

NIZKOTEMPERATURNA REDUKCIJA TANKIH OKSIDNIH PLASTI NA KONTAKTNI ZLITINI Fe60Ni40

LOW TEMPERATURE REDUCTION OF THIN OXIDE LAYERS ON Fe60Ni40 CONTACT ALLOY

MIRAN MOZETI¹, T. SLADI², B. PRA¹ EK¹

¹Institut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Iskra EMECO, Savska Loka 4, 4000 Kranj, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Prikazujemo rezultate (tudija nizkotemperaturne redukcije tanke oksidne plasti na vzorcih Fe60Ni40 v vodikovi plazmi. Vzorci smo vzeli s proizvodne linije za ohlajanje mikroelektronskih komponent in jih izpostavili induktivno vzbujani RF vodikovi plazmi pri tlaku 50 Pa. Debelino oksidne plasti okoli 30 nm smo ocenili iz AES - profilnih analiz svežih vzorcev. Vzorci smo namestili na tanke kovinske nosilce s pritrjenim termoparom, jih izpostavili plazmi ter pri tem merili temperaturo. Opazili smo, da se vzorci v plazmi ogrejejo največ do 180°C. Vzorci smo izpostavili plazmi različno dolgo, od 10 s do 60 s, potem pa jih ponovno analizirali z AES. Ugotovili smo, da se oksidna plast reducira v plazmi po približno 20 s izpostave. Primerjava meritev poteka temperature vzorcev med izpostavo plazmi in AES - analiz je pokazala temperaturno odvisnost tudi pri razmeroma nizki temperaturi redukcije.

Ključne besede: vodikova plazma, plazemsko -iščenje, FeNi, redukcija oksidov, AES - profilna analiza

The method of low temperature reduction of thin oxide layer in hydrogen plasma is described. The samples were picked from the production line for housings of microelectronic devices and exposed to inductively coupled RF hydrogen plasma at the pressure of 50 Pa. The thickness of the oxide layer was estimated from AES depth profiles of fresh samples and it was about 30 nm. The samples were mounted on small thermocouples, exposed to plasma and the temperature was measured. We found that the temperature of samples raised to 180°C. The samples were exposed to plasma for a different period from 10 s to 60 s, and analyzed with AES again. It was found that the oxide layer was completely reduced after approximately 20 s exposure to plasma. Comparison of the sample temperature during plasma treatment and the AES analysis showed that the rate of reduction depended on temperature also in this temperature range.

Key words: hydrogen plasma, discharge cleaning, FeNi, oxide reduction, AES profile analysis

1 UVOD

Plazemsko -iščenje se je v zadnjih letih uveljavilo kot alternativa ekološko oporenemu mokremu kemijskemu -iščenju različnih komponent, predvsem v avtomobilski in elektronski industriji¹⁻³. Tehnologija plazemskega -iščenja temelji na uporabi nizkotlačne (zbukovane) plazme, katere osnovne značilnosti so opisane v literaturi^{4,5}. Za odstranjevanje oksidativnih ne-istot (kisik, veplo, klor ...) se največ uporablja plazma, ki jo generiramo v vodikov⁶ ali metan⁷ ali metan⁷ lahnega plina in vodika⁷, medtem ko organske ne-istote odstranjujemo v kisikovi plazmi^{8,7}. Plazma je izredno primeren medij za odstranjevanje površinskih ne-istot zato, ker v njej molekule vode pri sobni temperaturi plina razpadejo na atome, ki z veliko verjetnostjo reagirajo z molekulami ne-istot na površini. Nabitih delci, ki jih prav tako generiramo v plazmi, sicer reagirajo z ne-istotami, vendar pa je njihov vpliv zaradi majhne gostote v nizkotlačni (zbukovani) plazmi običajno zanemarljiv. Pogosto velja, da je gostota nabitih delcev v plazmi, ki je primerna za -iščenje, pet velikostnih redov manjša od gostote nevtralnih atomov, kar je izredno ugodno zaradi tega, ker nabiti delci povzročajo neželjene pojave na površinah, npr. odpravljanje.

