

Analyse sehr dünner Schichten mit Röntgen-Fluoreszenz

Leistungsfähigkeit und Nachweisgrenzen

E.Blokhina, F.Eggert, M.Haschke*, W.Klöck, W.Scholz

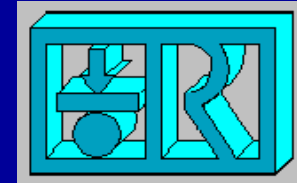
Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein, Germany

* Institut für Gerätebau GmbH, Berlin, Germany

- Physikalisches Prinzip, Basics der Theorie
- Schichtbeispiele, Nachweisgrenzen und maximale Dicken
- Anwendungen und Geräteanforderungen
- Die Schichtanalytik-Software
- Zusammenfassung

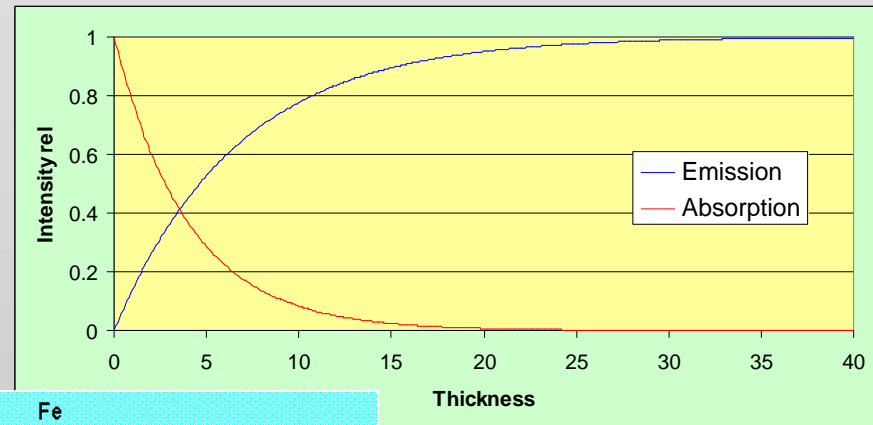
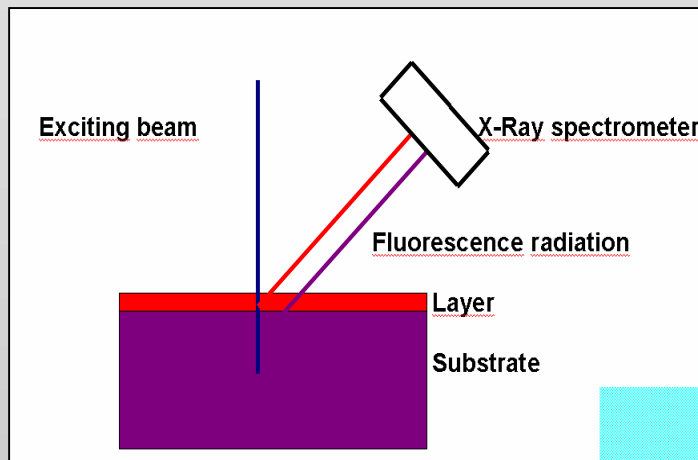
RFA Schichtdickenanalyse

Physikalisches Prinzip



■ Basics

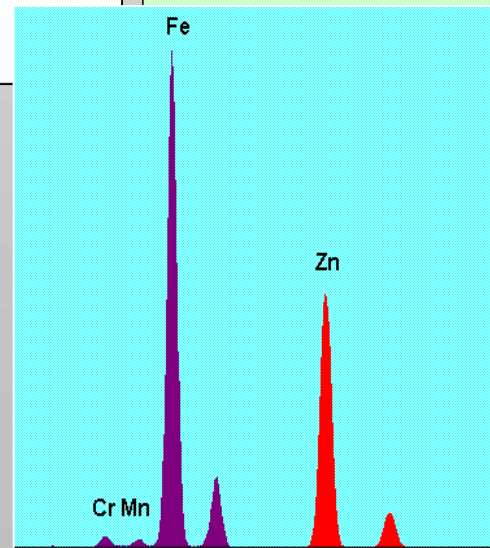
Impulsrate = f (Dicke)



Anregung der Schicht und Basis mit Röntgenstrahlung.

Messergebnis aus Fluoreszenzstrahlung von Schicht und Substrat.

Spektrum:

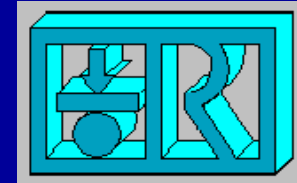


Die gemessenen Impulsraten ändern sich mit der Dicke.

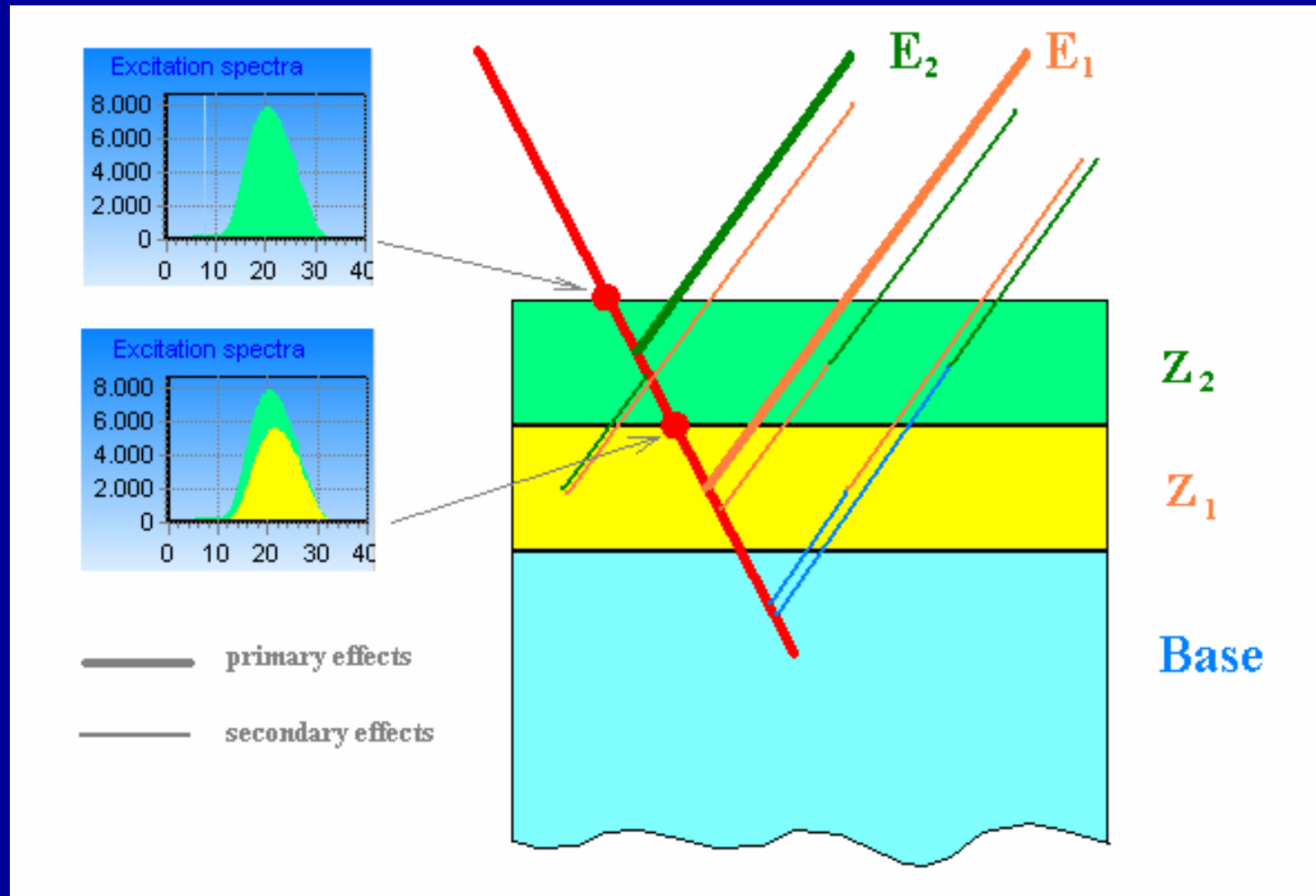
Die Schichtimpulsraten nehmen mit zunehmender Dicke zu – die Impulsrate der Basis nimmt ab

RFA Schichtdickenanalyse

Mehrfachschichten

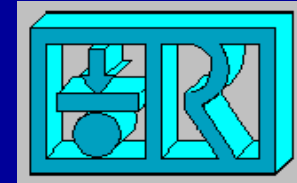


- Basics (Emission)



RFA Schichtdickenanalyse

Theorie



■ Basics (Emission)

