

Analýza tenkých vrstev metodou SIMS

Jan Lorinčík

Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i.

&

Katedra fyziky Přírodovědecké fakulty

Univerzity J. E. Purkyně

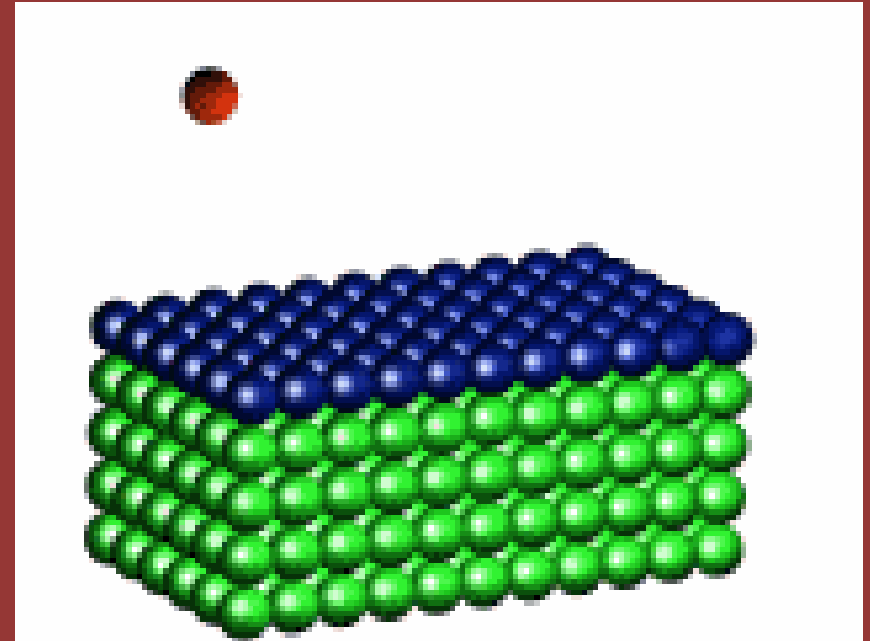
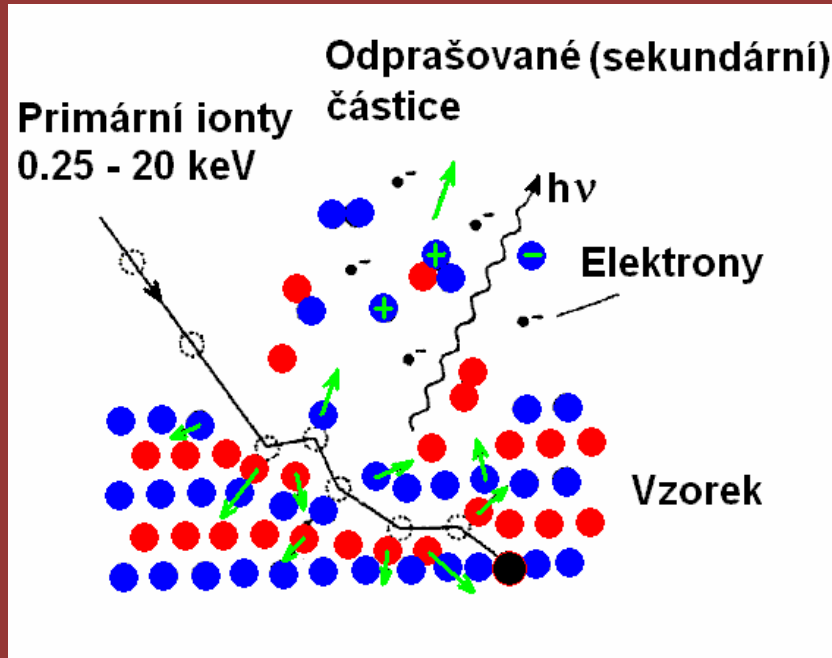
OBSAH

- Princip metody SIMS
- Analytický výstup SIMS
- Analytické parametry SIMS
- Kvantitativní analýza SIMS
- Analýza rozhraní a tenkých vrstev
- Srovnání s jinými metodami

OBSAH

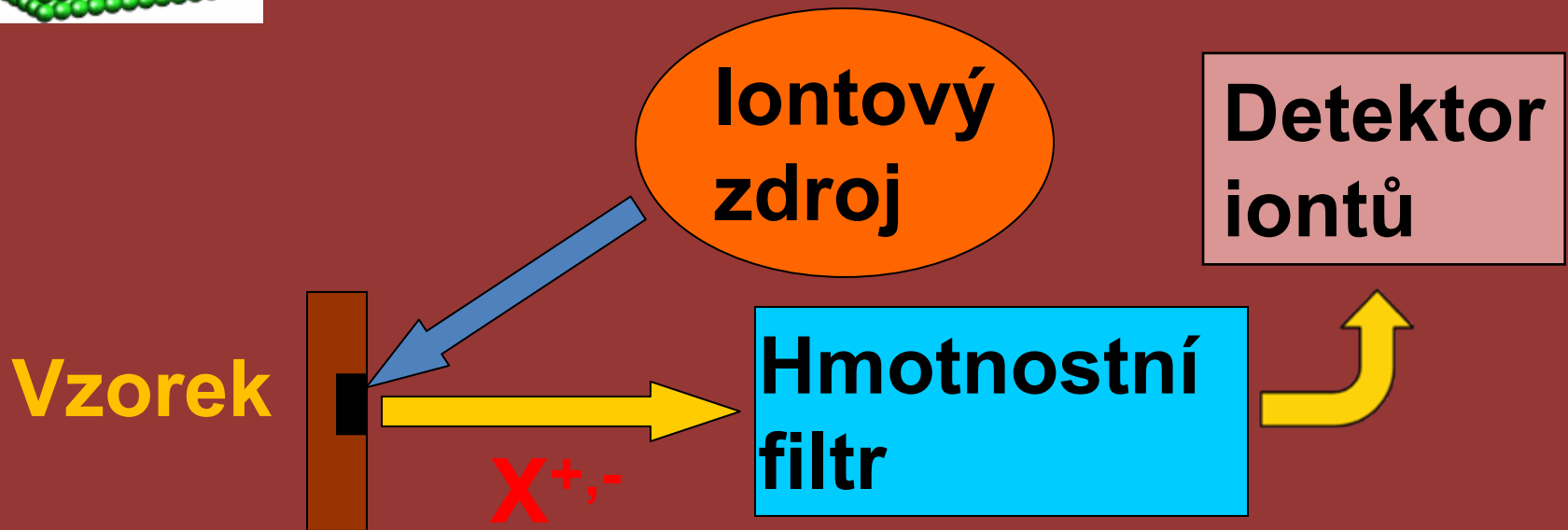
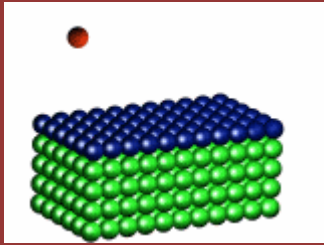
- Princip metody SIMS
- Analytický výstup SIMS
- Analytické parametry SIMS
- Kvantitativní analýza SIMS
- Analýza rozhraní a tenkých vrstev
- Srovnání s jinými metodami

Princip metody SIMS (1/4)

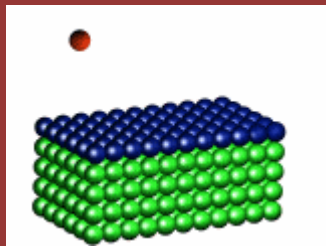


- Vzorek bombardován (primárními) ionty ve vákuu
- ↳ srážková kaskáda při povrchu
 - ↳ emise atomů a dalších částic z povrchu vzorku
 - ↳ malá část ve formě (sekundárních) iontů

Princip metody SIMS (2/4)



Sekundární ionty charakterizující chemické složení povrchu jsou separovány v hmotnostním filtru na základě poměru hmotnosti a náboje



Princip metody SIMS (3/4)

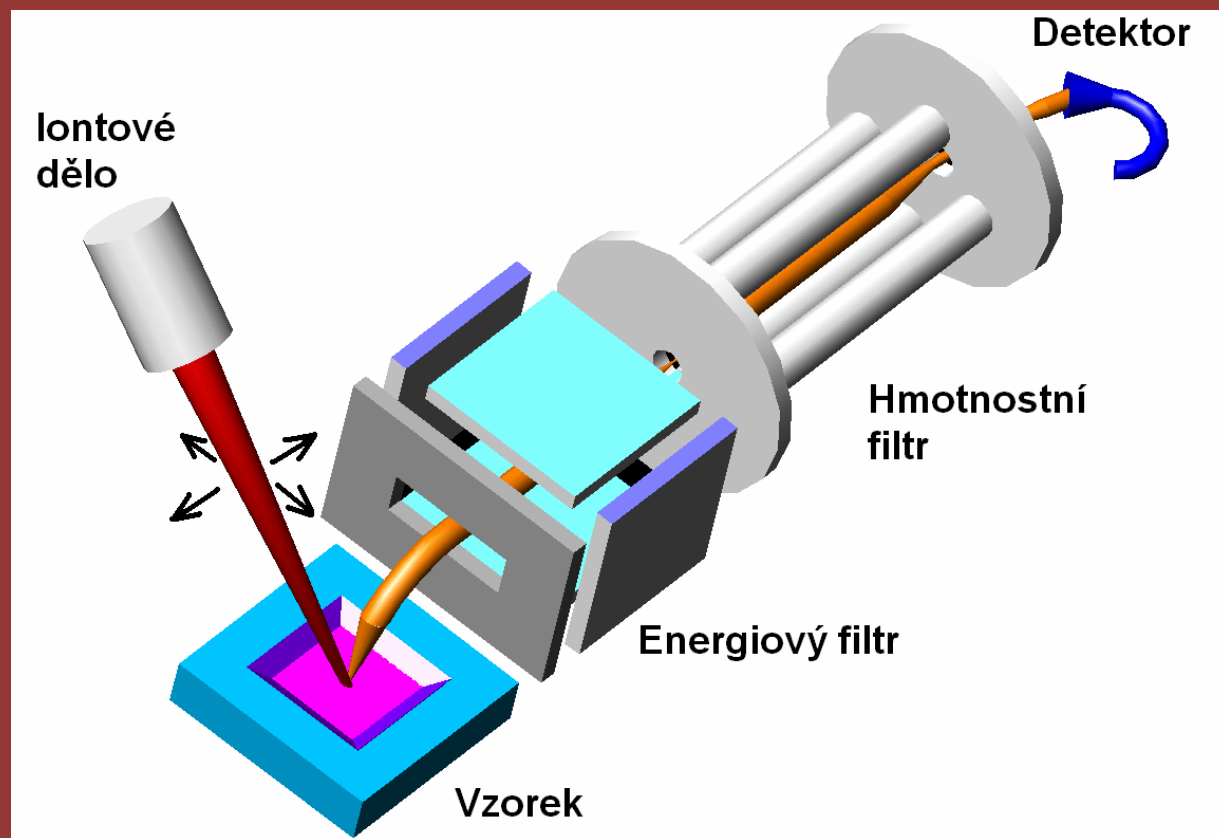
$I_s(t)$ = hloubkový
profil

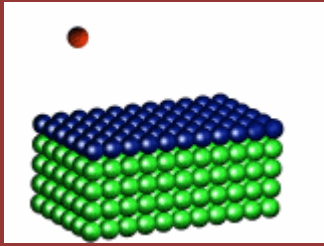
$I_s(x)$ = lineární sken

$I_s(x,y)$ = 2D
chemické mapy

$I_s(x,y,t)$ = 3D
chemické profily

$I_s(m)$ = hmotnostní
spektrum





Princip metody SIMS (4/4)

