaturni podatki zelo različni (14-23). Nekatere smo prikazali na sliki 5.



Slika 5: Izmerjene in izračunane vrednosti za parni tlak $p(\text{In}_2\text{O})$ različnih avtorjev.

Za parni tlak In_2O , izražen v mbar, smo iz ravnotežja enačbe(1) in z uporabo termodinamičnih funkcij za masivni material (tabela 1) postavili izraz: $\log p(\text{In}_2\text{O}) = (-12536/T) + 12,75$. (3)

Tabela 1: Vrednosti termodinamičnih funkcij uporabljenih za izračun $p(\text{In}_2\text{O})$

	Termodinamične funkcije	Vrednosti	Literatura
ΔH_{tal}	$(\text{In}, \text{L}, 429, 6\text{K})/\text{kJmol}^{-1}$	3,6	18
ΔH°	$(\text{In O}, \text{S}, 298\text{K})/\text{kJmol}^{-1}$	-928,34	17
ΔH°	$(\text{In O}, \text{G}, 298\text{K})/\text{kJmol}^{-1}$	-65,69	19
S_{tal}	$(\text{In}, \text{L}, 429, 6\text{K})/\text{JK mol}^{-1}$	7,93	18
S°	$(\text{In}, \text{S}, 298\text{K})/\text{JK mol}^{-1}$	58,16	18
S°	$(\text{In O}, \text{S}, 298\text{K})/\text{JK mol}^{-1}$	114,22	18
S°	$(\text{In O}, \text{G}, 298\text{K})/\text{JK mol}^{-1}$	373,32	(*)

(*) povprečje vrednosti (17, 20, 21, 23)

Vrednosti $p(\text{In}_2\text{O})$, dobljene z enačbo(3) so grafično prikazane s premico 5 na sliki 5.

4. ZAKLJUČEK

Za študij pojavov na površini raztaljenega indija smo razvili novo raziskovalno metodo, ki temelji na spektroskopiji Augerjevih elektronov raztaljenih kovin. Metoda omogoča študij kinetike rasti oksidne plasti In_2O_3 na raztaljenem indiju. Pri izbrani geometrijski legi vzorca v spektrometru smo zasledovali kinetiko rasti oksidne plasti In_2O_3 do debeline 3,5 nm, kolikor znaša efektivna izstopna globina Augerjevih elektronov za In_2O_3 . Rast oksidne plasti In_2O_3 je identična z oksidacijo indija v temperaturnem področju, v katerem ne nastajajo hlapni oksidi. Čim začne In_2O odhlapevati po enačbi(2), debelina oksidne plasti preneha biti merilo oksidacije.

Za parni tlak In_2O , izražen v mbar, smo iz ravnotežja enačbe(2) in z uporabo termodinamičnih funkcij za masivni material postavili izraz(3).

Izparevanje In_2O smo zasledovali z metodo AES z indirektnimi meritvami. Rezultati meritev kažejo, da postavljeni izraz za $p(\text{In}_2\text{O})$ velja za izparevanje In_2O v ultravisokem vakuumu v temperaturnem področju $633\text{K} \leq T \leq 820\text{K}$ le pri naslednjih pogojih:

- a) tlak preostale atmosfere $p_A < 10^{-9}$ mbar, b) minimalno možno obstreljevanje analizirane površine s curkom primarnih elektronov, c) minimalen vpliv neizotermnih aktiviranih molekul plina in d) zadosten prebitek taline indija.

Delo je bilo v celoti narejeno na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem Smiljanu Jeriču, dipl.ing. za mnoge strokovne pogovore in napotke pri delu in Borutu Pračku, dipl.ing. za pomoč pri zahtevnem eksperimentalnem delu.

5. LITERATURA

1. B. Jean, J.P. Bautot, V. Duchenois, R. Polaert, Adv. EEP Academic Press, London (1985), Vol. 64 B str. 315
2. I.P. Csorba, Image Tubes, Howard W. Sams, Indianapolis (1985)
3. E. Kansky, B. Erjavec, Z. Roš, V. Golob: Some problems of Vacuum Soldering, International Institute of Welding, Yugoslav Delegation, Doc. I-714-82, Ljubljana (1982)
4. E. Kansky, B. Erjavec, Z. Roš, Proc. IX IVC-V. ICSS Madrid 1983 (Edit. J. Segovia) Ext. Abstr. Vs P, 11 B str. 105, ASEVA, Madrid 1983
5. M. Jenko, E. Kansky, V. Nemanič, R. Zavašnik, Proc. X IVC-V, ICSS, Madrid 1983, Ext. Abstr. SS.P. 4D str. 70, (Edit. J. Segovia), ASEVA, Madrid (1983)
6. E. Kansky, M. Jenko, B. Erjavec, Proc. X IVC-ICSS Baltimore 1986, VsTuM8 str.126, American Vacuum Society, Baltimore, Maryland (1986)

7. M. Jenko: Pojavi na površinah kovin pri vakuumskem mehkem spajkanju, Doktorsko delo, Univerza Edvarda Kardelja Ljubljana, Ljubljana, (Julij 1988)
8. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Sec. Edition, Physical Electronics Industries, Eden Prairie (1976)
9. H.H. Maden, J.Vac. Sci. Technol. 3 (1981) str. 677
10. B. Heshmatpour, D.A. Stevenson, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol. 129, 2 (1982) str. 430
11. M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979), str. 2.
12. P. Sen, M.S. Hedge, C.N.R. Rao, Apply. Surf. Sci. 10 (1982) str. 63
13. S.M. Rossnagel, H.F. Dylla, S.A. Cohen, J.Vac. Sci. Technol. 16 (1979) str. 558
14. J. Valderama-N, K.T. Jacob, Term. Acta 21 (1977) str. 215
15. D. Chatterji, A.W. Vest, J. Amer. Ceram. Soc. 155, 11 (1972) str. 575
16. S.A. Ščukarev, C.A. Semenov, I.A. Račtkovskii, Žur. neorg. him. 1 (1969) str. 3
17. T.J. Anderson, L.F. Donaghey, J. Chem. Therm. 9 (1977) str. 617
18. O. Kubaschewski, E. L. Evans, C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, Oxford (1979)
19. G.V. Čapligin, Žur. Fiz. Him. 11 (1975) p. 2767
20. K. A. Klinedinst, D. A. Stevenson, J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol. 120, 2 (1973) str. 304
21. D. J. Hart, J. Phys. Chem. 56 (1952) str. 202
22. S. Schaefer, U. S. Bur. Mines Rep. Invest. (1971) str. 7549
23. G. R. Newns, J. M. Pelmore, J. Chem. Soc. A (1986) str. 360

*dr. Monika Jenko, mag. dipl.ing.
SŽ-Metalurški inštitut Ljubljana
61000 LJUBLJANA
Lepi pot 11*

Prispelo: 25. 03. 1990 Sprejeto: 28. 05. 1990