-eine Monoelement-Schicht

-ohne Enhancements

$$\frac{I_{meas,i}}{I_{\infty,i}} = \int_{E_{abs}}^{E_{max}} N(E) \tau_i(E) Abs_i(E) dE \quad / \quad \int_{E_{abs}}^{E_{max}} N(E) \tau_i(E) dE$$

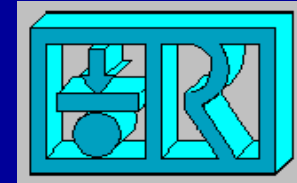
$$Abs_i(E) = 1 - \exp\left[-\left(\mu_i^0(E) \csc(\varphi) + \mu_i^{emis} \csc(\phi)\right) \times \rho \times d\right]$$

$\tau_i(E)$ - Wirkungsquerschnitt für Photonen der Energie E für Element i

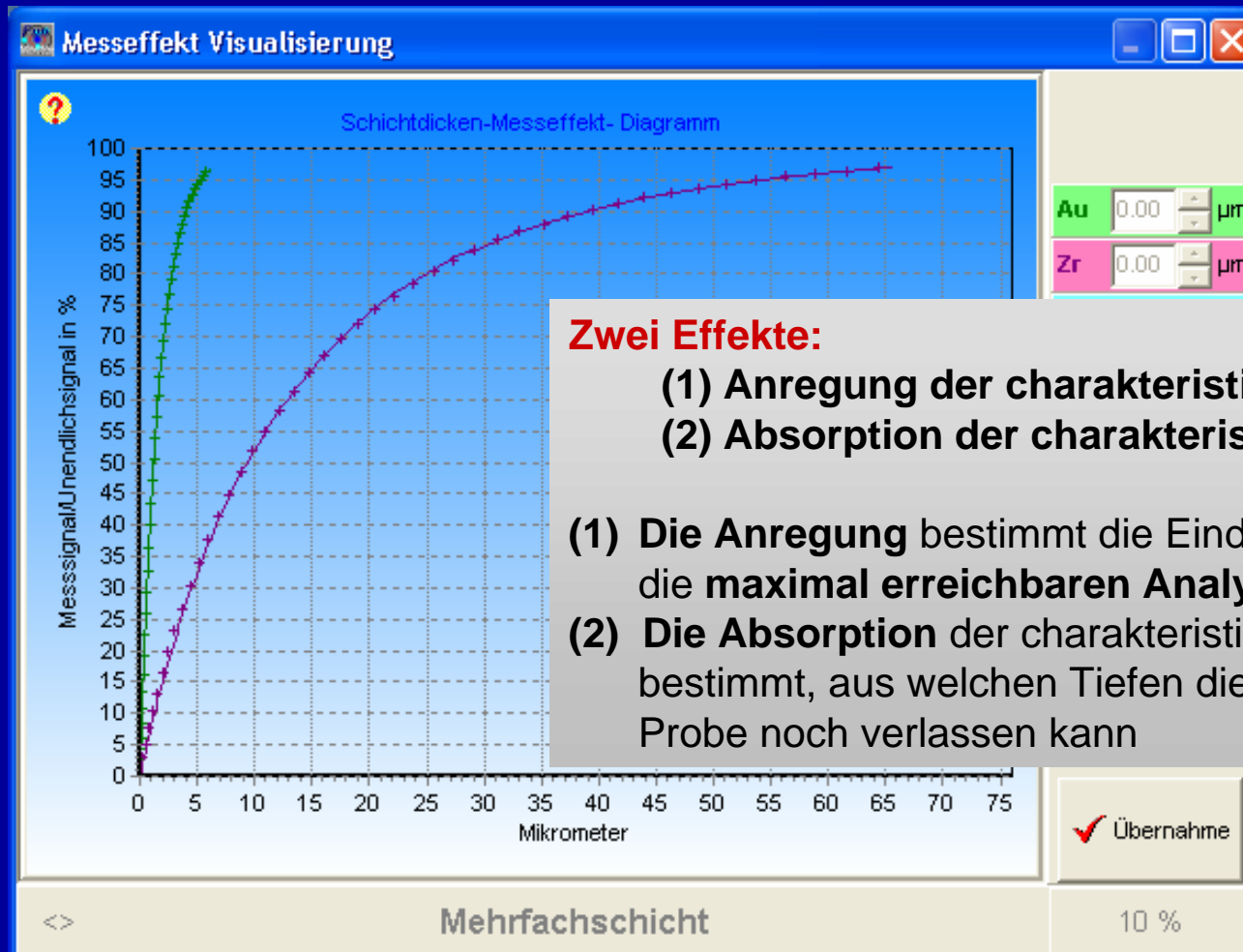
- ▶ Integration über Anregungsspektrum und Exponentialfunktionen
- ▶ Berücksichtigung des energieabhängigen Einflusses des Wirkungsquerschnittes

RFA Schichtdickenanalyse

Grenzen



■ Dicke Schichten / Analysentiefe der RFA?



Au-L

Zr-K

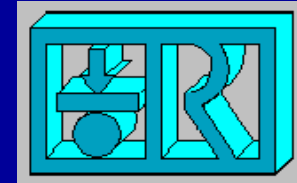
Zwei Effekte:

- (1) Anregung der charakteristischen Strahlung
- (2) Absorption der charakteristischen Strahlung

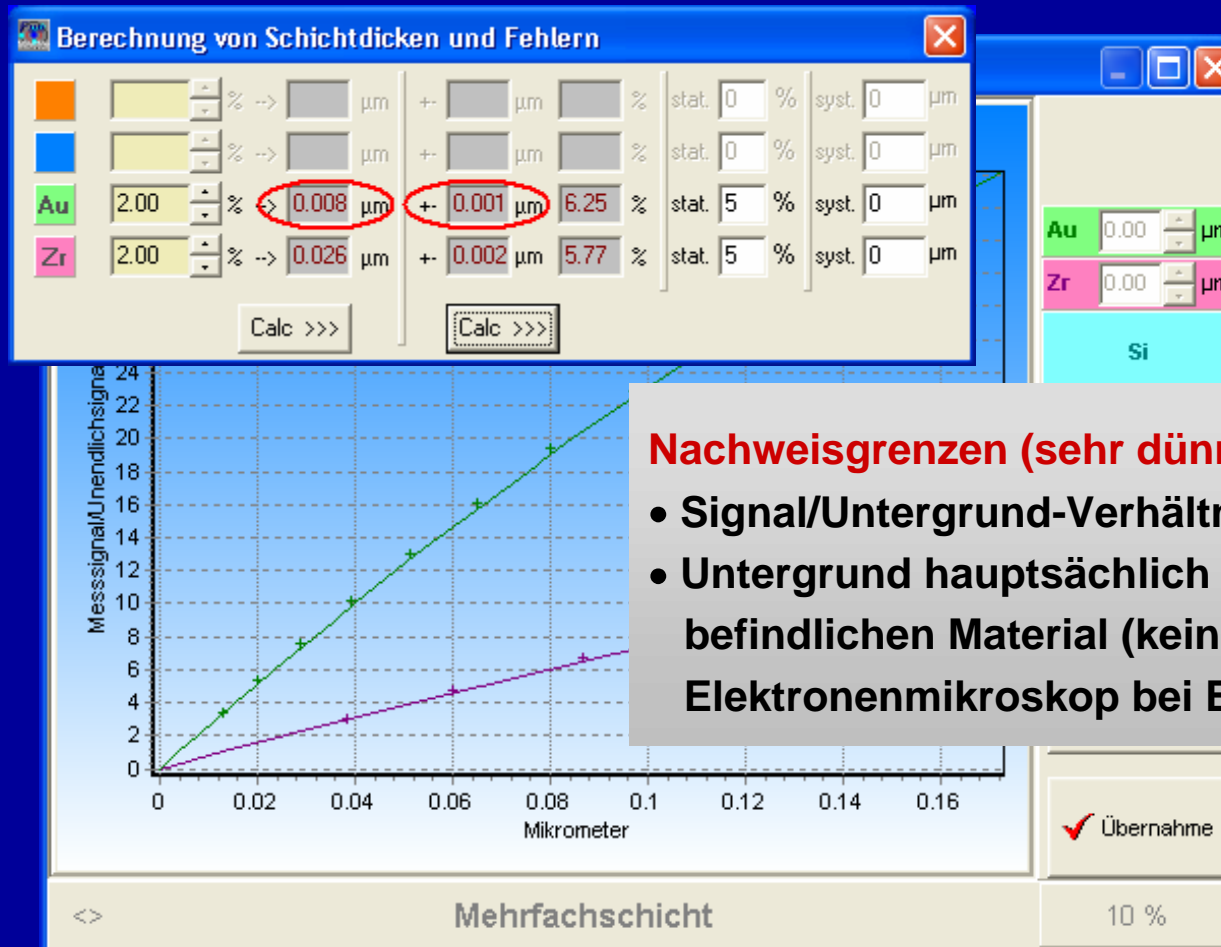
- (1) Die Anregung bestimmt die Eindringtiefe und begrenzt die maximal erreichbaren Analysendicken.
- (2) Die Absorption der charakteristischen Strahlung bestimmt, aus welchen Tiefen die Röntgenstrahlung die Probe noch verlassen kann

RFA Schichtdickenanalyse

Grenzen



■ Dünne Schichten / Nachweisgrenzen der RFA?