Statický SIMS

Dávka primárních iontů $< 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

- ↳ Každý iont dopadne na nepoškozené místo
- ↳ Desorbce molekul z povrchu
- ↳ Informace o molekulárním složení povrchu

Dynamický SIMS

Dávka primárních iontů $> 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

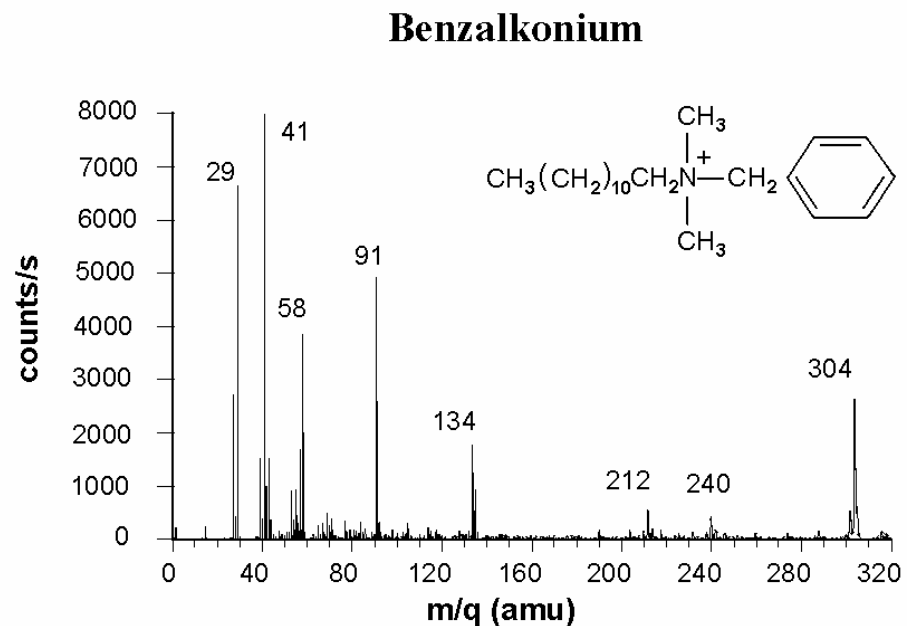
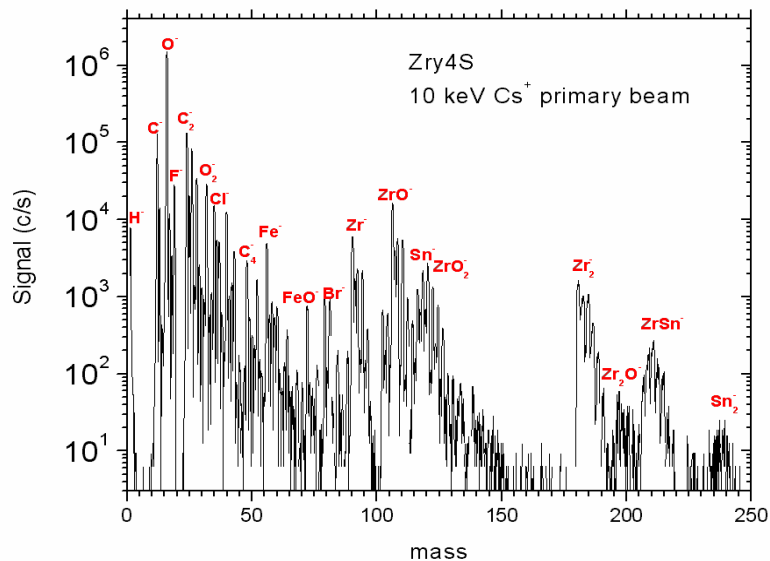
- ↳ Každý iont dopadne na fyzikálně i chemicky změněný povrch
- ↳ Informace o prvkovém a izotopickém složení

OBSAH

- Princip metody SIMS
- **Analytický výstup SIMS**
- Analytické parametry SIMS
- Kvantitativní analýza SIMS
- Analýza rozhraní a tenkých vrstev
- Srovnání s jinými metodami

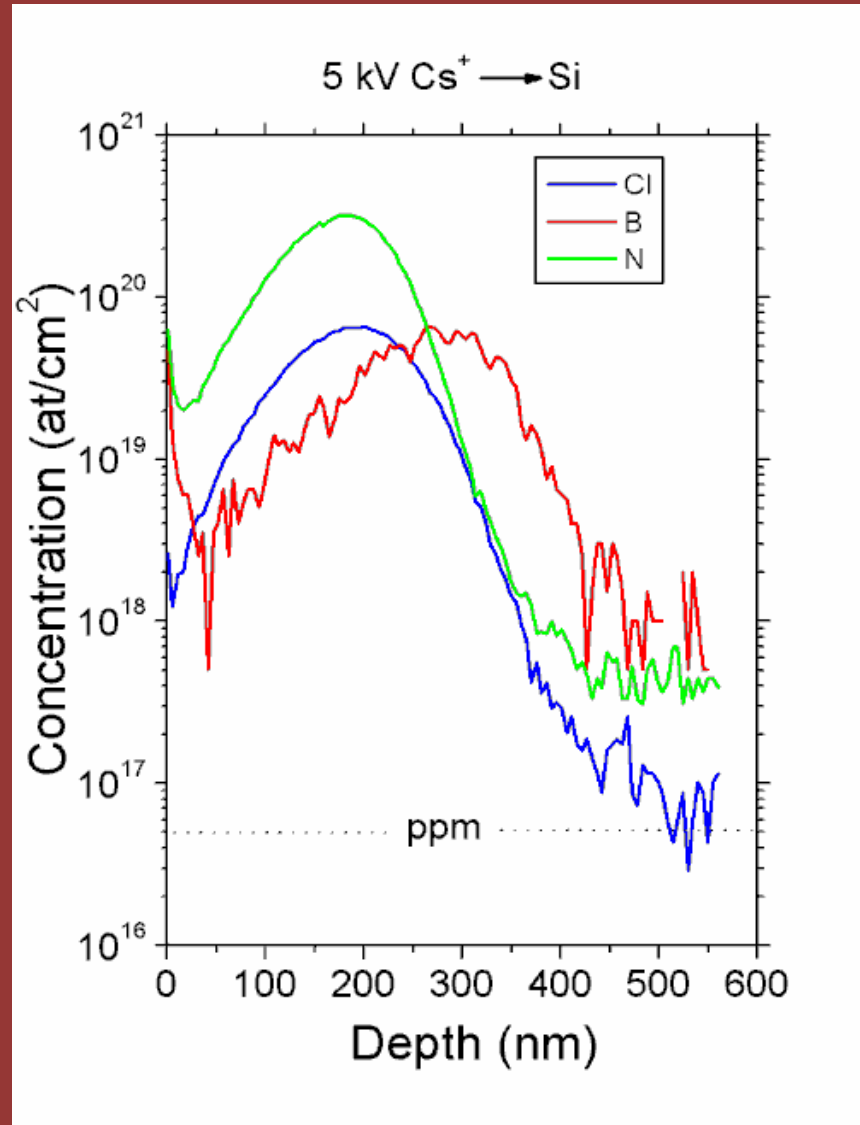
Analytický výstup SIMS (1/6)

Hmotnostní spektrum



S laskavým svolením Dr. Greg Gillen, NIST, USA

Analytický výstup SIMS (2/6)

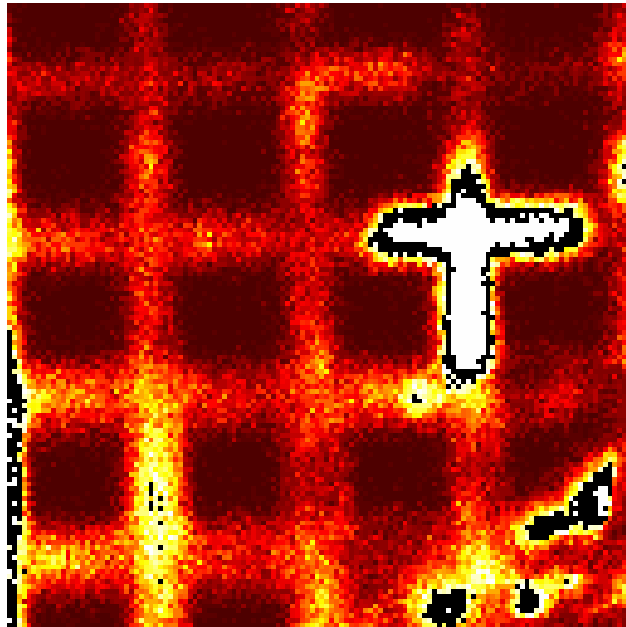


Hloubkový
profil

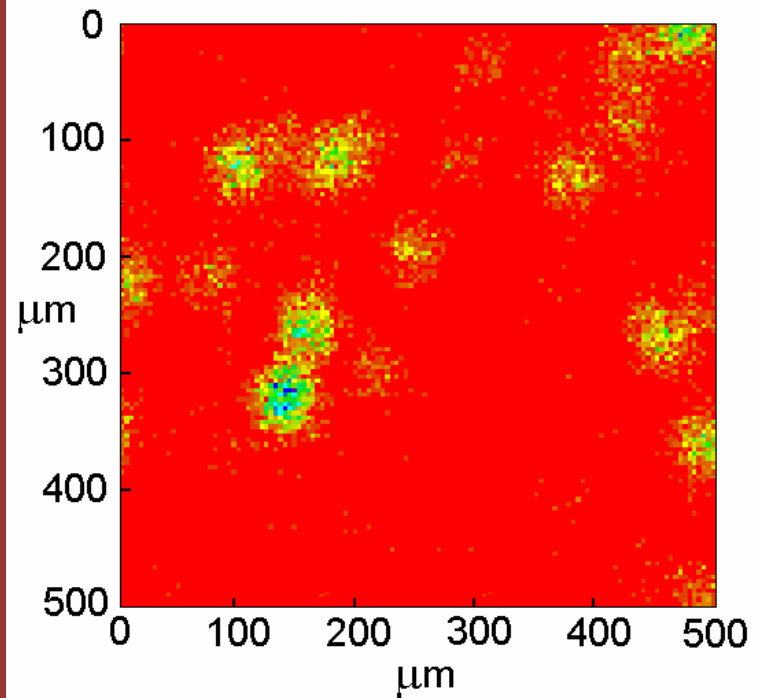
Analytický výstup SIMS (3/6)

2D SIMS

Cu grid



2D SIMS: Yb in InP

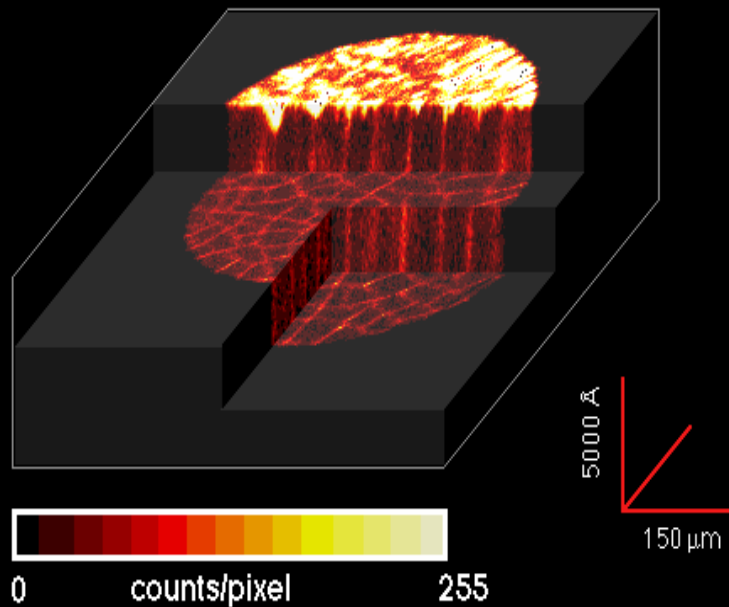


Analytický výstup SIMS (4/6)

