



Bestimmung von Nanoschichten

eine neue Herausforderung für die Schichtanalytik

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

Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein, Germany

*** Neue Anschrift: Institut für Gerätebau GmbH, Berlin**

- **Welche Parameter begrenzen konventionell die Analyse dünnster Schichten**
- **Verwendung hochauflösender Detektoren, Anregung mit Elektronen**
- **Beispiel: AuPdNi-Schichtsystem mit Schichten im nm-Bereich**
- **Schlussfolgerungen**

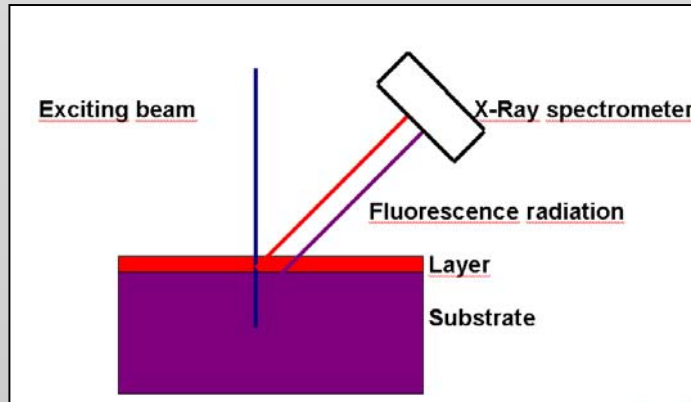


Schichtdickenanalyse

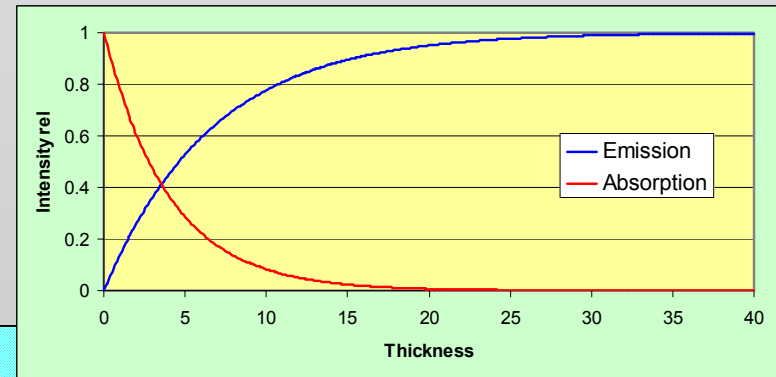
Physikalisches Prinzip



Gerät

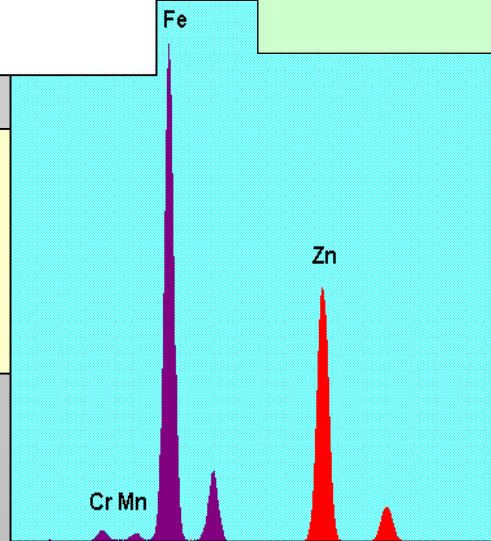


Intensität = f(Dicke)



Anregung von Schicht und Basis mit dem einfallenden Strahl. Das ergibt Intensitäten von Schicht und Substrat