Wechsel zu niederenergetischer Strahlung:

Au-M

Zr-L

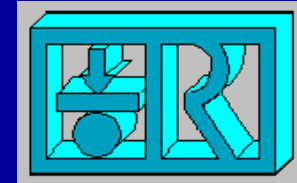
Nachweisgrenzen (sehr dünne Schichten):

- Signal/Untergrund-Verhältnisse
- Untergrund hauptsächlich aus dem unter der Schicht befindlichen Material (keine Bremsstrahlung wie im Elektronenmikroskop bei Elektronenanregung)

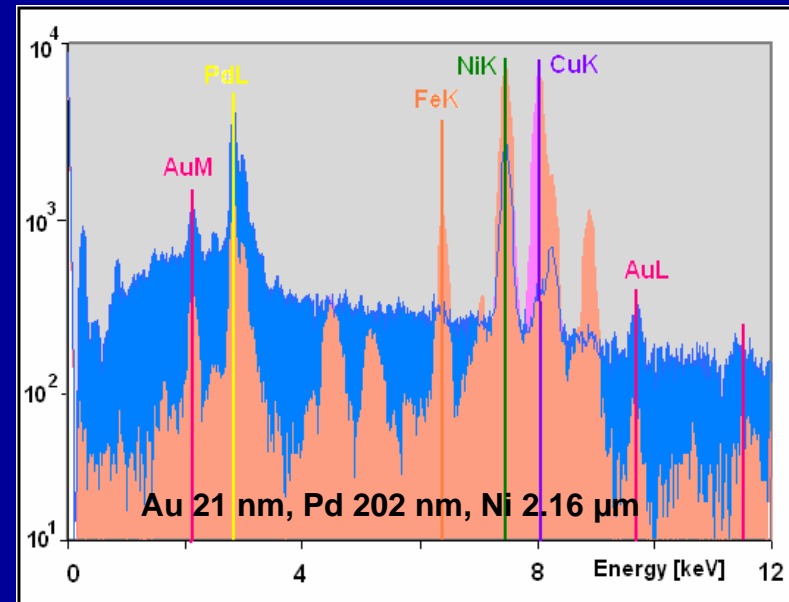
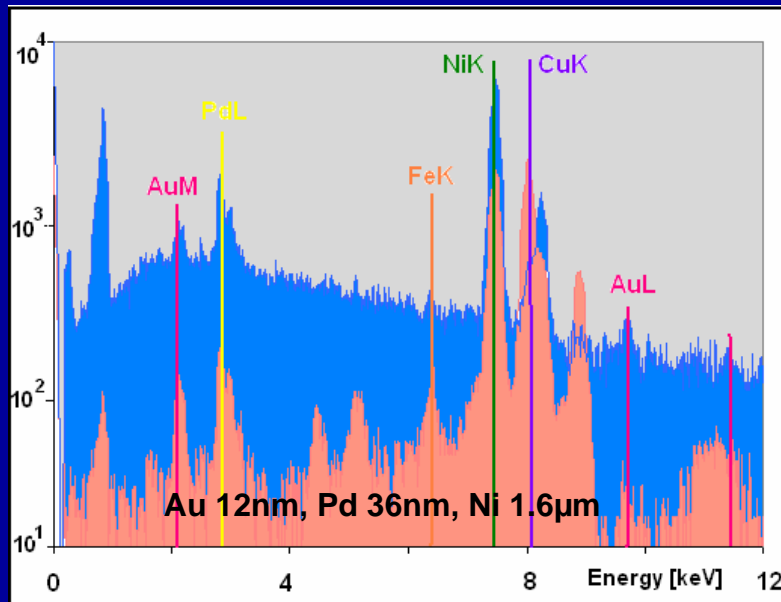
Messsignal von 2% einer massiven Gold-Probe entspricht nur 8 nm Au und 5% stat. Fehler nur 1 nm im absoluten Fehler !

RFA Schichtdickenanalyse

Vergleich



■ Spektren von Au/Pd/Ni Schichten auf Cu

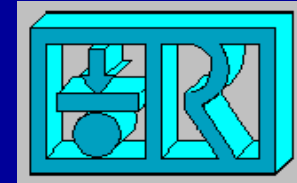


Bei der Anregung mit Elektronen in einem REM (blau) erfolgt die Abbremsung der Elektronen in den obersten Materialschichten. Dadurch werden für diese Schichten hohe Signalintensitäten selbst für dünnste Schichten erreicht, aber es gibt auch einen hohen spektralen Untergrund (Bremsstrahlung) → begrenzt Empfindlichkeit.

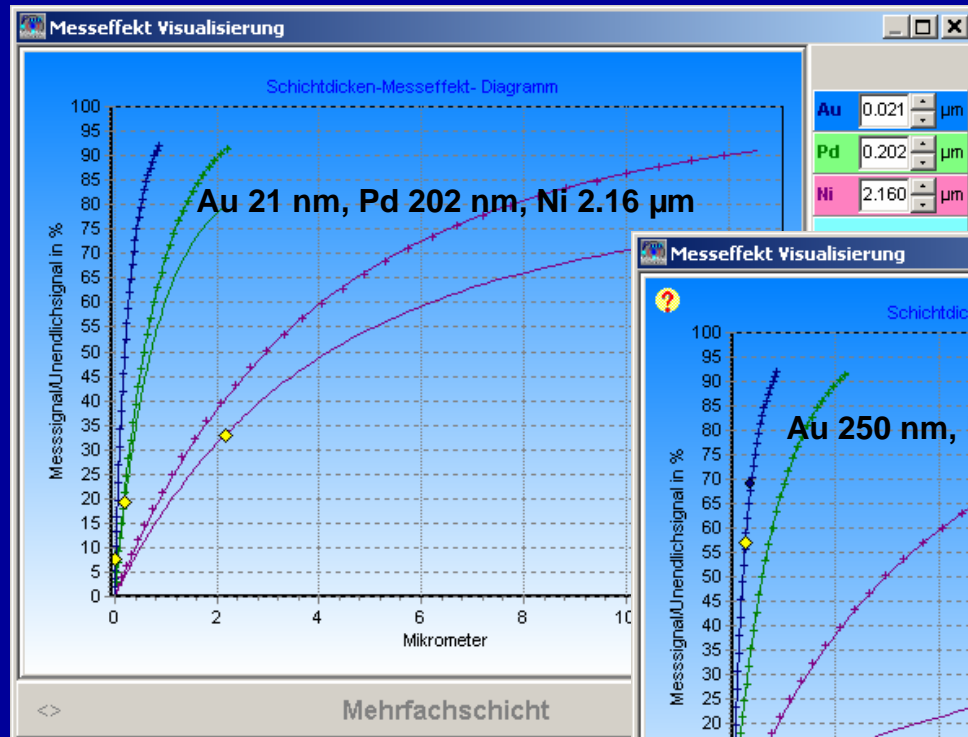
Das RFA-Spektrum (rot) hat diese Untergrundkomponente nicht, aber dafür eine höhere Eindringtiefe → wesentlicher Vorteil bei der Analyse von Mehrfachschichten.