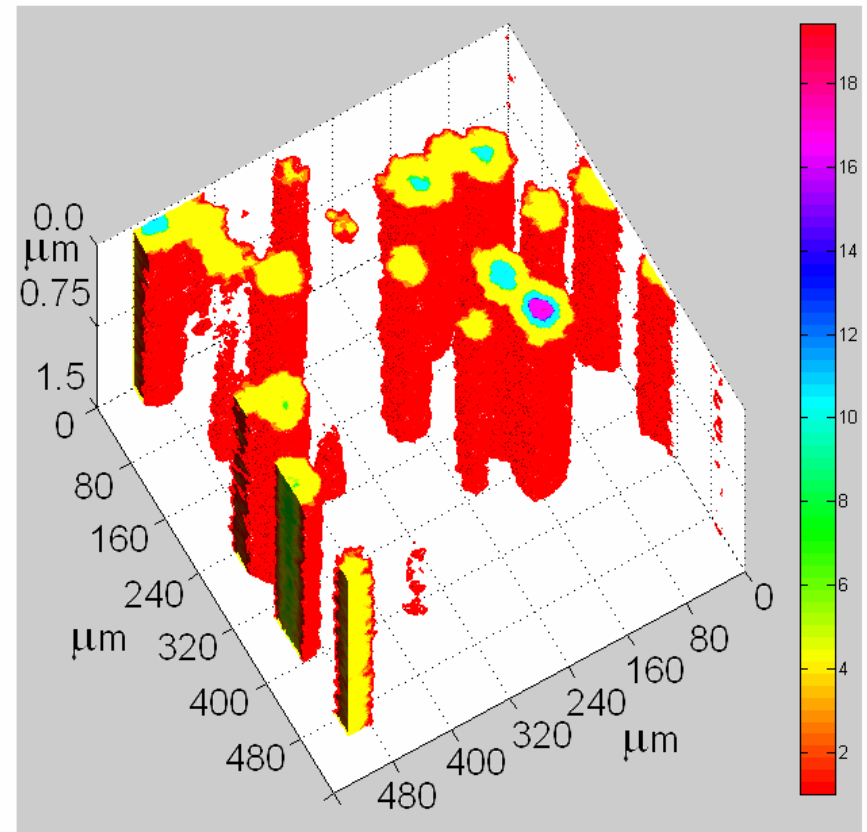
3D SIMS

3D Image of Carbon in YBCO Superconductor

46 Files in Stack, 3.01 Mbytes

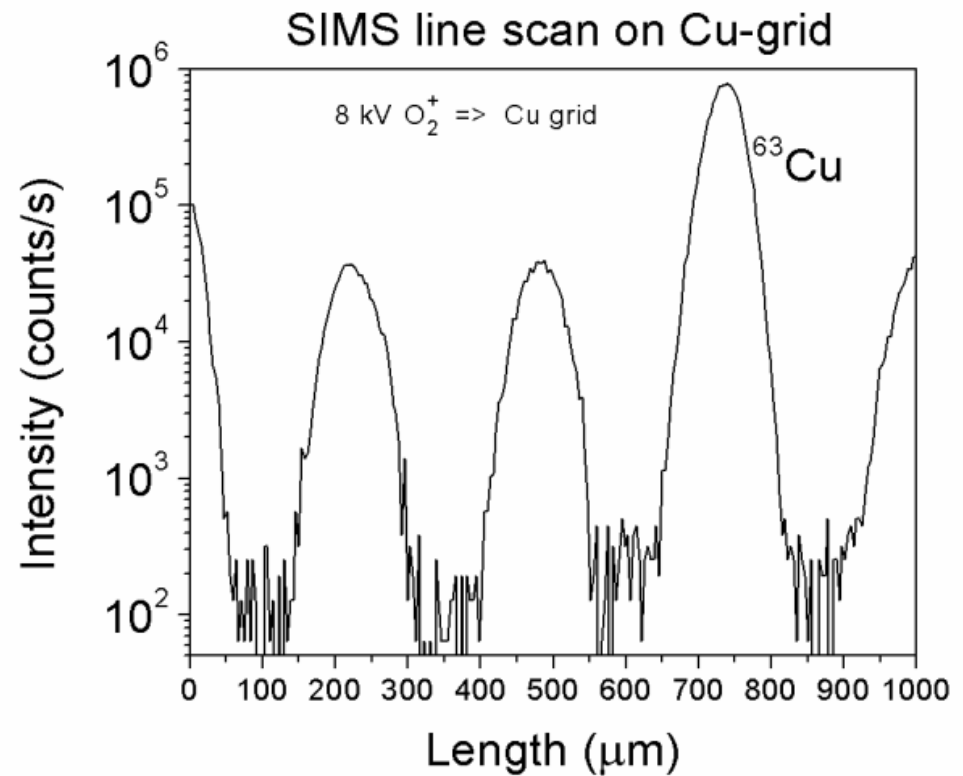
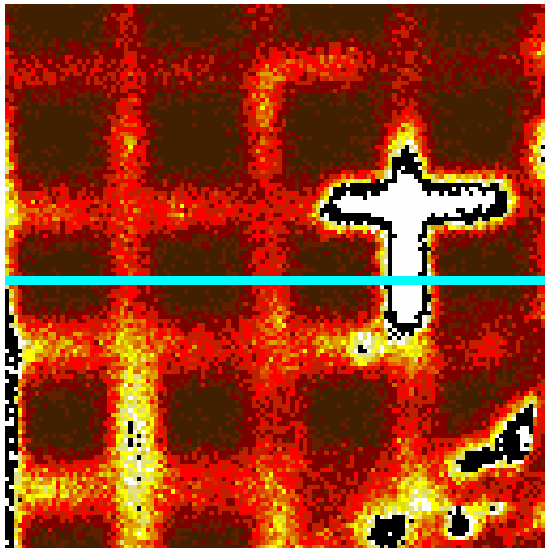


3D SIMS: Yb in InP



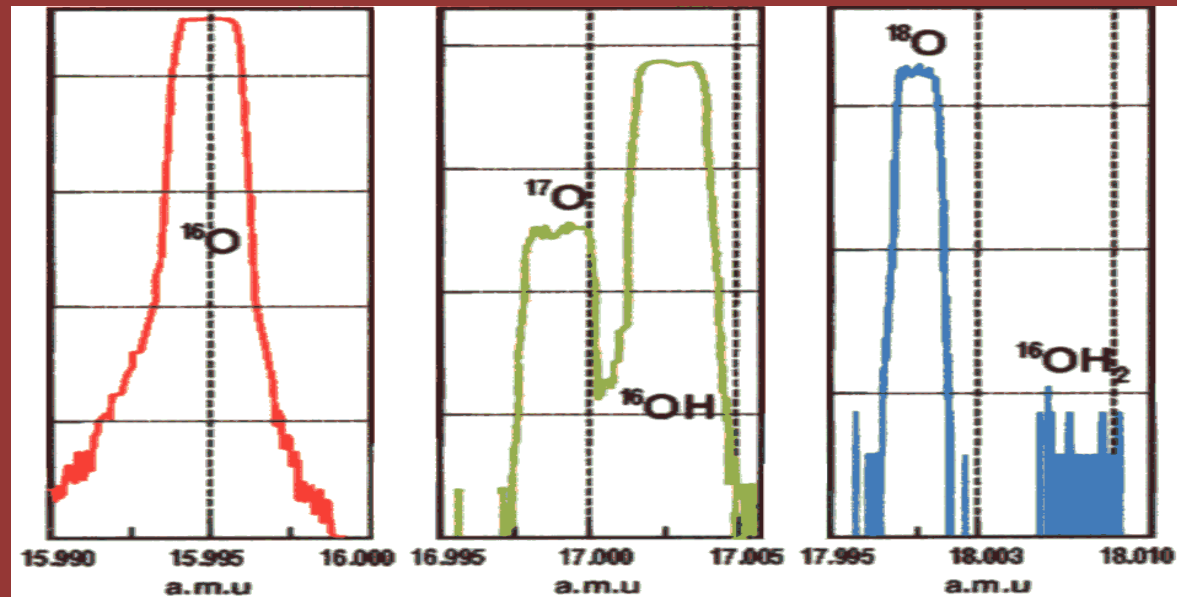
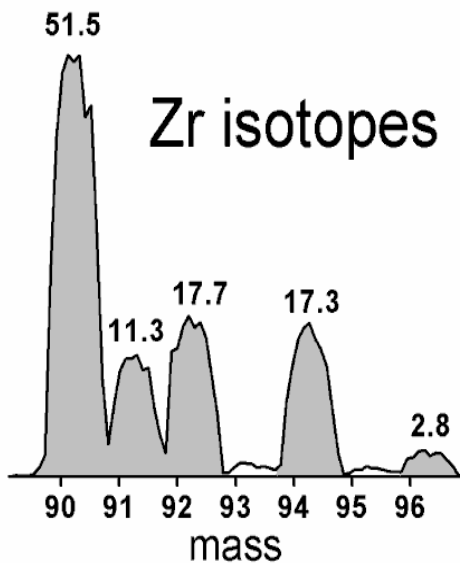
Analytický výstup SIMS (5/6)

Lineární povrchový profil



Analytický výstup SIMS (6/6)

Izotopické poměry



S laskavým svolením Dr. Philippe Saliot, CAMECA, France

UJEP Atomika 3000



OBSAH

- Princip metody SIMS
- Analytický výstup SIMS
- **Analytické parametry SIMS**
- Kvantitativní analýza SIMS
- Analýza rozhraní a tenkých vrstev
- Srovnání s jinými metodami

Analytické parametry DSIMS (1/7)

- Citlivost, detekční limit (ppm, ppb)
- Hloubkové rozlišení ($0.5 - 1 \text{ nm}^*$)
- Stranové rozlišení ($10 - 20 \text{ nm}^*$)
- Hmotnostní rozlišení ($M/\Delta M \sim 25\,000$)
- Transmise ($10^{-3} - 20\%$)
- Hmotnostní rozsah (300 – 2000)

* Fyzikální limit

Analytické parametry DSIMS (2/7)

Vysoká citlivost DSIMS (ppb)

Hmotnostně spektrometrická metoda

nízké pozadí (1 counts/s)

vysoký dynamický rozsah ($10 - 10^{10}$ counts/s)

Vysoká ionizační účinnost při použití reaktivních primárních iontů (procenta až desítky procent)

O_2^+ , O^- zvyšuje ionizaci elektropozitivních prvků

Cs^+ zvyšuje ionizaci elektronegativních prvků

Vysoká transmise moderních přístrojů SIMS (desítky procent)

Analytické parametry DSIMS (3/7)