Plazemsko -iščenje se poasi uveljavlja tudi v slovenski industriji. V nadaljnjem besedilu bomo opisali

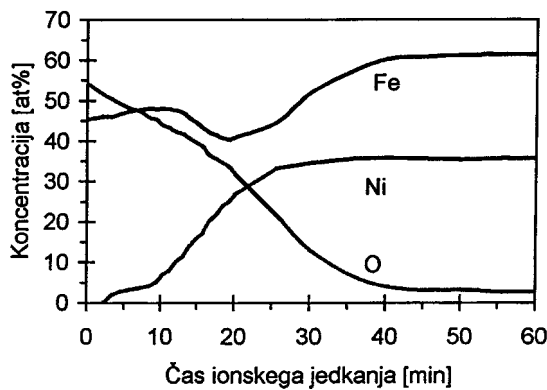
eksperimentalno -iščenje podnožja za procesorje, ki se uporabljajo v elektronski industriji. Podnožja so izdelana iz zlitine 60 at.% železa in 40 at.% niklja (v nadaljnjem besedilu Fe60Ni40). V fazi proizvodnje se na vzorcih formira tanka plast oksida, ki jo po klasični metodi odstranijo s kemijskim jedkanjem v anorganskih kislinah. V -lanku bomo pokazali, da lahko oksidno plast uspešno odstranimo z vodikovo plazmo, pri čemer temperatura vzorcev ne naraste prek 250°C, kar bi sicer pokodovalo osteklitev podnožja mikroprocesorjev.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

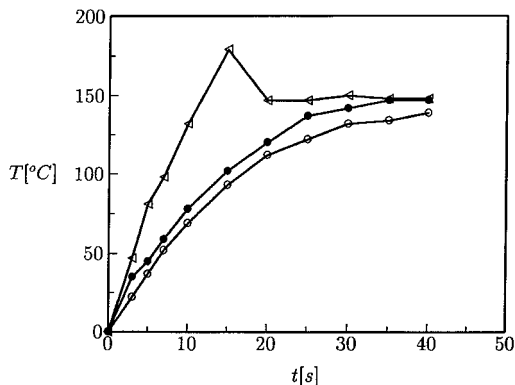
Za eksperimentalni študij -iščenja vzorcev Fe60Ni40 smo uporabili vakuumski sistem, ki ga -rpamo z dvostopenjsko oljno rotacijsko -rpalko s -rpalno hitrostjo 2,2 l/s in Hopkinsovo pastjo, ki je hlajena s tekočim dušikom. Končni tlak v sistemu je reda 0.1 Pa. Eksperimentalna komora je steklena cev s premerom 4 cm in dolžino 60 cm. Steklena cev je ovita s tuljavo, ki je priklučena na RF - generator s frekvenco 27,12 MHz in nazivno močjo 700 W. V eksperimentalno komoro vpuščamo vodik skozi dozirni ventil. Tlak v eksperimentalni komori je 50 Pa. Parametre plazme merimo z dvojno električno sondo¹⁰ in katalitično sondo^{11,12,13}. Gostota nabitih delcev v eksperimentalni komori je reda 10¹⁶ m⁻³, gostota nevtralnih vodikovih atomov reda 10²¹ m⁻³, tem-

peratura elektronov približno 70000°C ($kT_e \approx 6$ eV), temperatura teh delcev pa približno 50°C. V eksperimentalno komoro sega gibljiv nosilec vzorcev, na katerem merimo temperaturo s termo-lenom. Vzorce nalepimo na nosilec s srebrno ali grafitno pasto, s čimer dosežemo dober električni in toplotni stik.