RFA Schichtdickenanalyse

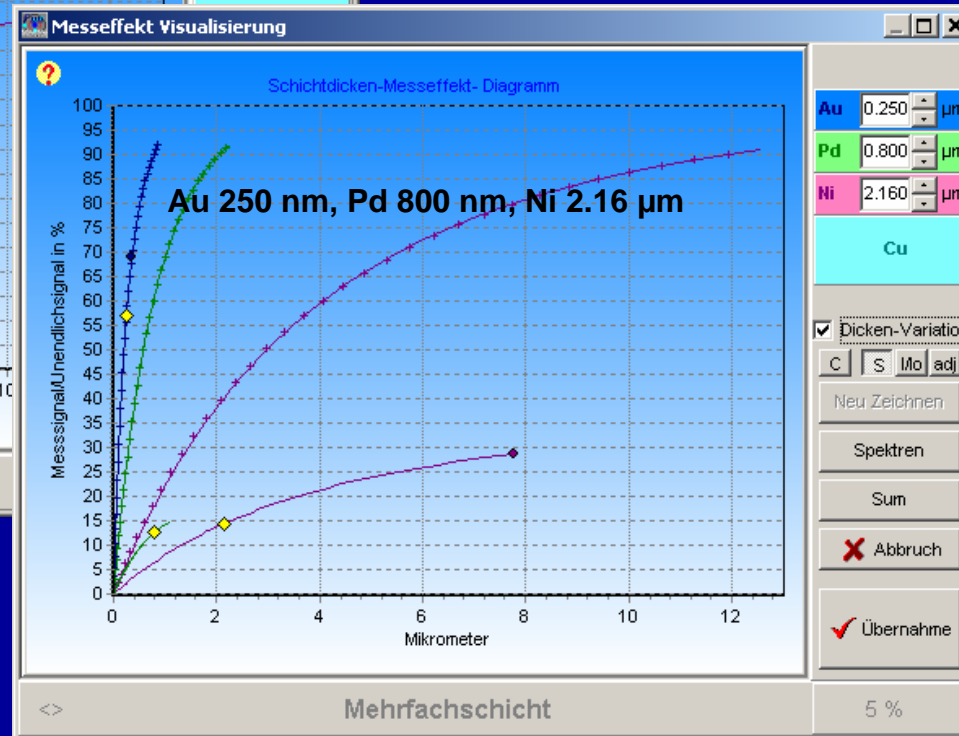
Mehrfachschichten



■ Messkurven von Au/Pd/Ni Schichten auf Cu (standardfrei)



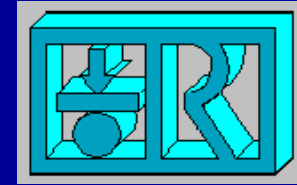
Bei gegebener Dicke einer Deckschicht ändern sich die Messkurven aller darunter liegenden Schichten.



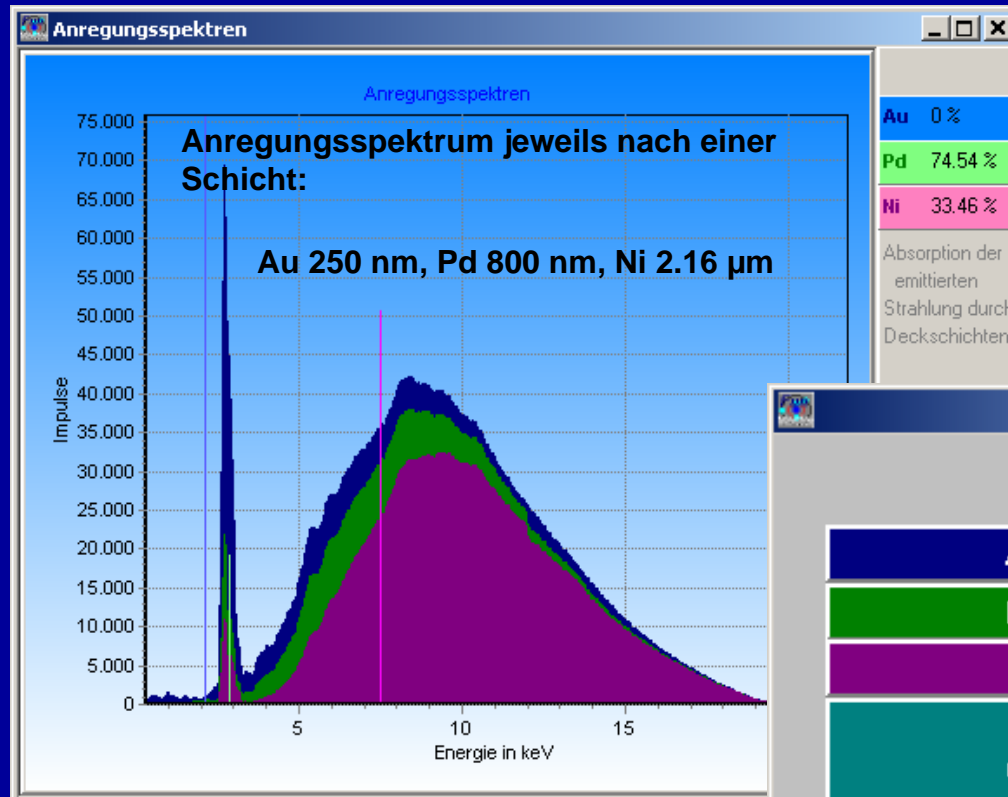
Auch unter 250 nm Gold sind 800 nm Pd oder bis zu 8 µm Ni messbar! →

RFA Schichtdickenanalyse

Mehrfachschichten



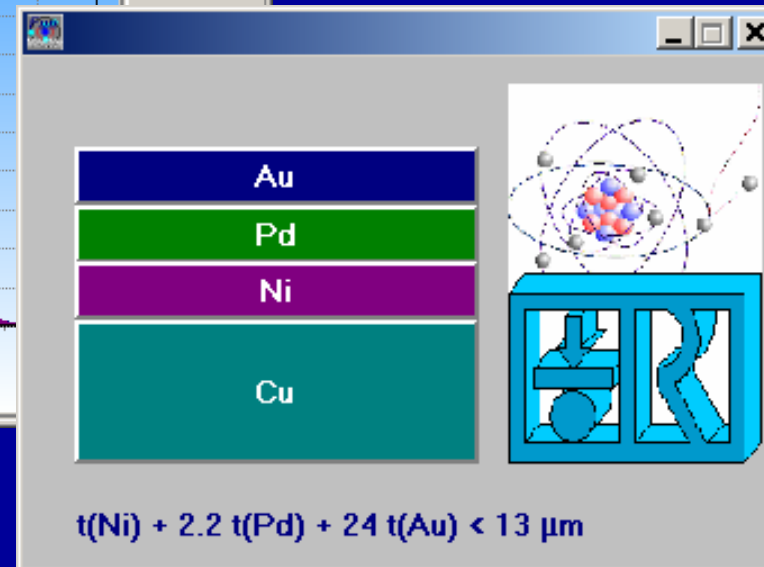
■ Messung von Au/Pd/Ni Schichten auf Cu (standardfrei)



Anregung und Absorption müssen Schicht für Schicht berücksichtigt werden.

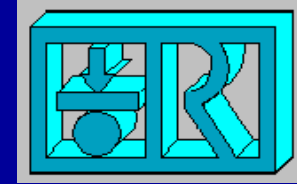


Die Summenformel erfasst die Grenze der maximal analysierbaren Gesamtschichtdicke. In ihr sind die Schichtelemente gewichtet.



RFA Schichtdickenanalyse

Mehrfachschichten

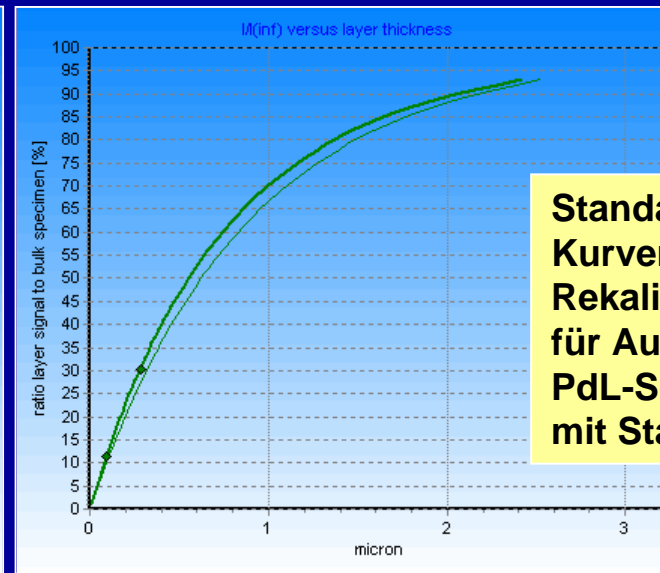
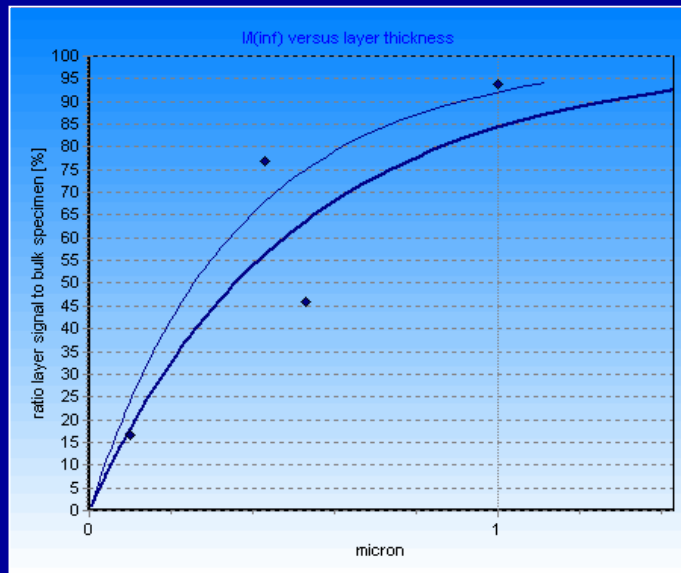


■ Messung von Au/Pd/Ni Schichten auf Cu (mit Standards)

Eine **Rekalibration** kann erforderlich sein da

- die Fundamental-Parameter nicht exakt bekannt sind, speziell für niedere Energien
- die Gerätegeometrie nicht genau bestimmbar ist

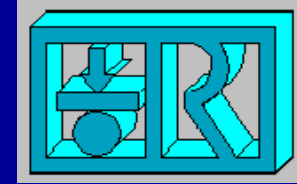
Für die Rekalibration sind Referenzen zu messen und deren Intensitäten zu berechnen. Die Dicken-Korrektur wird dann mittels eines Polynoms vorgenommen. Insbesondere für sehr dünne Schichten ist es allerdings sehr schwierig zuverlässige Referenzen zubekommen so dass man oft auf standardfreie Analytik angewiesen ist.