Spektrum



Die Intensitäten ändern sich mit der Dicke

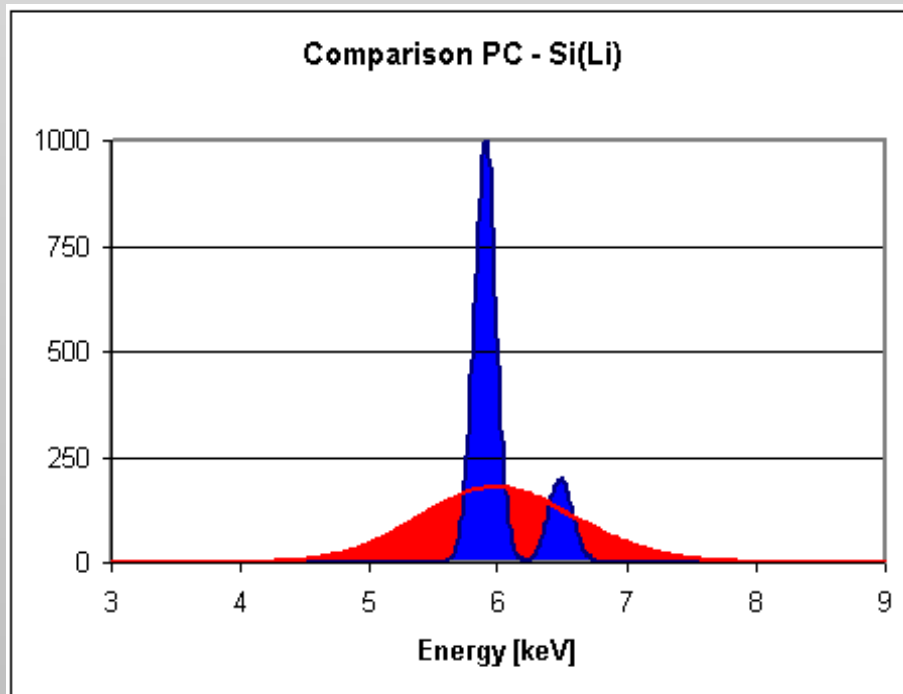
Die Schichtintensität nimmt mit zunehmender Dicke zu – die Intensität der Basis nimmt ab



Energieauflösung



Für die Schichtanalytik gelangen mit unterschiedlicher Energieauflösung zum Einsatz



Was macht den Unterschied?

1. Verbesserung des Peak-Untergrund-Verhältnis

⇒ hohe Empfindlichkeit auch für dünnste Schichten

Vergleich zwischen Prop-Zähler [950 eV] und Si(Li) [150eV] für ein MnKa-Spektrum

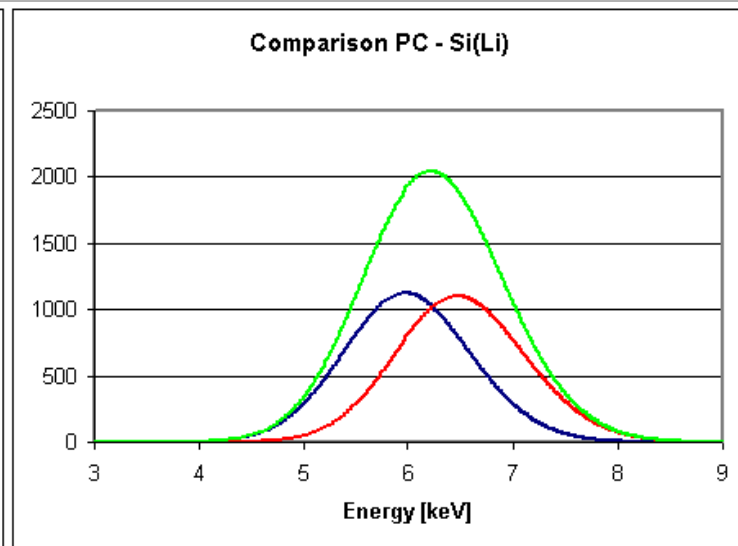
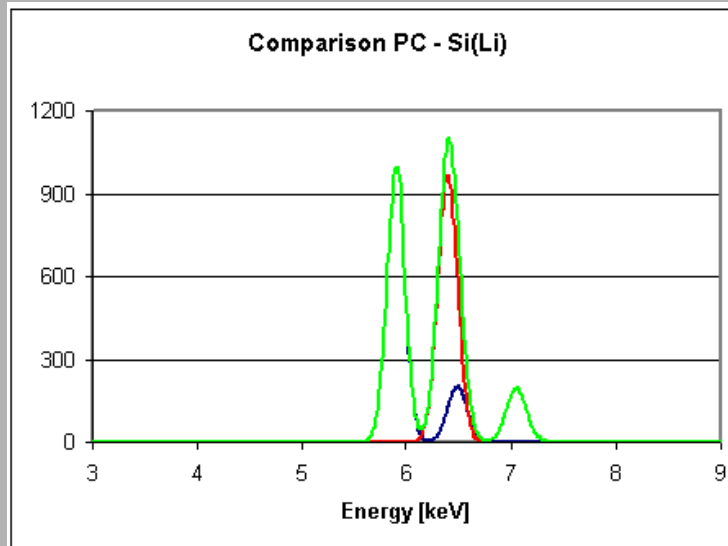


Energieauflösung



2. Geringere Peak-Überlappung

⇒ höhere Flexibilität für komplexere Beschichtungen
(es können mehr Elemente mit geringeren Konzentrationen erfasst werden)