Citlivost DSIMS: Užitečný iontový výtěžek

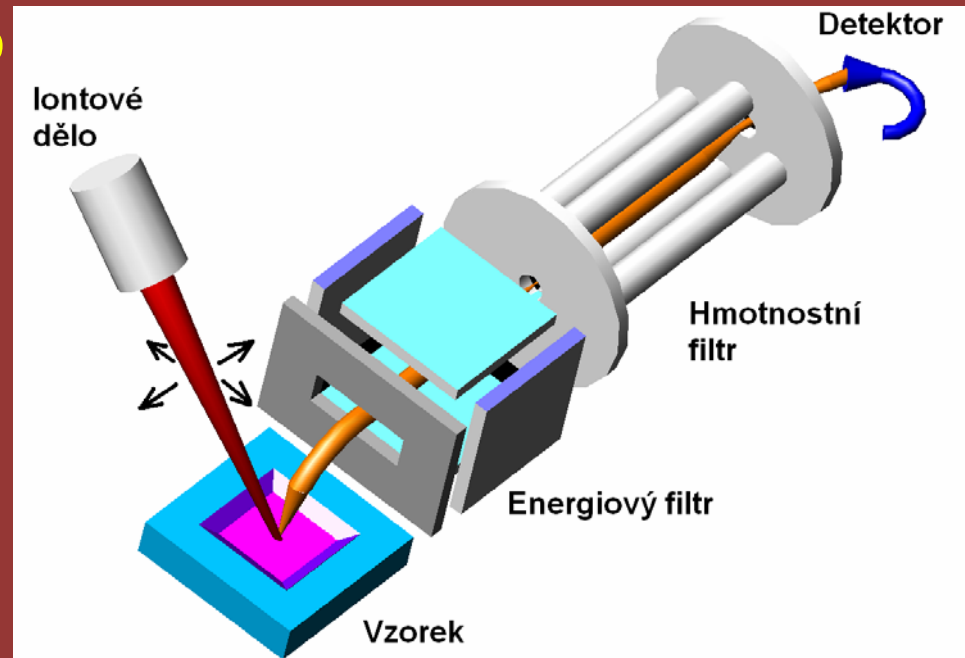
Pro daný objem V odprášeného materiálu je SIMS signál:

$$N_{M^{\pm}} = V \cdot C_M \cdot \beta_{M^{\pm}} \cdot T$$

Počet odprášených atomů M

Užitečný iontový výtěžek $UY_{M^{\pm}}$

N_M celkový počet zaznamenaných iontů
 C_M koncentrace prvku M
 $\beta_{M^{\pm}}$ ionizační pravděpodobnost M
 T transmise spektrometru



Příklad:

$C_M = 1$ ppm v Si

$UY_{M^{\pm}} = 4 \times 10^{-3}$

$V = 1 \mu\text{m}^3$



$N_{M^{\pm}} = 200$ iontů

Analytické parametry DSIMS (4/7)

Stranové vs. hloubkové rozlišení DSIMS

Příklad:

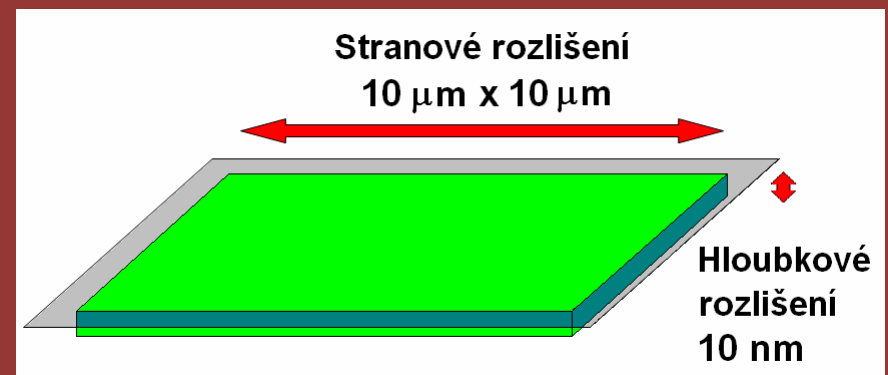
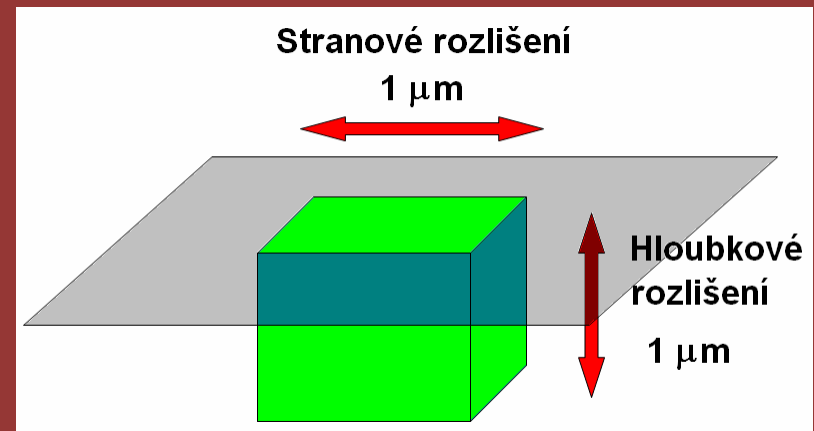
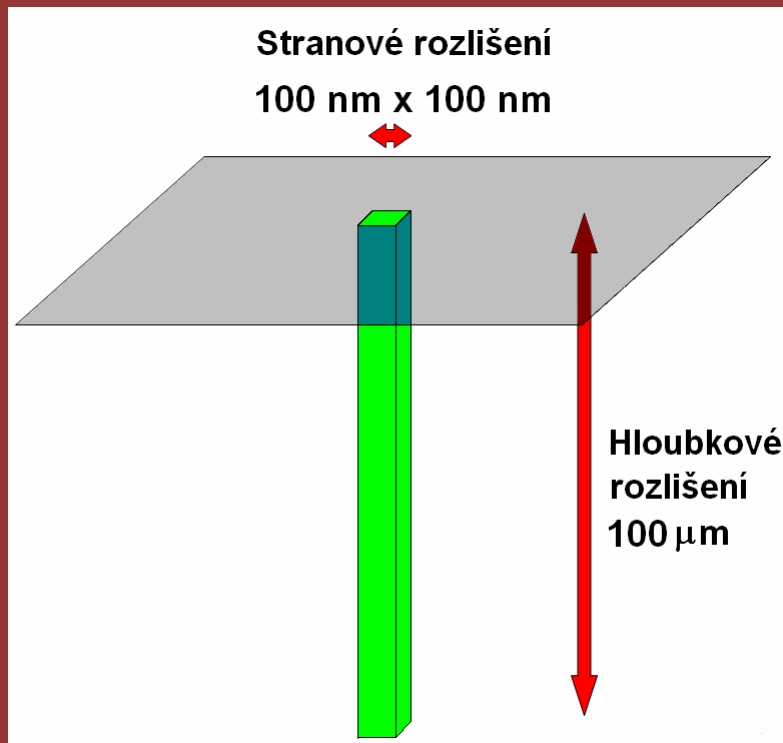
$$C_M = 1 \text{ ppm v Si}$$

$$UY_M^{\pm} = 4 \times 10^{-3}$$

$$V = 1 \text{ } \mu\text{m}^3$$



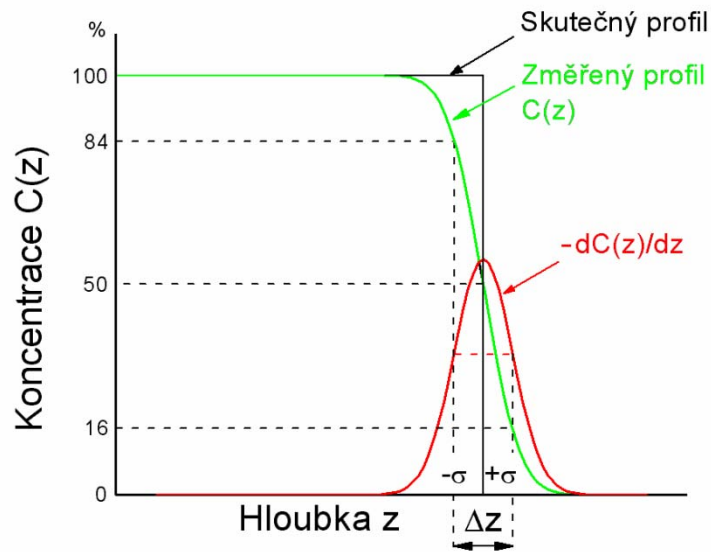
$$N_M^{\pm} = 200 \text{ iontů}$$



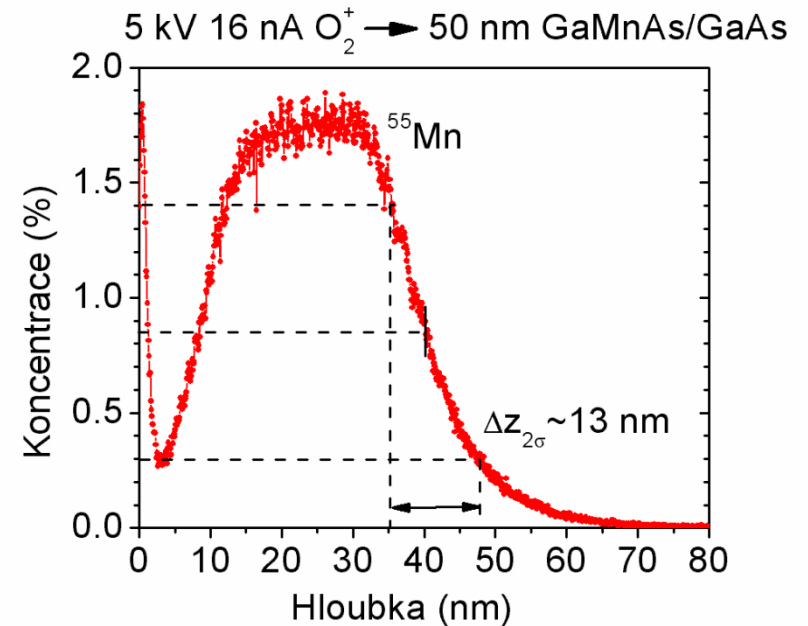
Analytické parametry DSIMS (5/7)

Hloubkové rozlišení DSIMS

Definice 1



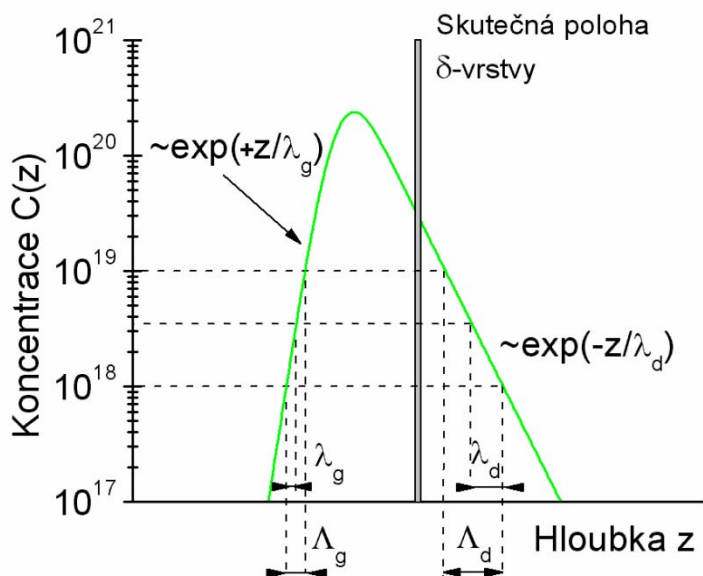
Příklad



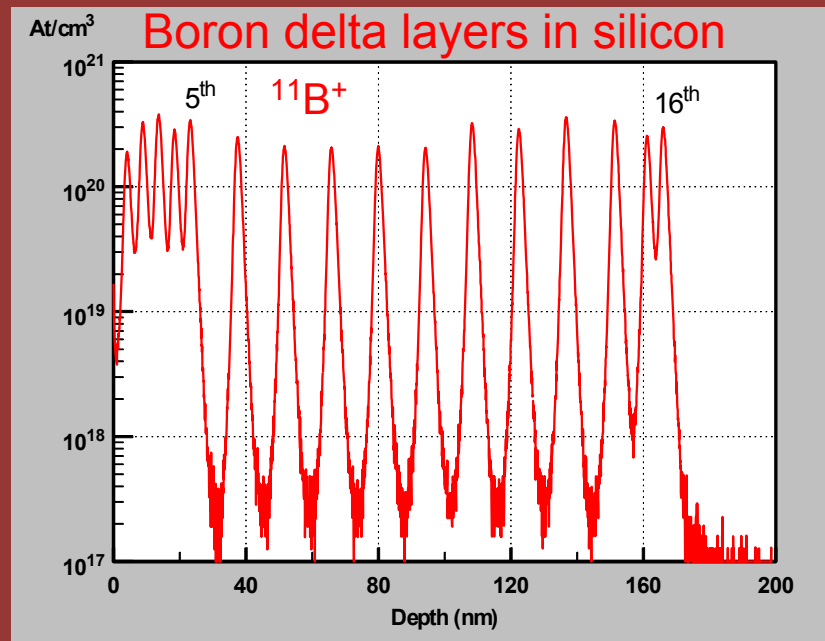
Analytické parametry DSIMS (6/7)