Standardfreie
Kurven und
Rekalibration
für AuM- und
PdL-Schichten
mit Standards.

RFA Schichtdickenanalyse

Dünne Schichten



■ Messung von Au/Pd/Ni Schichten auf Cu - Nachweisgrenzen

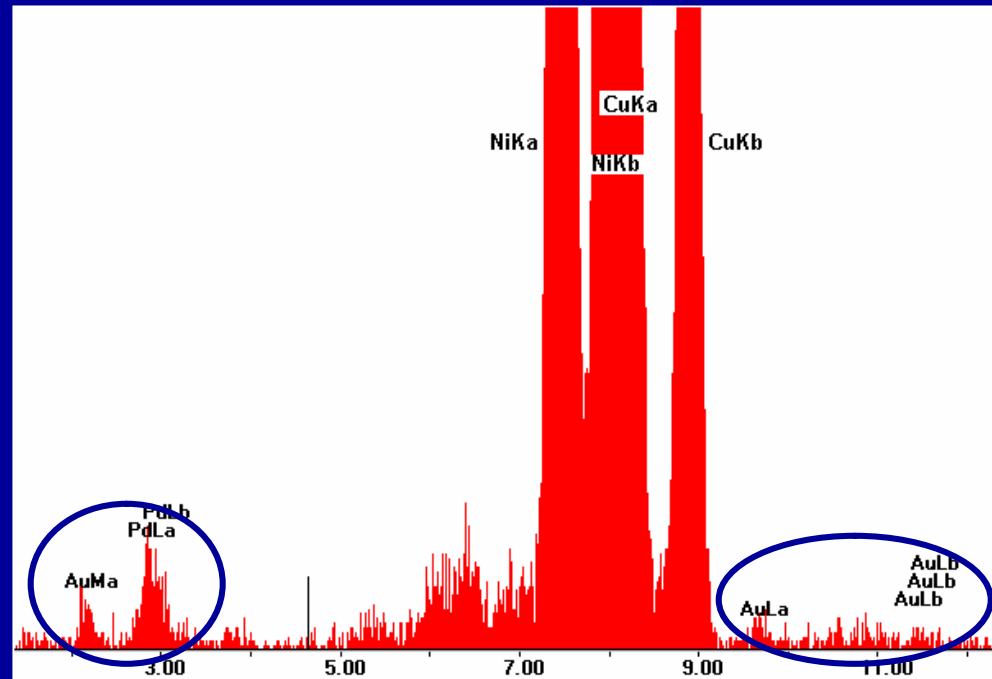
Sehr dünne Schichten liefern nur schwache Signale. Um diese messen zu können, sind hochauflösende Detektoren erforderlich, die auch im niederen Energiebereich empfindlich sind.

Nachweisgrenzen (60s):

15 kV, 140 μ A, 50 μ m, Vacuum

MDL-Au(M): 0.7 nm

MDL-Pd(L): 1.7 nm



Spektrum 16 nm Au auf 36 nm Pd (auf Ni, Au-Basis)

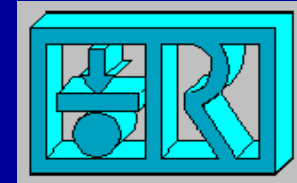
Messzeit 20 s

⇒ **Peaks sehr klein !!**

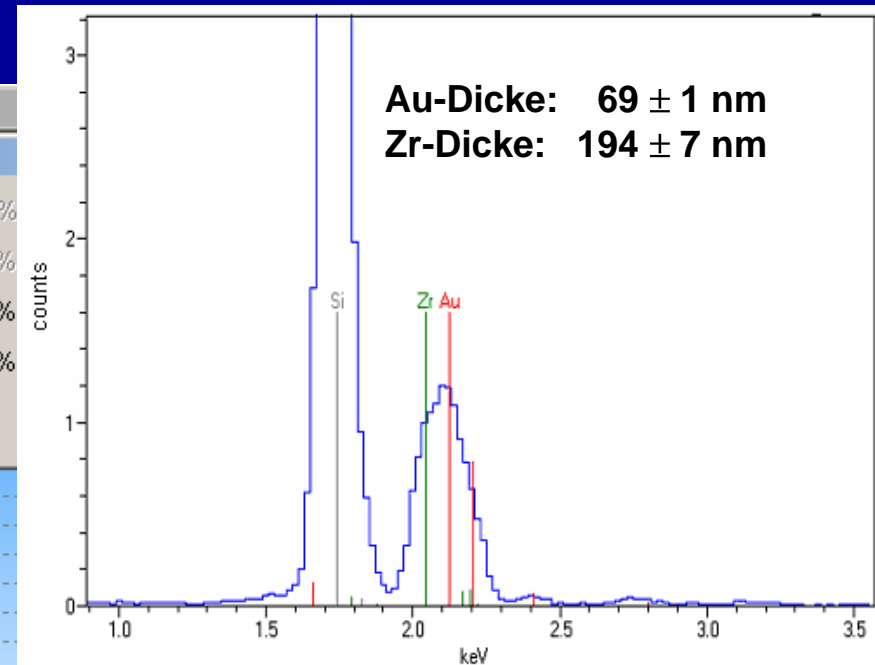
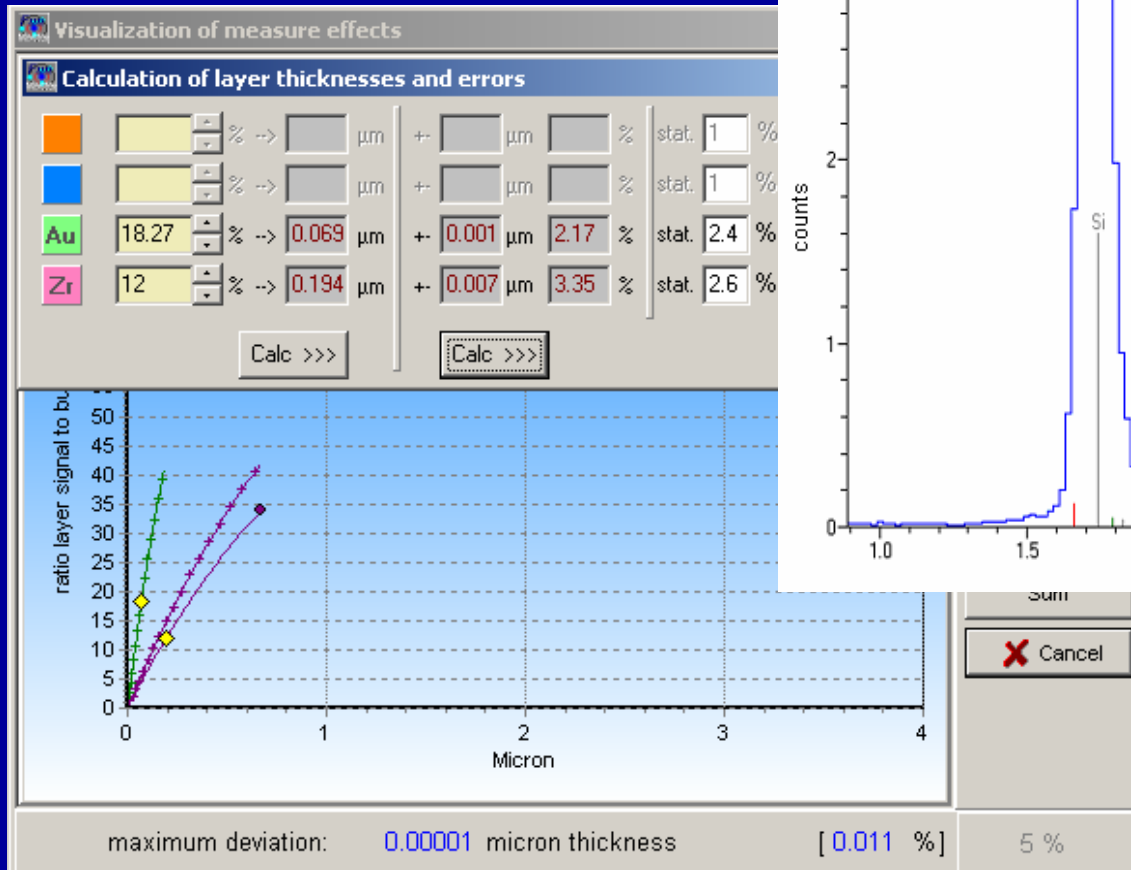
⇒ **Optimierung der Anregungs- und Messbedingungen erforderlich**