MnK-FeK Überlappung für Si(Li) und PC

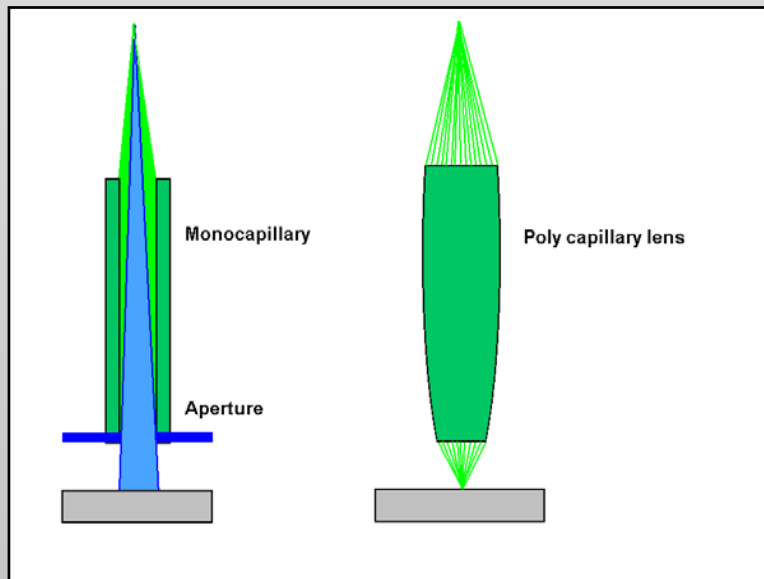
Aber: Die sensitive Fläche eines hochauflösenden Detektors ist deutlich kleiner (PC ca. 1000 mm², Si(Li) ca. 30 mm²), d.h. es wird ein entsprechend kleinerer Raumwinkel der Fluoreszenzstrahlung erfasst.



Röntgenoptiken



Verwendung von Röntgenoptiken (Kapillar-Optiken)



Mit Röntgenoptiken kann eine Konzentration der anregenden Strahlung auf die Probe erfolgen (bis zu $\varnothing 25 \mu\text{m}$ mit Poly-Kapillar-Linsen)

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

Optic	Input diameter	Distance Target – Optic	Transmission	Brilliance [$\text{cps}/\mu\text{m}^2$]
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



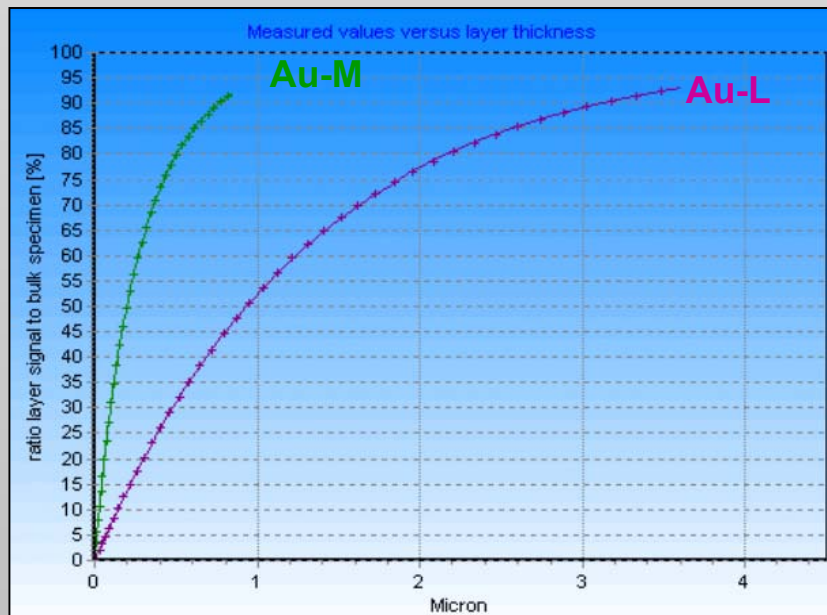
Verwendung niederenergetischer Strahlung



Messung im Vakuum

Verwendung niederenergetischer Linien möglich

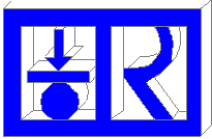
- höhere Empfindlichkeit für dünne Schichten
- Messung von Schichten leichter Elemente



Infolge der stärkeren Absorption niederenergetischer Strahlung ist die Steigung der Kalibrationskurve für die M-Strahlung größer als für L-Strahlung, was gleichbedeutend mit einer Empfindlichkeitssteigerung ist.

Diese Messungen sind nur unter Vakuum oder mit extrem kurzen Probe-Detektor Abständen möglich.