Za tudi redukcije tanke plasti oksida na vzorcih Fe60Ni40 smo uporabili podnožja mikroprocesorjev, ki so izdelani iz navedenega materiala. Iz podnožij smo izrezali kvadratne vzorce s stranico 5 mm. Debelina vzorcev je bila 0,15 mm. Nekaj vzorcev smo analizirali s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES). Uporabili smo vrstni Augerjev mikroanalizator (Physical Electronic Ind. SAM 545 A) s statičnim primarnim elektronskim curkom z energijo 5 keV in tokom 5×10^{-7} A. Premer curka na vzorcu je bil približno 0,01 mm. Kot med elektronskim curkom in pravokotnico na površino je bil 30°. Za določitev globinskih profilov smo vzorce jedkali z ioni argona z energijo 1 keV. Hitrost jedkanja vzorcev je bila približno 2 nm/min. Vsebnost različnih atomov smo izračunali z relativnimi faktorji občutljivosti¹⁴. Profilni diagram enega od vzorcev je prikazan na sliki 1.



Slika 1: AES - profilna analiza neobdelanega vzorca št. 1
Figure 1: AES profile analysis of untreated sample No. 1

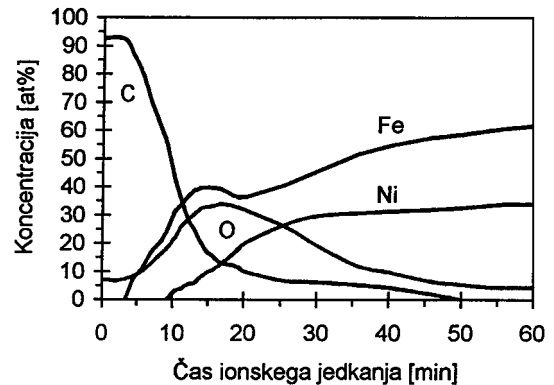


Slika 2: Temperaturna odvisnost temperature vzorca Fe60Ni40 v vodikovi plazmi pri tlaku 50 Pa. x - prvi meritev b - drugi meritev a - tretji meritev

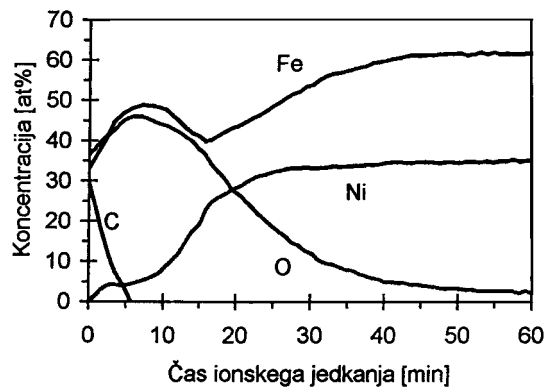
Figure 2: Temperature of a Fe60Ni40 sample during exposure to hydrogen plasma at the pressure of 5×10^{-1} mbar. x - first measurement b - second measurement a - third measurement

Vzorec smo izpostavili vodikovi plazmi in merili njegovo časovno temperaturno odvisnost. Po približno 20 s izpostave vzorca plazmi se je njegova barva spremenila od rjave na kovinsko sivo. Vzorec smo izpostavili plazmi za 40 s, poakali, da se je ohladil na sobno temperaturo, in ga še dvakrat izpostavili plazmi pri enakih pogojih. Časovna odvisnost temperature vzorca med izpostavitvami je prikazana na sliki 2.

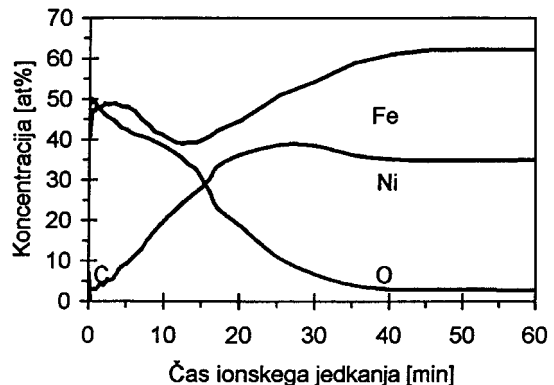
Sveže vzorce Fe60Ni40 smo izpostavili plazmi pri navedenih pogojih za 10, 15, 17, 20, 30 in 60 s. Profilni