RFA Schichtdickenanalyse

Dünne Schichten



Messung von Au/ZrN auf Si / Ergebnisse / Nachweisgrenzen



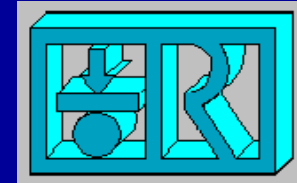
Nachweisgrenze (100 s):

MDL-Au(M): 0.9 nm

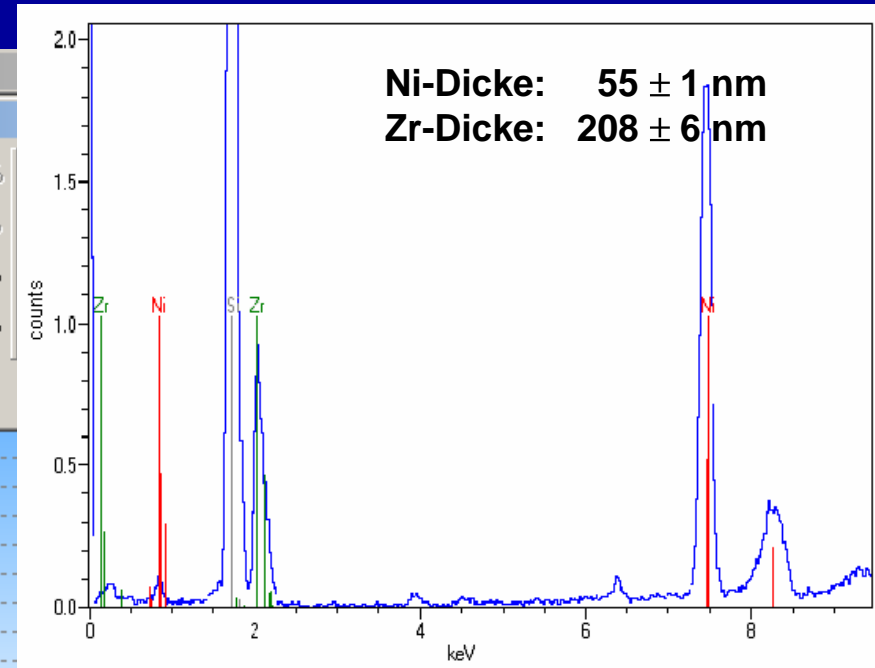
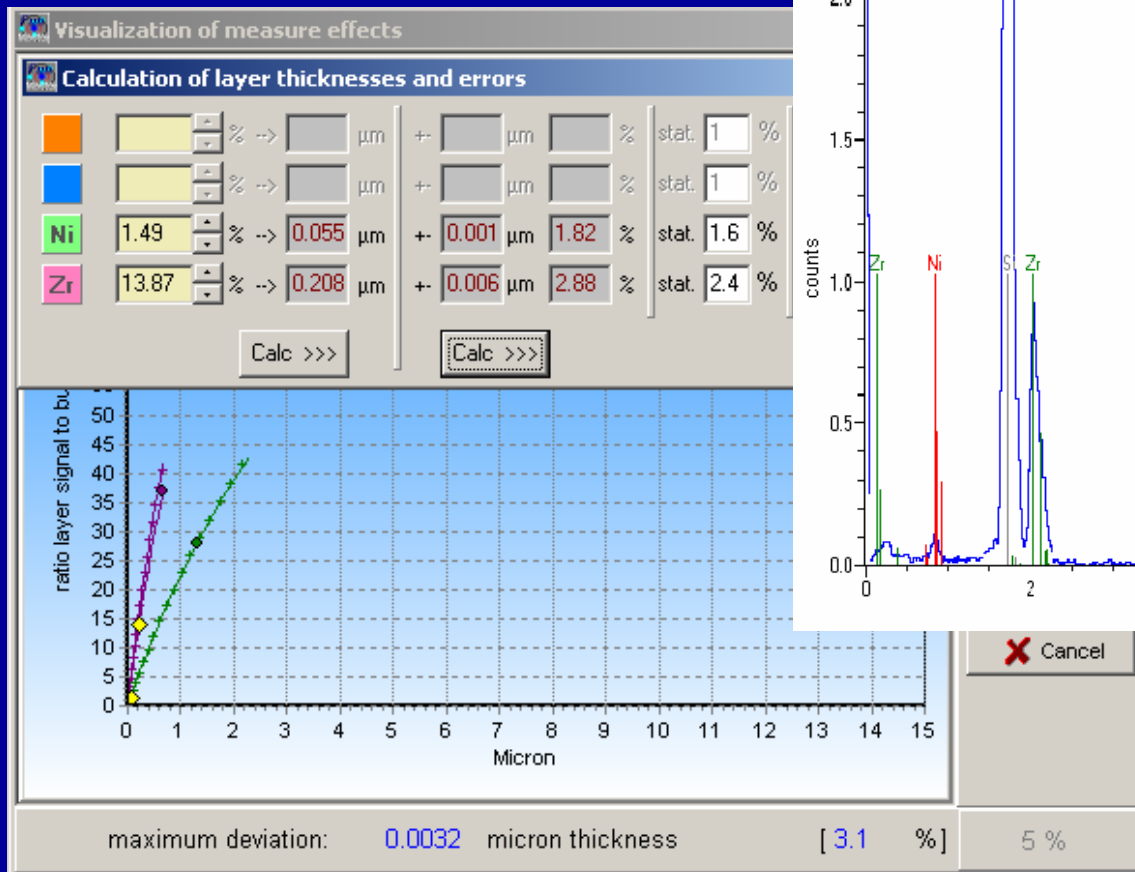
MDL-Zr(L): 5 nm

RFA Schichtdickenanalyse

Dünne Schichten



■ Messung von Ni/ZrN auf Si / Ergebnisse / Nachweisgrenzen



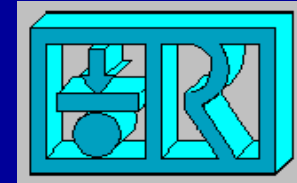
Nachweisgrenze (100 s):

MDL-Ni(K): 0.5 nm

MDL-Zr(L): 2 nm

RFA Schichtdickenanalyse

Dünne Legierungs-Schicht



Messung von AgAu/Ni auf Cu / Ergebnisse / Nachweisgrenzen

Recalibration for Eagle Coat Applications

monolayer recalibration | multilayer recalibration | **Calculation** | alloy layer recalibration

Load app.file ...ikationen_Eagle\BruceNew2\Amkor Sample 2\AuAgNiCu2A30P5050-A_000#AuM_recalibrated.c03

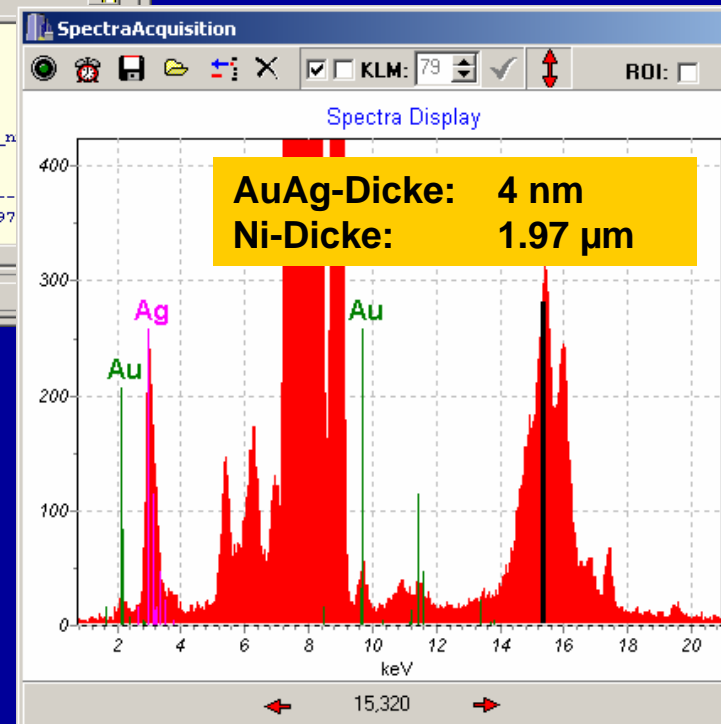
Load ADTfile ... Sample 2\Sample 2 unknown AuM\Sample 2 X3 pad.ADT

	counts	I/I(inf)	µm	per cent	nm	
Ag	119.6	0,050	0,004	66,12	4	Ag
Au	6,7	0,004	0,004	33,88	4	Au
Ni	7888,7	0,311	1,97	100	1970	Ni