Hloubkové rozlišení DSIMS

Definice 2



Příklad



500 eV O₂⁺, 44°, při napuštění kyslíku, rastr 175 μm ,
Analyzovaná oblast \varnothing 33 μm , rychlost odprašování
1.5 nm/min., $\lambda_d=0.7$ nm, FWHM=1.8 nm

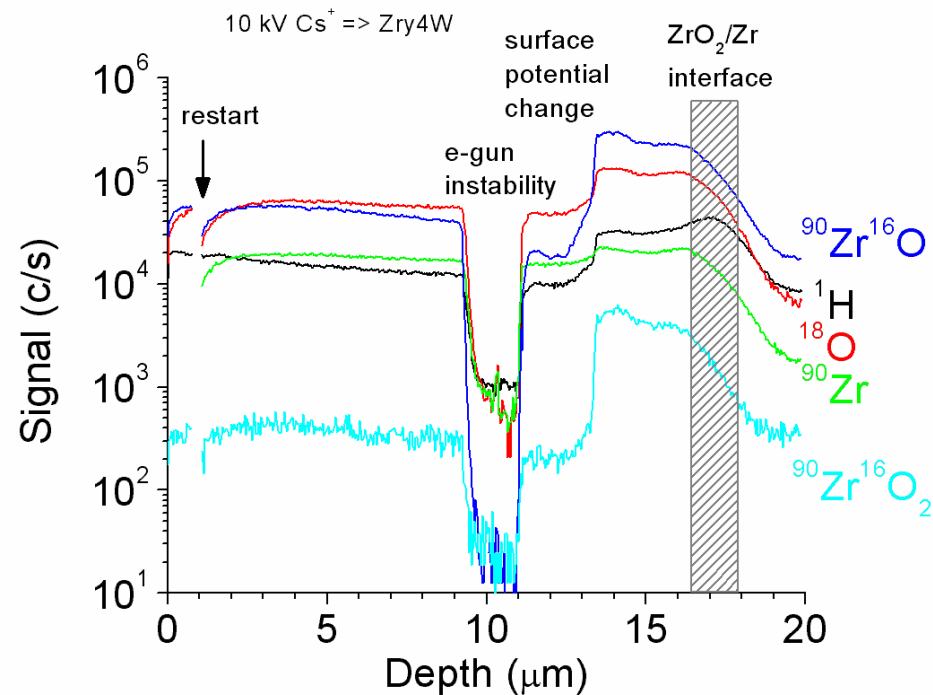
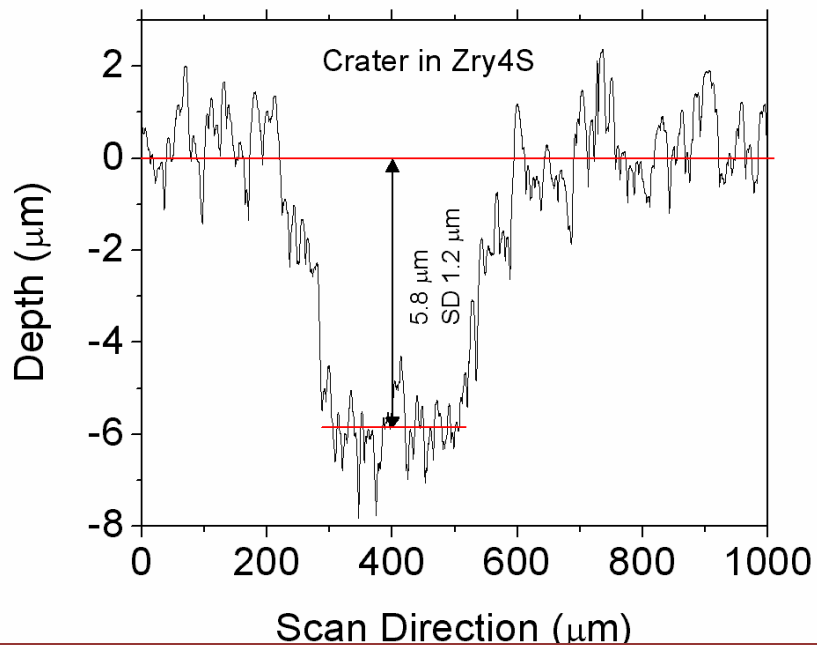
Analytické parametry DSIMS (7/7)

Hlubkové rozlišení DSIMS je omezeno:

- Kráterovým jevem
- Nabíjením povrchu (u málo vodivých vzorků)
- Kontaminací povrchu
- Drsností povrchu
- Informační hloubkou
- Promícháváním atomů ve srážkové kaskádě
- Radiačně zesílenou difuzí
- Chemickou segregací

Hlubkové rozlišení DSIMS lze částečně zlepšit dekonvoluční procedurou

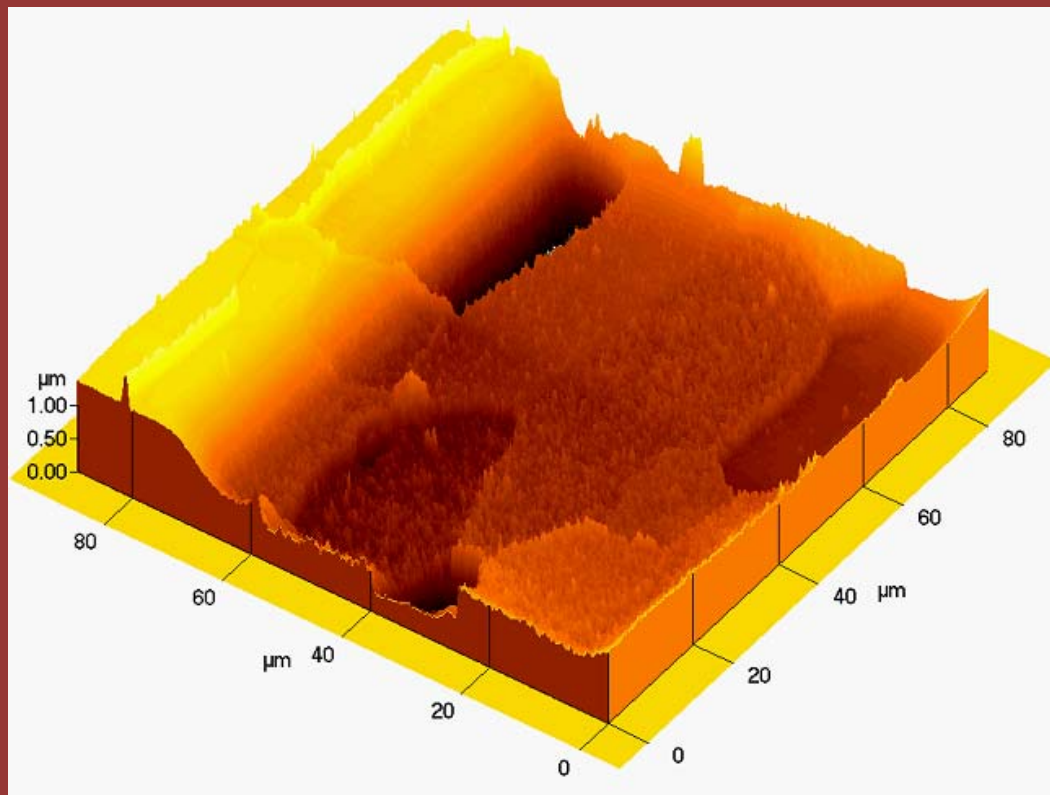
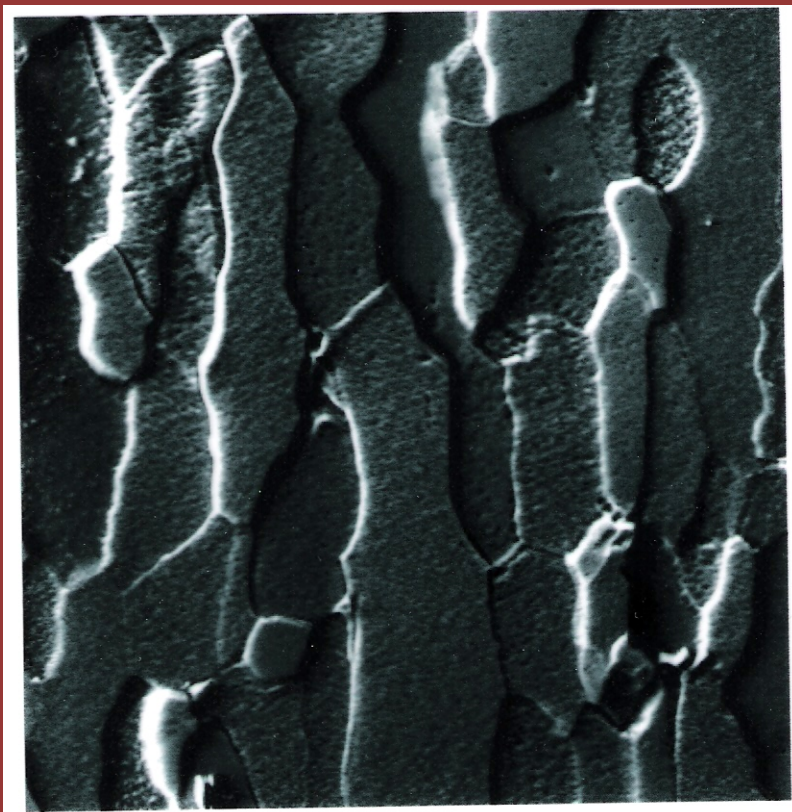
Testovací měření Zr-slitin na UJEP SIMS