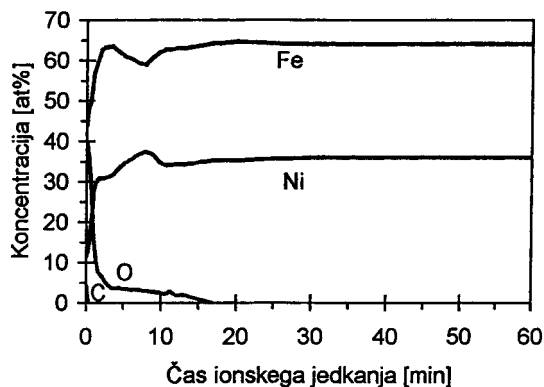
Slika 3: AES-profilna analiza vzorca, izpostavljenega plazmi 10 s
Figure 3: AES profile of the sample exposed to plasma for 10 s



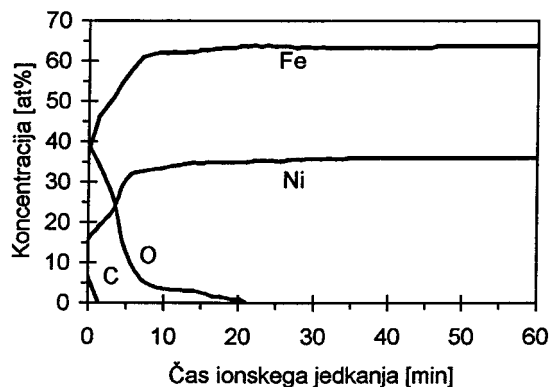
Slika 4: AES-profilna analiza vzorca, izpostavljenega plazmi 15 s
Figure 4: AES profile of the sample exposed to plasma for 15 s



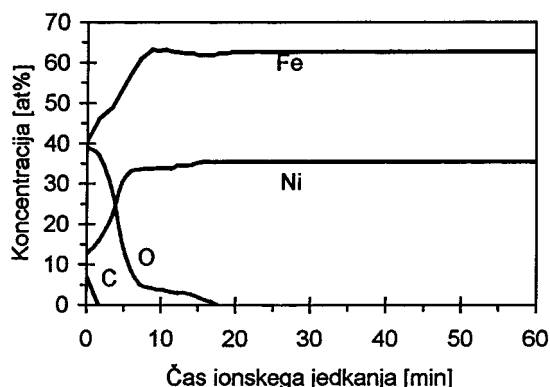
Slika 5: AES-profilna analiza vzorca, izpostavljenega plazmi 17 s
Figure 5: AES profile of the sample exposed to plasma for 17 s



Slika 6: AES-profilna analiza vzorca, izpostavljenega plazmi 20 s
Figure 6: AES profile of the sample exposed to plasma for 20 s



Slika 8: AES-profilna analiza vzorca, izpostavljenega plazmi 60 s
Figure 8: AES profile of the sample exposed to plasma for 60 s



Slika 7: AES-profilna analiza vzorca, izpostavljenega plazmi 30 s
Figure 7: AES profile of the sample exposed to plasma for 30 s

diagrami vzorcev po izpostavi plazmi so prikazani na slikah 3, 4, 5, 6, 7 in 8.

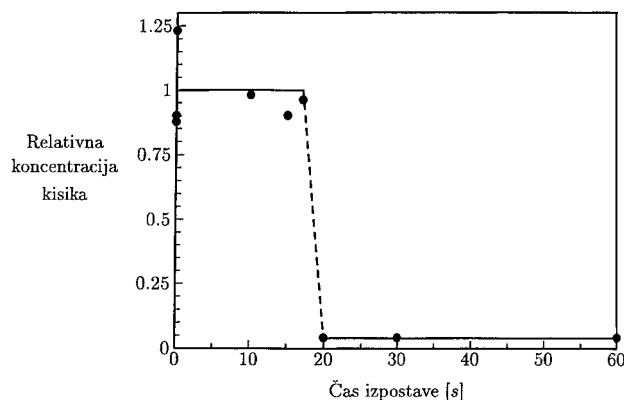
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Profilni diagrami treh svežih vzorcev (slike 1, 2 in 3) kažejo, da je na površini tanka plast oksida. Koncentracija kisika na površini vzorcev je približno 40 at.% in se z globino po-asi zmanjšuje. Majhno koncentracijo kisika zaznamo že po 60 minutah jedkanja vzorcev z argonskimi ioni, kar ustreza globini približno 120 nm. Takšna porazdelitev kisika je nepriakovana in jo lahko zgolj deloma tolmačimo z neenakomerno oksidacijo površine zlitine. Razmeroma širok koncentracijski profil kisika v oksidni plasti pripisujemo hrapavosti vzorca. Na površini vzorca je prisoten tudi ogljik, ki je verjetno vezan v organske molekule. Primerjava slik 1, 2 in 3 kaže, da je ogljik zelo neenakomerno porazdeljen po površini.