Layer Thickness Calculation

Layer-Type: Alloy-Layer with Inter-Layer (Emission)

Nachweisgrenze (60 s):
MDL-AuAg (Ag-L): 0.3 nm



Schichtsystem

*** Applikation Legierungsschicht ***

- * Schicht1 (Legierung): Au Ag
-> Schichtdicke analysieren
-> Zusammensetzung analysieren
e: 33.97% 66.03% alle Konz. berechnen
- * Schicht2 (Monoelement): Ni
-> Schichtdicke analysieren
e: 1.93 µm
- * Basis: Cu

33.97 66.03 alle Konz. berechnen

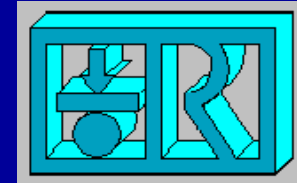
Au Ag

Ni

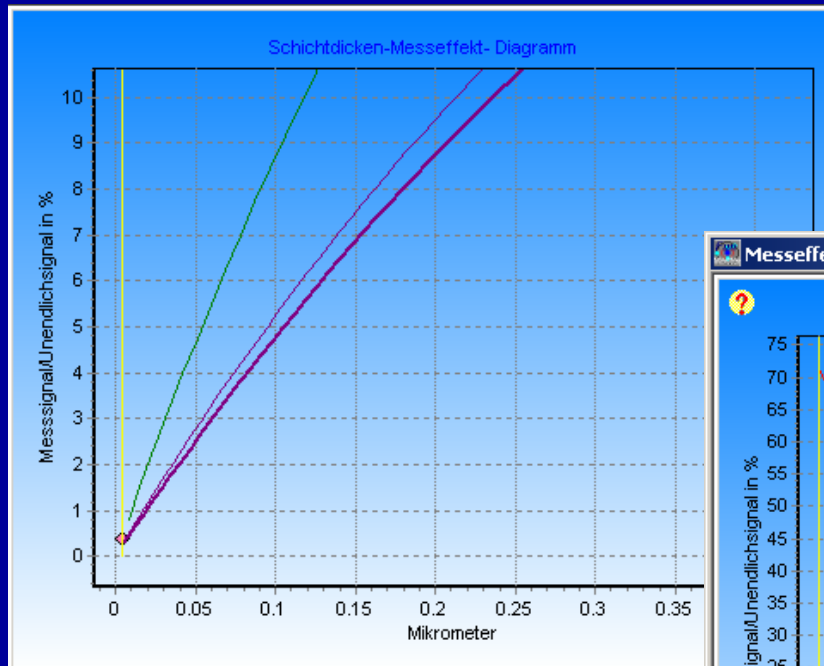
Cu

RFA Schichtdickenanalyse

Dünne Legierungs-Schicht



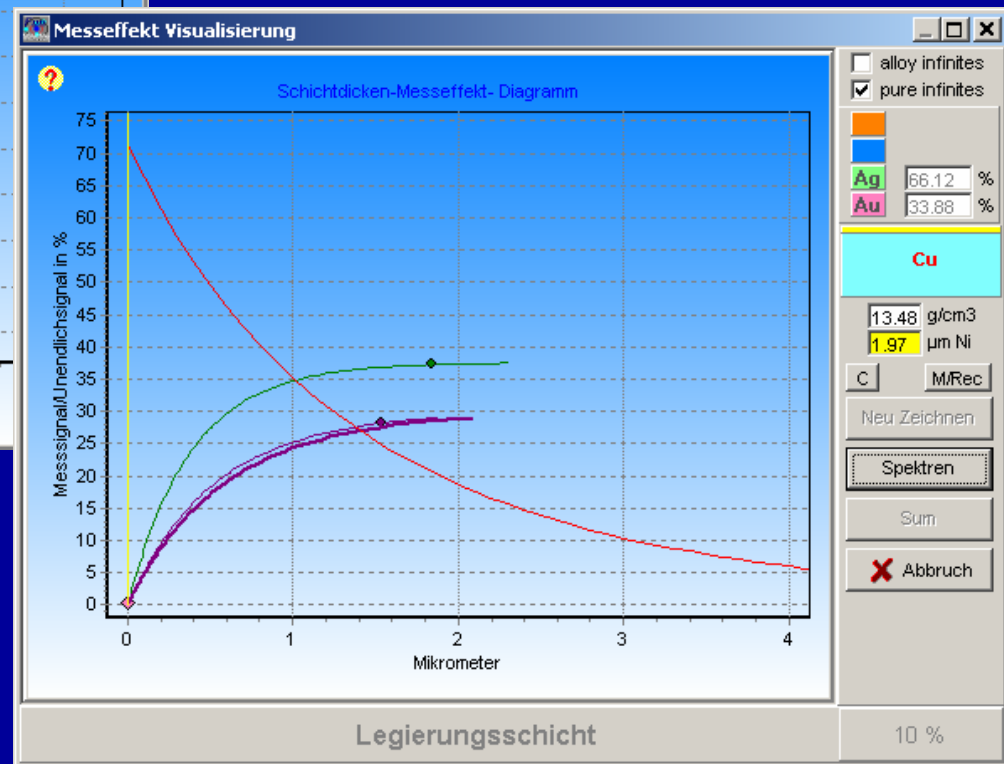
■ Messung von AgAu/Ni auf Cu / Nachweisgrenze - max. Schicht



Analysendynamik (60 s):

AuAg: 0.3 nm ... 6 μm (Cu-K Abs.)

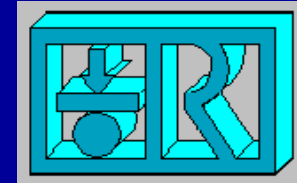
... 9 μm (Au-L Emis.)



In **Emission** wären Schichtdicken von AgAu bis etwa 2 μm analysierbar. In **Absorption** sind sogar bis zu 6 μm möglich.

Anwendungen

Beispiel für dünne Au/Pd/Ni-Schichten



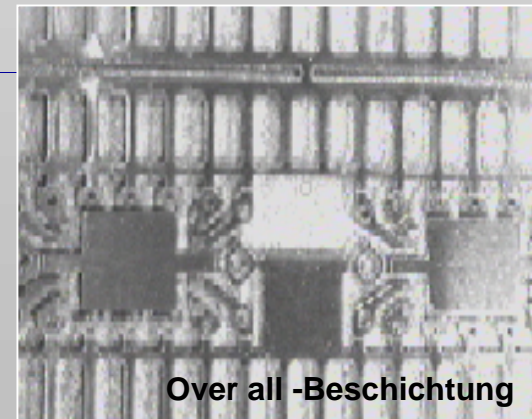
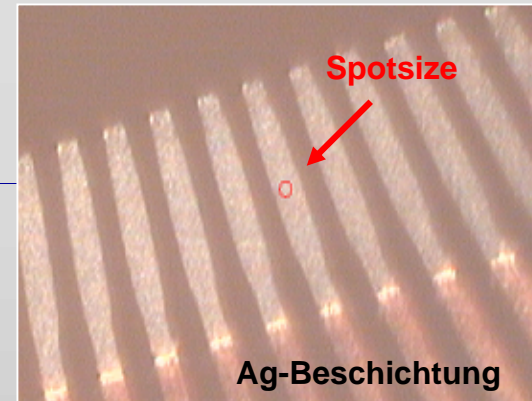
Leadframes

LeadFrames werden aus Cu ausgestanzt und beschichtet. Die Kontakte werden mit einigen μm Ag beschichtet. Dazu sind sie vor der Beschichtung kostenaufwendig zu maskieren.

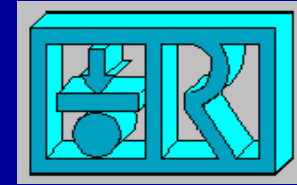
Neue LeadFrames werden durchgehend mit sehr dünnen Au / Pd / Ni Schichten versehen (over all coating). Typische Schichtdicken liegen bei 10 – 30 nm Au und 20 – 40 nm Pd. Diese Schichten werden elektrogalvanisch oder durch Sputtern hergestellt.

Für die Analyse dieser Schichten sind sehr empfindliche Messungen erforderlich, die nur mit der vorgestellten Methodik erreichbar sind.