Drsnost původního povrchu a další zdrsňování vlivem vlastní SIMS analýzy

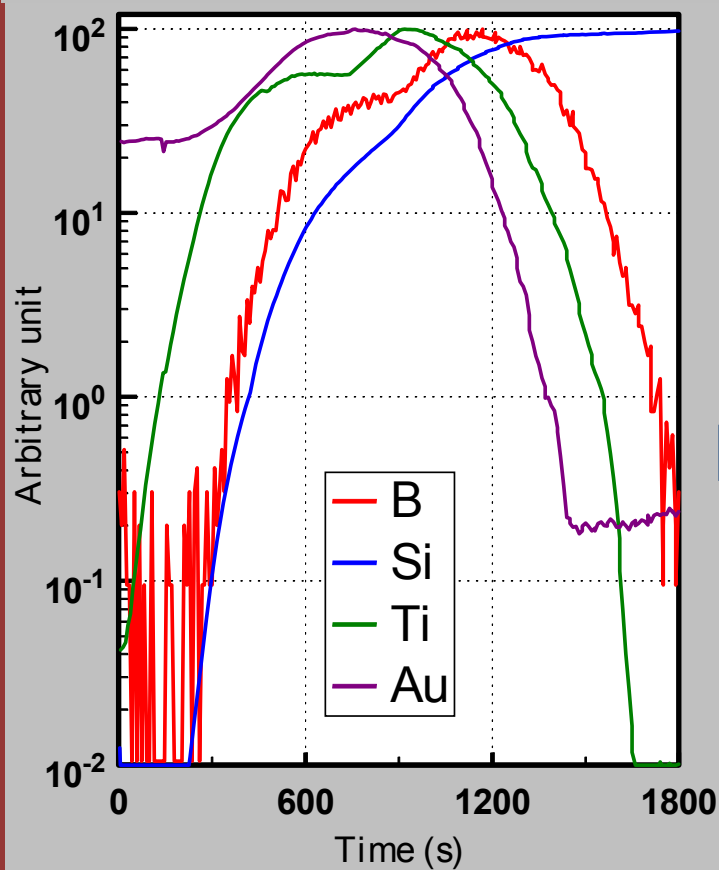
Nabíjení povrchu u nevodivých vzorků

Zdrsňování povrchu kovové slitiny při iontovém odprašování

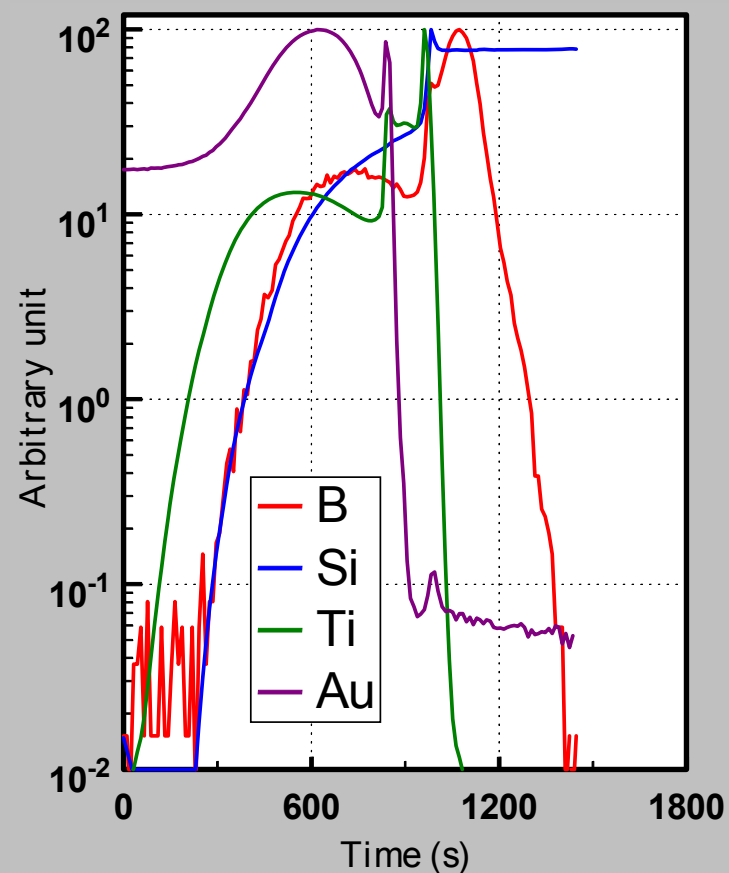


Analýza drsných povrchů

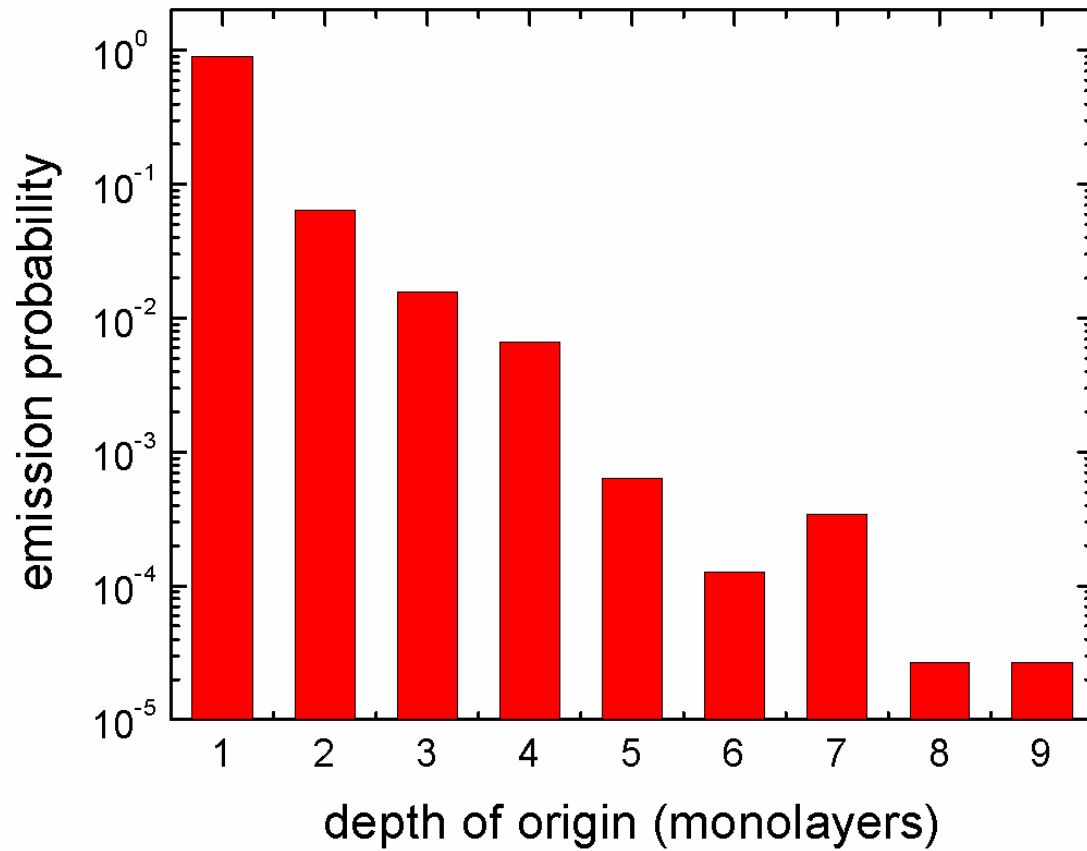
Bor v Au(900nm)/Ti(100nm)/Si



Rotace
vzorku



Informační hloubka SIMS



OBSAH

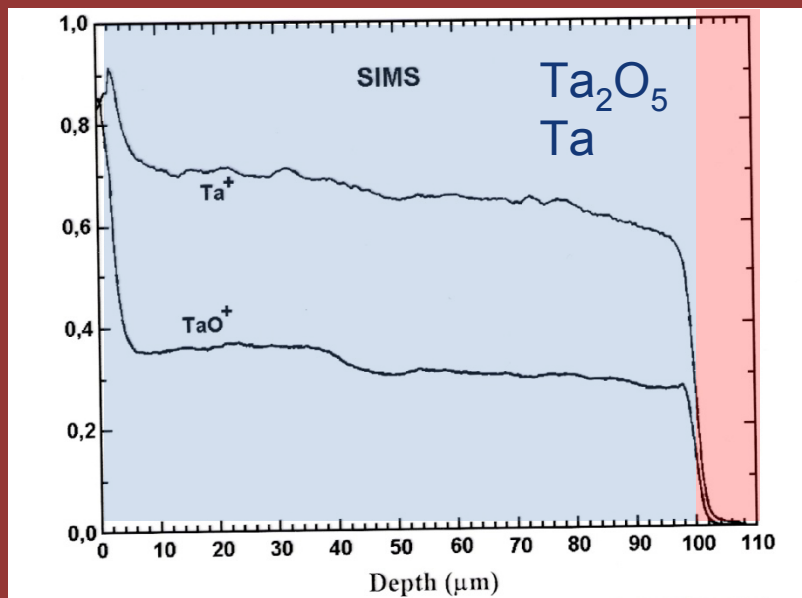
- Princip metody SIMS
- Analytický výstup SIMS
- Analytické parametry SIMS
- **Kvantitativní analýza SIMS**
- Analýza rozhraní a tenkých vrstev
- Srovnání s jinými metodami

Kvantitativní analýza SIMS (1/6)

Měřený proud sekundárních iontů

$$I_{M^{\pm}} = I_p \cdot [M] \cdot Y_{\text{tot}} \cdot \beta_{M^{\pm}} \cdot T$$

I_p proud primárních iontů
 $[M]$zlomková koncentrace prvku M
 Y_{tot}celkový odprašovací výtěžek
 $\beta_{M^{\pm}}$ionizační pravděpodobnost M
 T transmise spektrometru



Matricový jev

Kvantitativní analýza SIMS (2/6)

Metoda kalibračních standardů

1. Zhotovení nebo nákup kalibračního standardu
2. Změření kalibračního vzorku za stejných podmínek jako „reálného“ vzorku
3. Výpočet relativního citlivostního faktoru (RSF)
4. Převod škály SIMS intenzit (counts/s) na koncentrace (at/cm^3) u „reálného“ vzorku

Nutné podmínky kvantitativní SIMS analýzy:

- stav rovnovážného odprašování
- lineární závislost signálu SIMS na koncentraci => splněno pouze pro nízké koncentrace (do několika procent)

Kvantitativní analýza SIMS (3/6)

1. Implantovaný kalibrační standard

Energie implantace: ~100 keV pro hmoty do 16
~200 keV pro hmoty do 35
~400 keV pro hmoty do 65
~600 keV pro hmoty do 100
~800 keV pro hmoty do 150
~1 MeV pro hmoty do 200