Vzorci smo izpostavili nizkotlačni (zbikoionizirani) vodikovi plazmi. Čas izpostave smo spreminjali med 10 s in 60 s. Po približno 20 s izpostave plazmi se je barva vzorcev spremenila, iz česar sklepamo, da je po tem času koncentracija kisika na površini majhna. Kolikšna je dejanska koncentracija kisika v vzorcu, smo kvantitativno ugotovili iz AES - profilnih diagramov (slike 3-8). Pri-

merjava navedenih slik kaže, da je koncentracija kisika na vzorcu prvih 17 s izpostave plazmi praktično konstantna. Po 20 s izpostave pa je koncentracija kisika zanemarljivo majhna. Za slike 8, 9 ocenjujemo, da je majhna vsebnost kisika prav na površini vzorca posledica izpostave vzorcev zraku v atmosferi pred AES analizami. Relativno količino kisika v vzorcih v odvisnosti od časa izpostave plazmi prikazujemo na sliki 9. Pri izražanju smo upoštevali koncentracijo kisika do časa jedkanja 40 minut (debelina približno 80 nm). Slika 9 prikazuje, da vodikova plazma prvih 17 s praktično kemijsko ne reagira z oksidno plastjo, po tem času pa hitro zreagira. Zaradi neenake porazdelitve kisika v svežih vzorcih iz navedenih rezultatov ne moremo sklepati na bliskovito reakcijo, vsekakor pa rezultati na sliki 9 kažejo, da imamo opravka z močno časovno odvisnostjo vsebnosti kisika v vzorcih. Rezultata eksperimentov ne moremo opisati z linearno časovno odvisnostjo verjetnosti za redukcijo oksida.

Razlago za tako močno časovno odvisnost redukcije poiščemo v temperaturni odvisnosti reakcije (Slika 2). Vzorec, ki smo ga izpostavili vodikovi plazmi, se je takoj po vklopu RF - generatorja začel ogrevati. Ogrevanje vzorca je posledica fizikalnih in kemijskih reakcij,



Slika 9: Relativna koncentracija kisika v vzorcu Fe₆₀Ni₄₀ v odvisnosti od časa izpostave vzorca vodikovi plazmi
Figure 9: Relative concentration of oxygen in Fe₆₀Ni₄₀ sample as a function of hydrogen plasma exposure time

ki potekajo na površini¹⁵: rekombinacije nevtralnih vodikovih atomov, {ibkega bombardiranja z vodikovimi ioni, rekombinacije molekularnih ionov, relaksacije vibracijsko vzbujenih molekul, absorpcije UV - svetlobe, ekso-termnega raztapljanja atomov vodika v trdni snovi in redukcije oksida. Slednja o-itno poteka le dotlej, dokler je na površini oksid. Verjetnost za rekombinacijo nabitih delcev na površini je približno enaka 1 za vse vrste materialov¹⁶, tako da je ta na-in orgevanja konstanten. Enosmerna komponenta potencialne razlike med plazmo in vzorcem se med eksperimentom ne spreminja, iz -esar sklepamo, da je ogrevanje zaradi bombardiranja z ioni tudi konstantno. Verjetnost za rekombinacijo nevtralnih vodikovih atomov je mo-no odvisna od sestave površine¹⁷ in verjetno tudi od morfologije¹⁸. Morebitna odvisnost ogrevanja vzorca zaradi relaksacije vibracijsko vzbujenih molekul od sestave površine v literaturi ni opisana. Za raztapljanje atomov v trdni snovi pri razmeroma nizki temperaturi velja, da je verjetnost za pojav velika, dokler se površinska plast z njimi ne nasiti. Prodiranje atomov v globino je odvisno od difuzijskega koeficienta, ki pa je pri razmeroma nizki temperaturi zelo majhen.