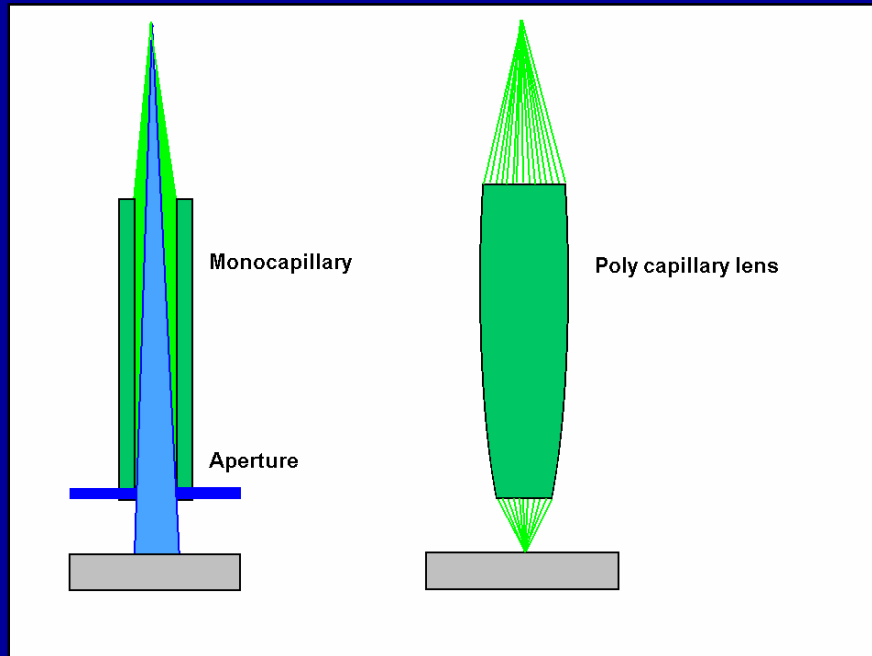
Dabei ist auch zu beachten, dass die verfügbaren Messflächen infolge der hohen Integration sehr klein sein können. In diesen Fällen kann die erforderliche Anregungsintensität durch die Verwendung von **Röntgenoptiken** realisiert werden.



Ortsauflösung Röntgenoptiken



■ Verwendung von Röntgenoptiken (Kapillar-Optiken)



Mit Röntgenoptiken kann eine Konzentration der anregenden Strahlung auf die Probe erfolgen (bis zu \varnothing 25 μm mit Poly-Kapillar-Linsen)

- ⇒ Auch kleine Probenflächen können analysiert werden
- ⇒ Die Anregungsintensität ist durch die Konzentration der Strahlung ausreichend

Gold mit ca. 0.7 nm Nachweis und 50 μm Spotgröße ergibt:

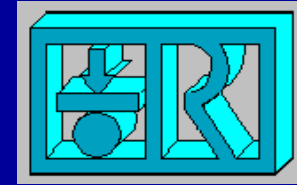
→ Nachweis von ca. 0.3 fg

→ Nachweis von ca. 800.000 Atomen

Optic	Input diameter	Distance Target – Optic	Transmission	Brilliance [cps/ μm^2]
Aperture	1 mm	120 mm	100 %	1
Monocapillary	300 μm	40 mm	\approx 85 %	10
Poly capillary lens	3 mm	80 mm	\approx 5 %	250

Gerät

Eagle III (Röntgenanalytik / EDAX)



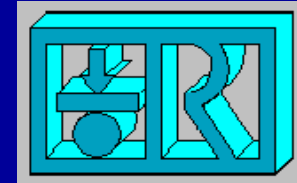
■ Mikro-RFA (Micro-XRF) Spektrometer "Eagle"



Parameter	Eagle III
Anregung	Rh(Mo)-Röhre, 40 kV, 40 W
Spotgröße	40 μm (Linse), 300 μm (Monokap)
Detektor	Si(Li), 80 mm^2 , 145 eV
Max Probengröße	250 x 250 x 100 mm^3

Gerät

Eagle III (Röntgenanalytik / EDAX)



■ Software zur RFA-Schichtanalytik

Definition der Schichtelemente

Benutzerführung
Schichtsystem

*** Applikation Mehrschicht ***
-Modus: standard-
* Schicht1: Au (e: 0...10 µm)
-> Schichtdicke analysieren
* Schicht2: Pd (e: 0...10 µm)
-> Schichtdicke analysieren
* Basis: Si

X-Ray

Au Pd Si

Messbereich
Begrenzung [µm]
standard

Primärfilter
Sekundärfilter

Basis-Nebenelemente

Randbedingungen

Colli 1 40 kV 500 µA

Schritt 2 von 3

Visual Abbruch <<Zurück Weiter

FunMasterR (standardfrei)

- Definition des Schichtsystems
- Wahl der Analysenbedingungen
- Berechnung der Kurven und Limits auf Basis des Fundamentalparameter-Ansatzes
- Erstellung einer Applikationsdatei in 3 Schritten
- Fehlerberechnung

FUN-MasterR

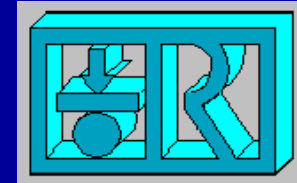
Datei Erstellen Bibliothek Dienste Hilfe

Eagle

Generierung und Grundkalibration Applikation Schichtdicke

Gerät

Eagle III (Röntgenanalytik / EDAX)



■ Software zur RFA-Schichtanalytik

Recalibration for Eagle Coat Applications

monolayer recalibration | multilayer recalibration | **Calculation** | alloy layer recalibration

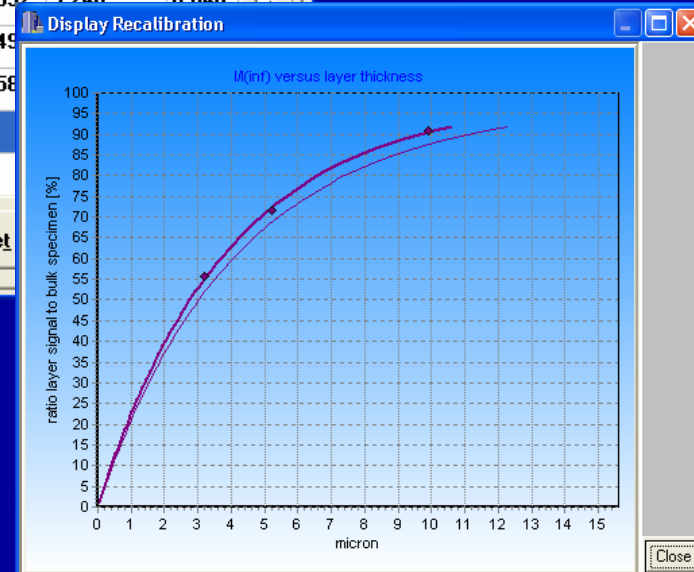
Load app.file C:\Schulung_FunMaster\Neuer

Load ADT file ...Testapplikationen_Eagle\AuPdNi_Monolayer\Ni9_9.ADT **ReCalib**

μm thickness:

	intensity	infinite	intens/infin		calculated	dev.	recalibr.	dev.
<input type="radio"/> #1	5777.4	10463.8	0,552	3.2	3,557	0,357	3,240	0,040
<input type="radio"/> #2	7470,0	10463,8	0,714	5.21	5,700	0,49		
<input type="radio"/> #3	9462,3	10463,8	0,904	9.9	11,489	1,58		
<input checked="" type="radio"/> #4		10463,8						
<input type="radio"/> #5		10463,8						

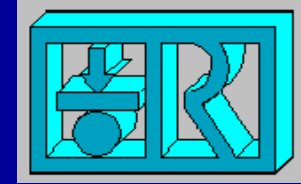
Number of layers: 3
 Ni Pd Au standard fixed offset (μm) **Reset**



ReCalib

- Rekalibration mit Standards
- Einzel-Ergebnisberechnung
- CoatMasterR in Eagle-Vision Software
- Analyse mit Messung
- Automatische Messungen, Scans und Maps

Zusammenfassung



- Mit der RFA sind Schichten von weniger als 1 nm bis weit in den 50 µm-Bereich analysierbar
- Die RFA ist wegen der hohen Eindringtiefe für Mehrschichten gut geeignet
- Die Analyse der dünnen Schichten erfordert eine hohe spektroskopische Auflösung des verwendeten Detektors um ein gutes Peak-Untergrund-Verhältnis zu erreichen.
- Beschichtungen auf kleinen Flächen sind mit Kapillarroptiken herunter bis zu 50 µm analysierbar.
- Die Analysengenauigkeit liegt bei standardfreien Analysen deutlich unter dem statistischen Fehler. Bei der Verfügbarkeit von Referenzproben kann eine Verbesserung durch Rekalibration erreicht werden.
- Die Reproduzierbarkeit und Stabilität ist bereits bei kurzen Messzeiten von 20 – 30 s sehr hoch.

Die vorgestellte Methodik zur Schichtanalytik ist mit Nachweisgrenzen im sub-nm Bereich sehr gut für die neuen analytischen Herausforderungen der Nanotechnologien gerüstet.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.