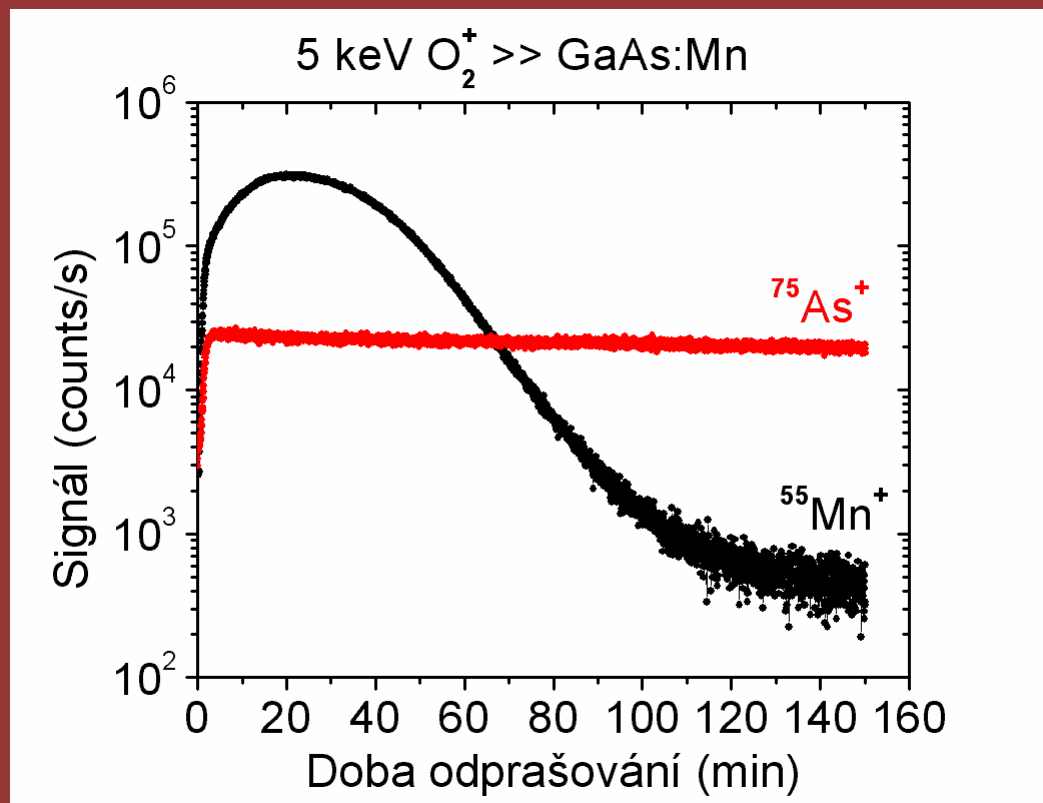
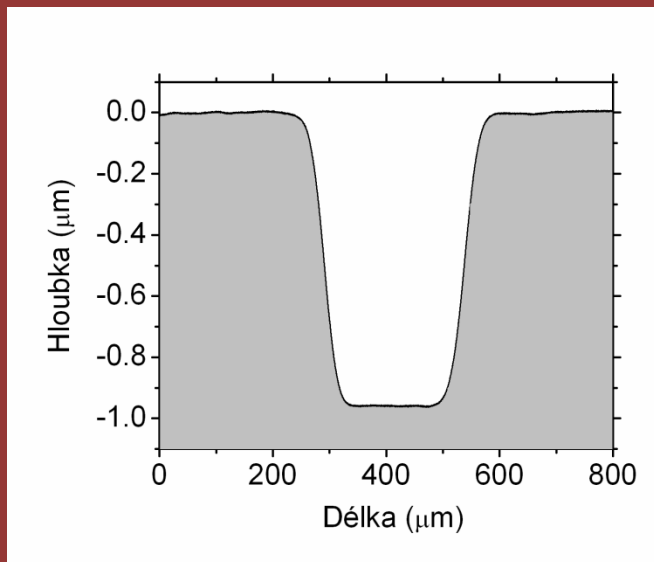
Dávka implantace: 1×10^{14} až 1×10^{16} cm^{-2}

Příklad:

360 keV ^{55}Mn do GaAs, Dávka $\phi = 5 \times 10^{15}$ cm^{-2} ,
implantovaná plocha 2“, cena \$1000

Kvantitativní analýza SIMS (4/6)

2. Změření kalibračního vzorku 360 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ^{55}Mn v GaAs



Kvantitativní analýza SIMS (5/6)

3. Výpočet RSF

$$RSF_{ik} = \frac{\phi_{ij}}{D} \frac{I_{kl,kalib}^{\pm} / \gamma_{kl}}{\langle I_{ij,kalib}^{\pm} \rangle}$$

$$\phi_{ij} = \phi_{Mn55} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

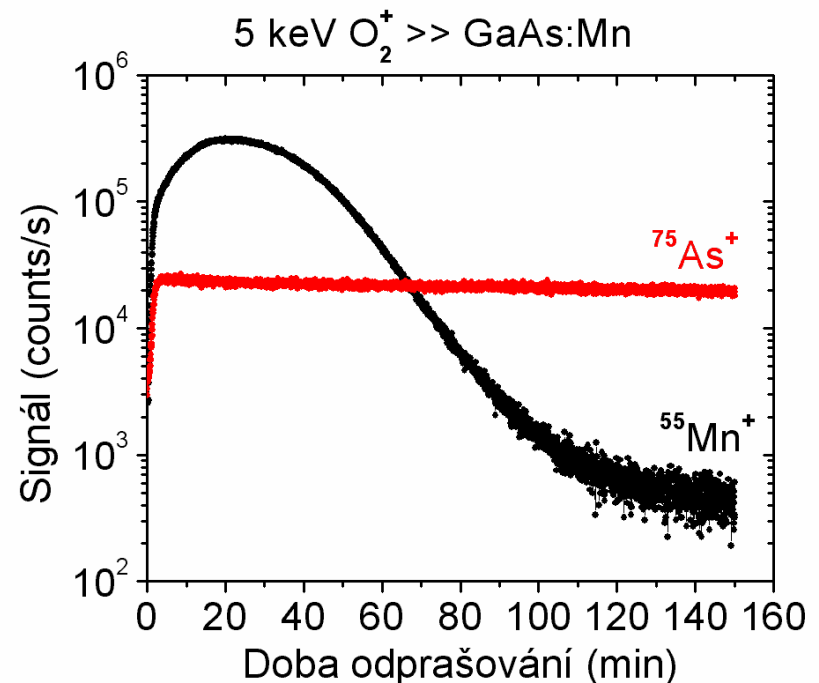
$$D = 960 \text{ nm}$$

$$I_{As75,kalib}^{+} = 2.1 \times 10^4 \text{ counts/s}$$

$$\gamma_{kl} = \gamma_{As75} = 1$$

$$\langle I_{Mn55,kalib}^{+} \rangle = 8 \times 10^4 \text{ counts/s}$$

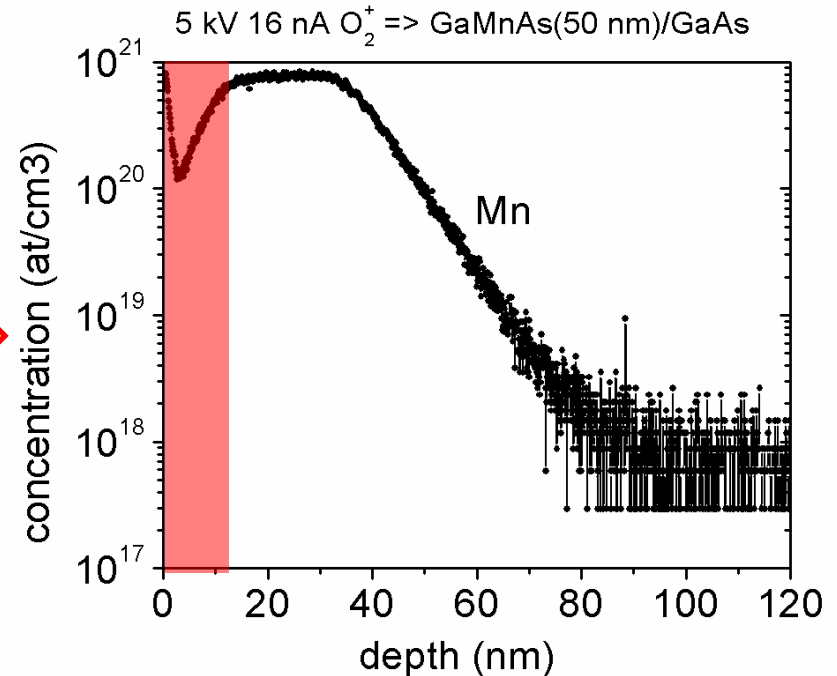
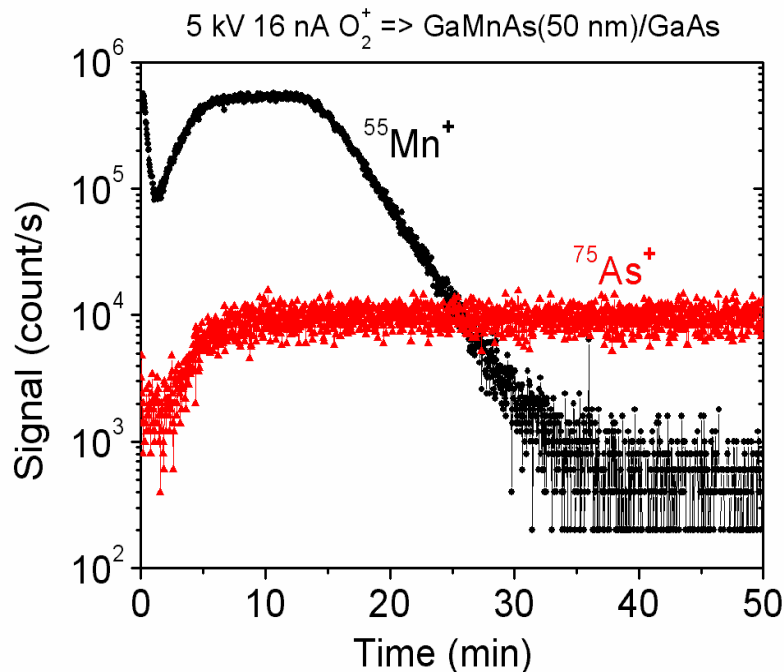
$$RSF_{ik} = RSF_{Mn,GaAs} (5 \text{ keV } O_2^{+}, \text{ref. As}) \\ = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$



Kvantitativní analýza SIMS (6/6)

4. Převod škály counts/s na at/cm³ bod po bodu

$$C_{ik} = \frac{I_{ij}^+ / \gamma_{ij}}{I_{km}^+ / \gamma_{km}} RSF_{ik}$$



Kvantitativní analýza SIMS

SIMS funguje „bez“ teorie !

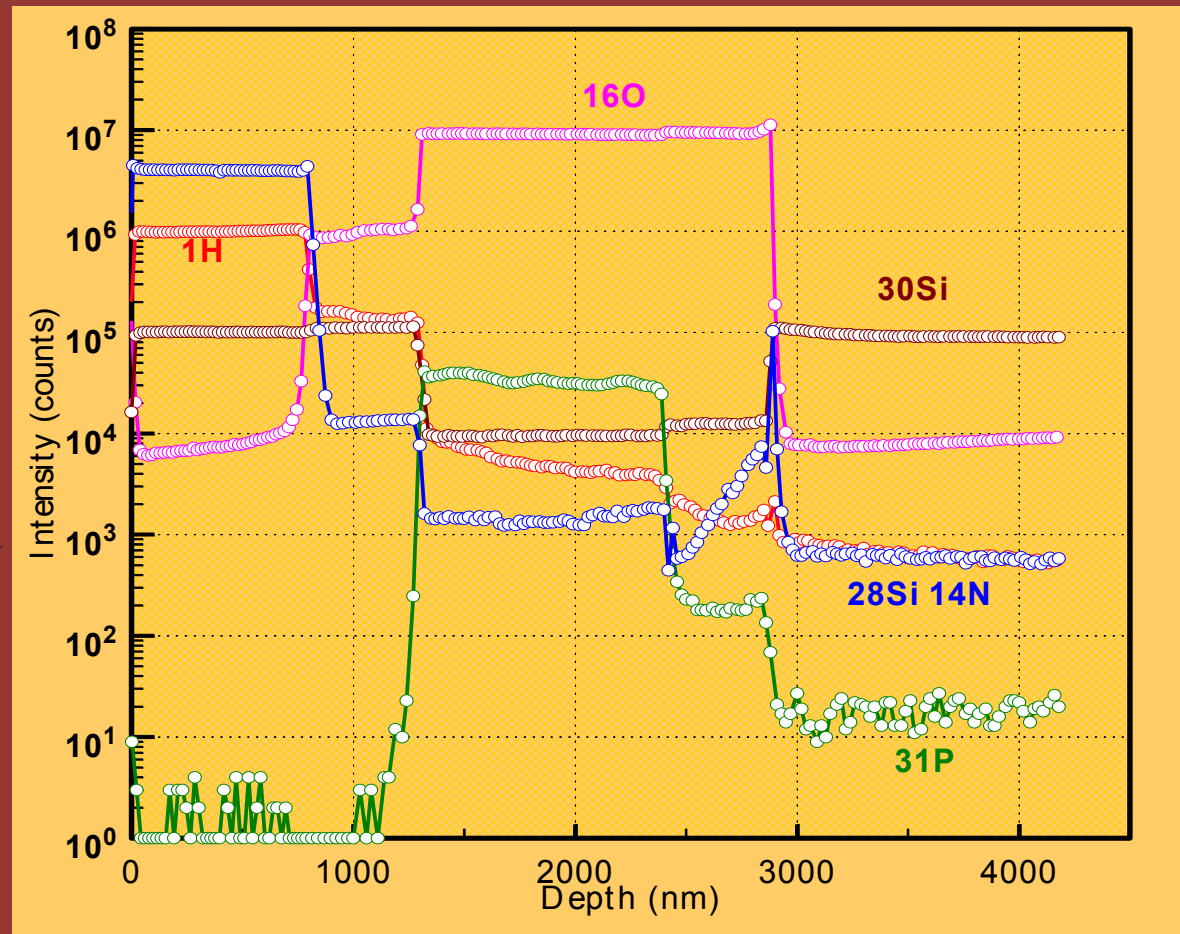
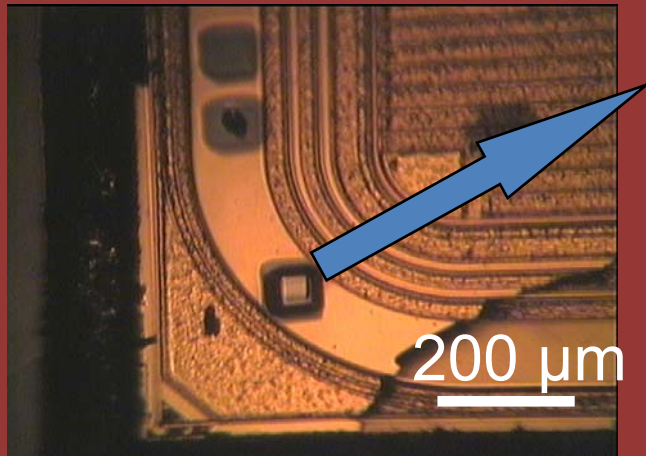
OBSAH