Poznavajo- mehanizme ogrevanja vzorcev v vodikovi plazmi poskusimo razloiti -asovno odvisnost temperature vzorca Fe₆₀Ni₄₀ med izpostavo plazmi. Na **sliki 4** prikazujemo tri krivulje: zgornja krivulja velja za sve' vzorec, srednja za isti vzorec, ki pa je bil prej 'e izpostavljen plazmi 40 s, in spodnja krivulja za isti vzorec, ki je bil predhodno dvakrat izpostavljen plazmi. Na površini sve'ega vzorca je plast oksida (**slike 1, 2 in 3**). Spo-etka (do P 5 s) temperatura vzorca nara- a linearno s -asom izpostave, saj je temperaturna razlika med vzorcem in plinom majhna. Po približno 15 s dose'e temperatura vzorca maksimalno vrednost 180°C, potem pa pade na 150°C. Tak{no obliko krivulje ogrevanja tolma-imo z razli-nimi mehanizmi ogrevanja, ki so odvisni od sestave površine.

Smerni koli-nik zgornje krivulje na **sliki 4** je za faktor 2 ve-ji od koli-nika spodnjih krivulj. Mo-no spro{-anje energije na površini oksidiranega vzorca bi lahko tolma-ili z redukcijo oksida, ki je ekso-termna reakcija. Vendar pa profilni diagrami vzorcev, ki so bili izpostavljeni plazmi za manj kot 17 s, tak{no tolma-enje zanikajo. Za mo-no ogrevanje oksidiranega vzorca mora obstajati druga razlaga. Plast oksida prav na površini vzorca se 'e pri nizki temperaturi reducira. Pogled na **slike 5, 6 in 7** poka'e, da na površini ni niklja. Ko se vrhnja plast oksida reducira, je torej prav na površini vzorca samo 'elezo. **Slike 8, 9**, prikazujejo, da je na površini reduciranega vzorca prav tak{na vsebnost 'eleza in niklja kot v zlitini. Razlika v atomski sestavi površine vzorcev pred redukcijo in po njej je torej o-itna: pred redukcijo je na površini le 'elezo, po njej pa 60 at.% 'eleza in 40 at.% niklja. Ocenjujemo, da je prav ta razlika odlo-ilna za razli-no spro{-anje energije na površini sve'ega in reduciranega vzorca. Verjetno je rekombinacija nevtralnih vodikovih atomov na 'elezu bolj

intenzivna kot na zlitini Fe₆₀Ni₄₀. Pojav smo 'e opazili pri nekaterih drugih dvokomponentnih kovinskih sistemih. @al v literaturi ni podatkov za rekombinacijski koeficient vodikovih atomov na površini 'eleza in Fe₆₀Ni₄₀, s -imer bi lahko razlago nedvoumno potrdili ali zavrgli.

Podobno lahko razlo'imo izrazit vrh na zgornji krivulji na **sliki 4**. Dokler je na površini zgolj 'elezo, je spro{-anje energije mo-no in temperatura naraste prek 150°C. Ko se na površini pojavi {e nikelj, temperatura br' pade na ravnovesno vrednost, ki je zna-ilna za izpostavo Fe₆₀Ni₃₀ plazmi pri danih razmerah. Pri tej razlagi smo zanemarili vpliv redukcije oksida, ki je ekso-termna reakcija. Vendar pa je plast oksida na površini tanka. Prav tako velja, da atomi vodika, ki reagirajo z oksidom, ne morejo prispevati k ogrevanju vzorca zaradi rekombinacije. Zato menimo, da redukcija oksida bistveno ne prispeva k ogrevanju vzorca, -etudi reakcija pote-e v kratkem -asu.