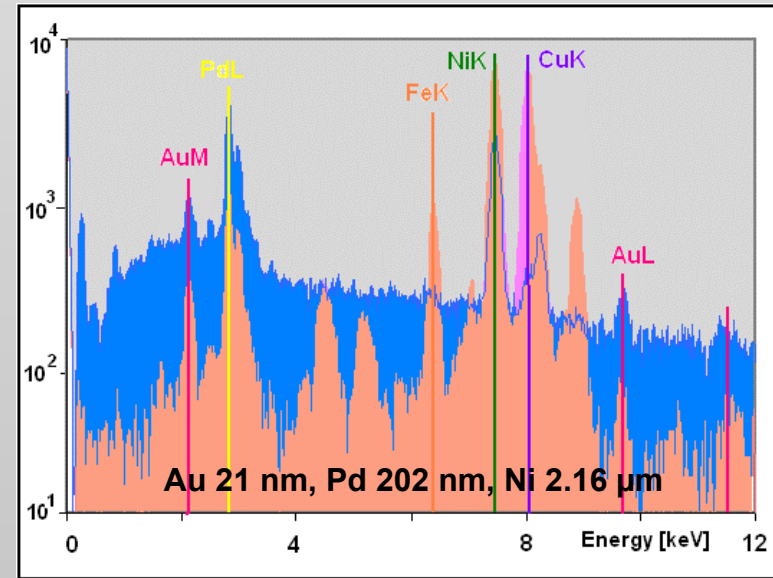
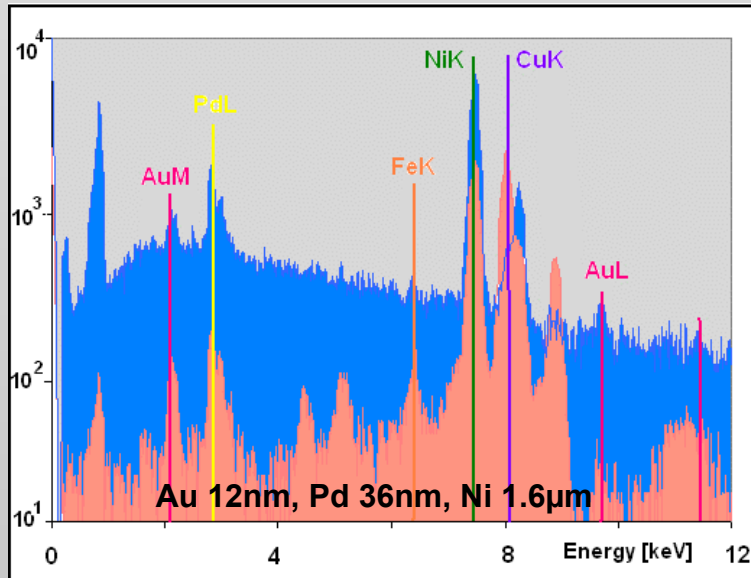
Außerdem ist die direkte Messung leichter Elemente (Al, Si) oder von Legierungen mit leichten Elementen (P in NiP) möglich.



Anregung mit Elektronen (REM)



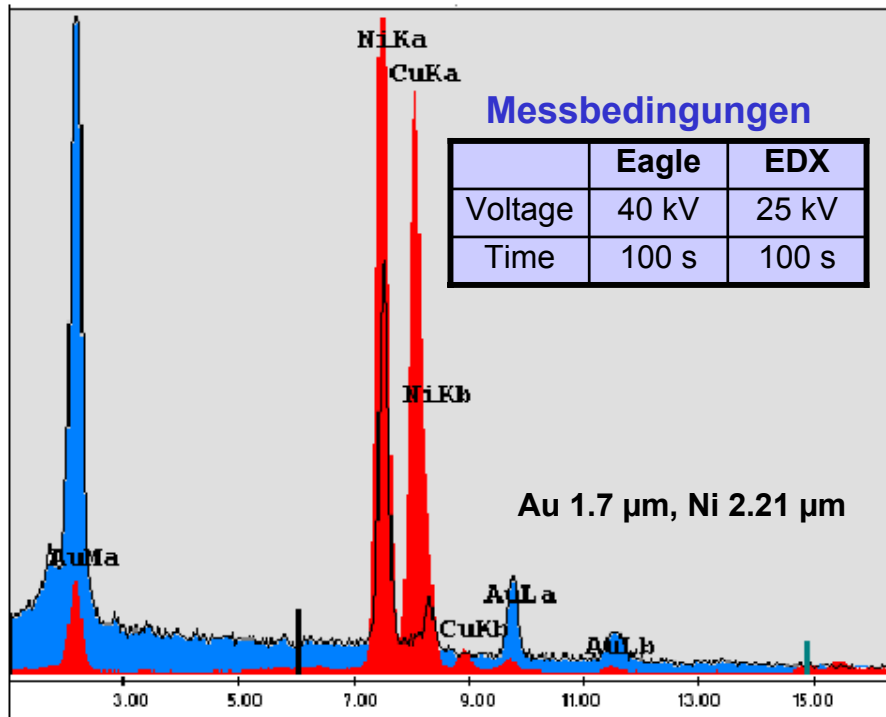
Spektren von AuPdNi Schichten auf Cu



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



Anregung mit Elektronen (REM)