- Princip metody SIMS
- Analytický výstup SIMS
- Analytické parametry SIMS
- Kvantitativní analýza SIMS
- **Analýza rozhraní a tenkých vrstev**
- Srovnání s jinými metodami

Aplikace SIMS na analýzu rozhraní a tenkých vrstev

Multivrstvy

Si ₃ N ₄	800 nm
a-Si	500 nm
BPSG	1100 nm
SiO ₂	500nm
Si wafer	

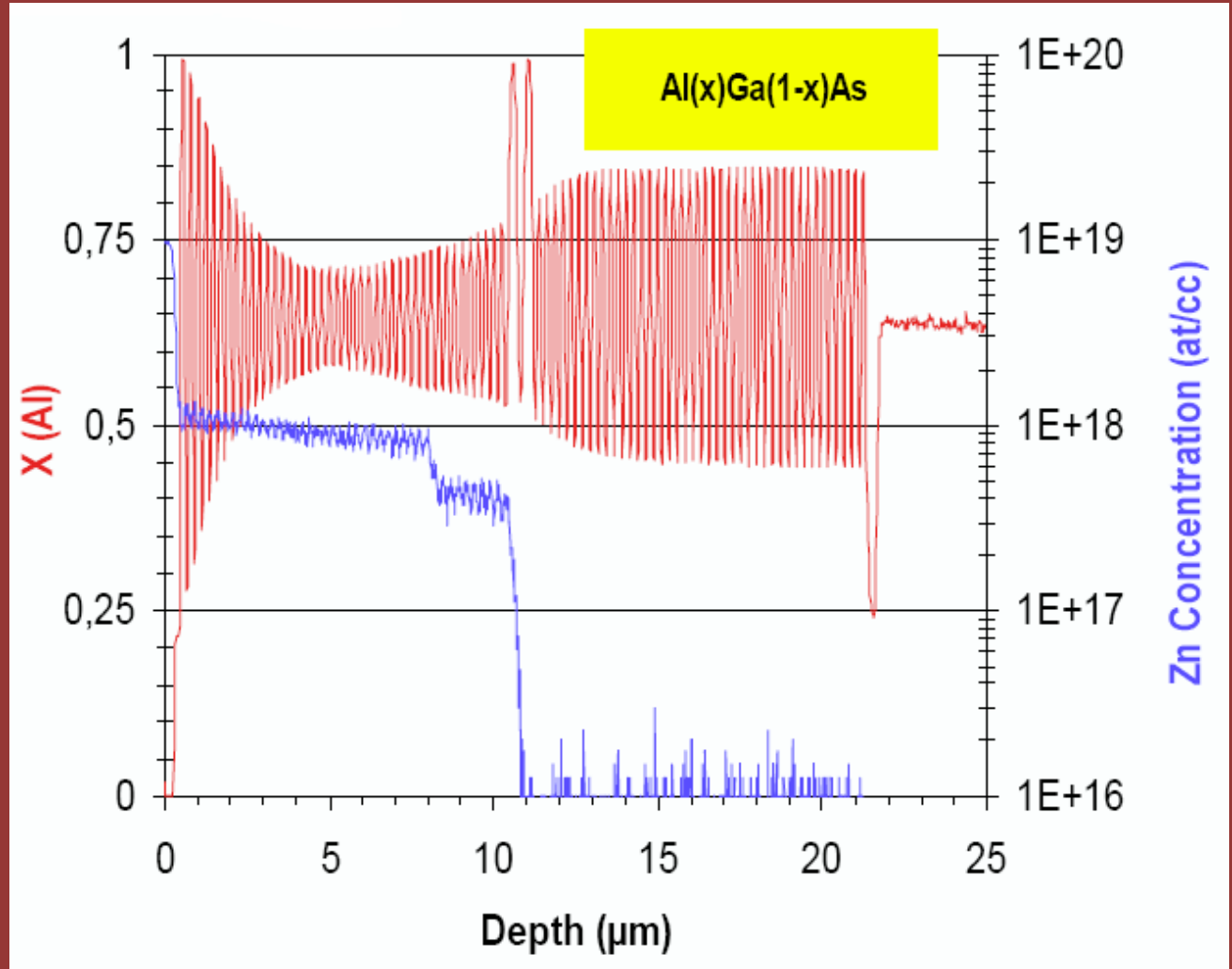


BPSG=Boron Phosphorus Silicon Glass

S laskavým svolením Dr. Philippe Saliot, CAMECA, France

Aplikace SIMS na analýzu rozhraní a tenkých vrstev

VCSEL
struktura

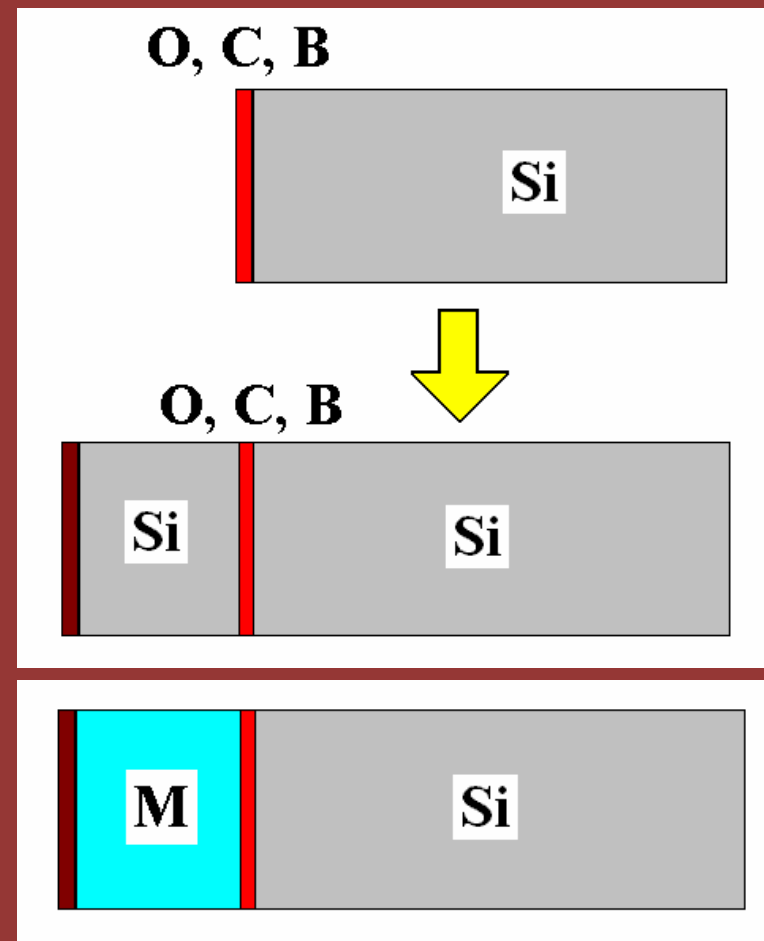
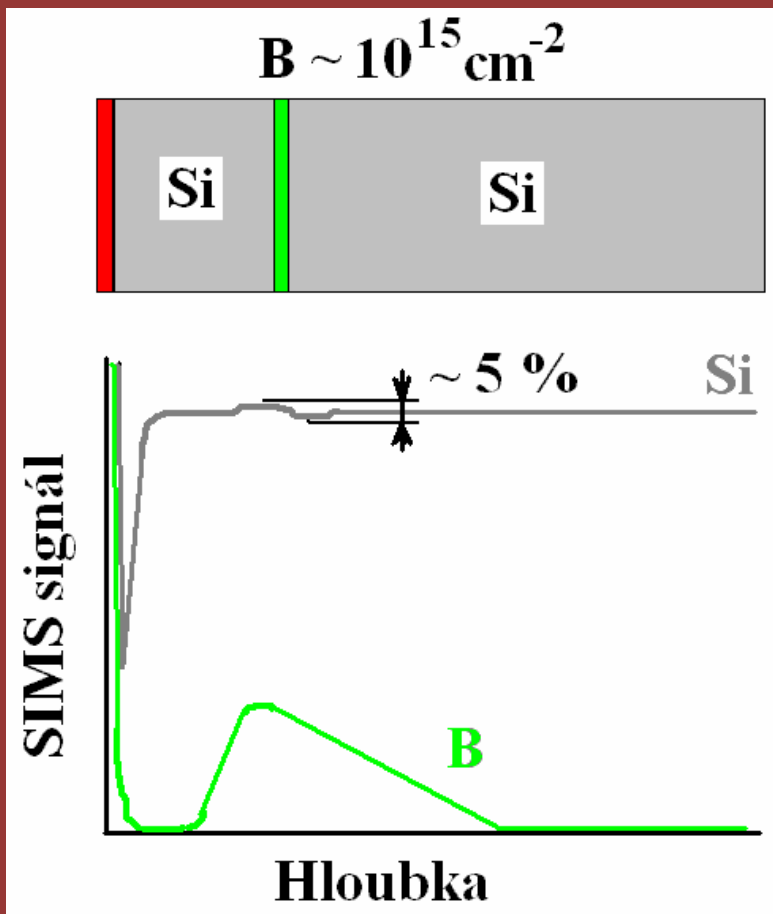


VCSEL=Vertical Cavity
Surface Emitting Laser

S laskavým svolením Maurice Quillec, Probion Analysis, France

Aplikace SIMS na analýzu rozhraní a tenkých vrstev

Analýza povrchové monovrstvy nebo rozhraní uvnitř vzorku



OBSAH

- Princip metody SIMS
- Analytický výstup SIMS
- Analytické parametry SIMS
- Kvantitativní analýza SIMS
- Analýza rozhraní a tenkých vrstev
- **Srovnání s jinými metodami**

- Když zbyde čas