4 SKLEP

Opisali smo poskusno -i{-enje vzorcev zlitine Fe₆₀Ni₄₀, ki se pogosto uporablja v elektronski industriji. Za redukcijo tanke plasti oksida na površini vzorca smo uporabili nizkotla-no {ibkoionizirano vodikovo plazmo. Ugotovili smo, da v plazmi z danimi parametri (gostota nabitih delcev reda 10¹⁶ m⁻³, gostota nevtralnih vodikovih atomov reda 10²¹ m⁻³, temperatura elektronov 70000°C (kT_e P 6 eV), temperatura te'kih delcev 50°C) uspe{no o-istimo vzorce 'e po 20 s izpostave. Prav tako smo ugotovili, da redukcija ne pote-e pri sobni temperaturi, ampak postane verjetnost za reakcijo velika {ele pri temperaturi približno 180°C. Potek temperature vzorcev med izpostavo plazmi smo kvalitativno razlo'ili, pri -emer smo upo{tevali eksperimentalne rezultate. Za natan-nej{o razlago kemijskih in fizikalnih procesov na površini pa bo treba po-akati na rezultate XPS - analize vzorcev med izpostavo plazmi.

ZAHVALA

Delo je omogo-ilo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije (pogodba {t. J2 - 7641 - 1534).

5 LITERATURA

1. [orli, W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid and G. Liebl, *Informacije Midem*, 26 (1996) 35
2. I. [orli, W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid, G. Liebl and W. Ries, *Informacije Midem*, 26 (1996) 113
3. J. S. Montgomery, J. P. Barnak, C. Silvestre, J. R. Hauser, J. R. Nemanich, in *Ultraclean Semiconductor Processing Technology and Surface Chemical Cleaning and Passivation*, ed. by M. Liehr, M. Heyns and M. Hirose, Mater. Sci. Soc., Pittsburg, (1995) 279
4. M. Mozeti-, M. Drobni- in A. Pregelj, *Vakuumist* 17 (1997) 1, 17
5. M. Mozeti-, M. Kveder, A. Pregelj and A. Paulin, *Infor. Midem*, 23 (1993) 112
6. Brecej and M. Mozeti-, *Vacuum* 40 (1990) 177

- ⁷ A. Ricard, *Reactive Plasmas*, Societe Francaise du Vide, 1996
- ⁸ L. I. Beli-, M. Mozeti- and K. Po' un, *Fizika*, A5 (1996) 107
- ⁹ H. S. Tae, S. Y. Park, S. H. Hwang, K. H. Hwang, E. Yoon, K. W. Whang and S. A. Song, *J. Vac. Sci. Technol.*, B13 (1995) 908
- ¹⁰ M. Mozeti-, M. Kveder, A. Pregelj, A. Paulin, M. Drobni- and B. Paradi', *Zbornik referatov ERK'93*, Portoro', 1993, 557
- ¹¹ M. Mozeti-, M. Drobni-, A. Pregelj and K. Zupan, *Vacuum*, 47 (1996) 943
- ¹² F. Brecelj, M. Mozeti-, K. Zupan and M. Drobni-, *Vacuum*, 44 (1993) 459
- ¹³ M. Mozeti-, M. Kveder, M. Drobni-, A. Paulin and A. Zalar, *Vacuum*, 45 (1994) 1095
- ¹⁴ L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, 1976
- ¹⁵ M. Mozeti-, A. Zalar, I. Ar-on, M. Drobni- and P. Panjan, *Surf. Coatings Technol.*, 83 (1996) 45
- ¹⁶ J. D. Swift and M. J. R. Schwar, *Electrical Probes for Plasma Diagnostics*, Illife Books, London, 1996
- ¹⁷ H. Wise and B. J. Wood, *Gas and surface atom reaction collisions*, in *Advances in Atomic and Molecular Physics* ed. by D. R. Bates and I. Estermann, Academic Press, New York, 1967, 290
- ¹⁸ M. Mozeti-, M. Kveder, T. Mozeti- and M. Drobni-, *Cz. J. Phys.*, 43 (1993) 953