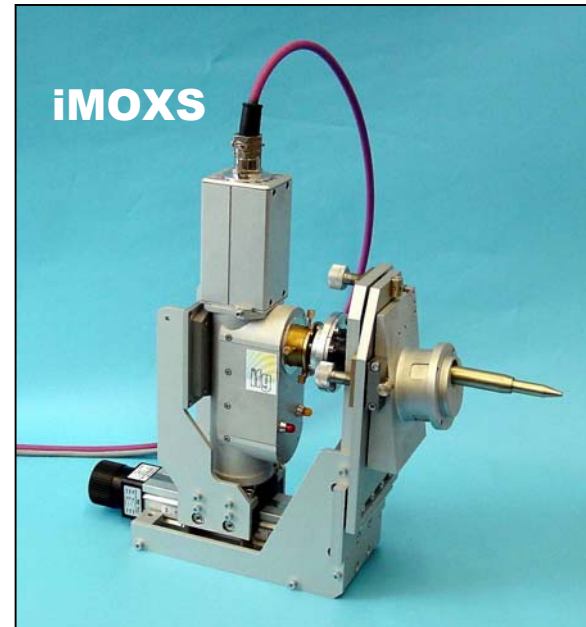
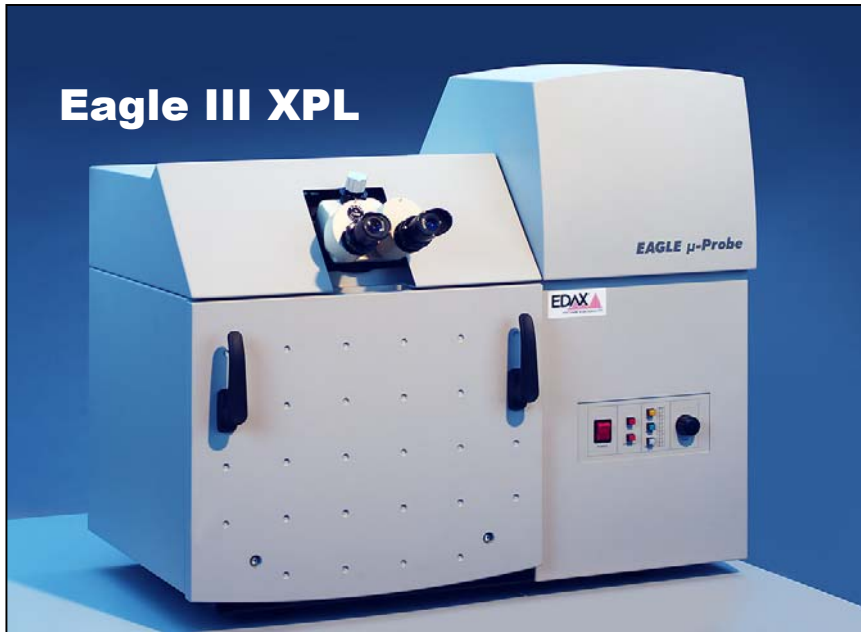


Ein weiterer Unterschied ist in der maximal messbaren Schichtdicke zu sehen.

Die Ausdringtiefe der Fluoreszenzstrahlung bei der Röntgenanregung ist größer. Dadurch sind dickere Schichten oder auch Strukturen mit mehreren Schichten analysierbar.



Eingesetzte Messtechnik



Parameter	Eagle III	iMOXS
Anregung	Rh(Mo)-Röhre, 40 kV, 40 W	Rh(Mo, W, Cu)-Röhre, 50 kV, 30 W
Spotgröße	40 μm (Linse), 300 μm (Monokap)	50 μm (Linse), 300 μm (Monokap)
Detektor	Si(Li), 80 mm^2 , 145 eV	entsprechend Installation REM
Max Probengröße	250 x 250 x 100 mm^3	bestimmt durch Rezipient des REM



Beispiel – dünne AuPdNi-Schichten



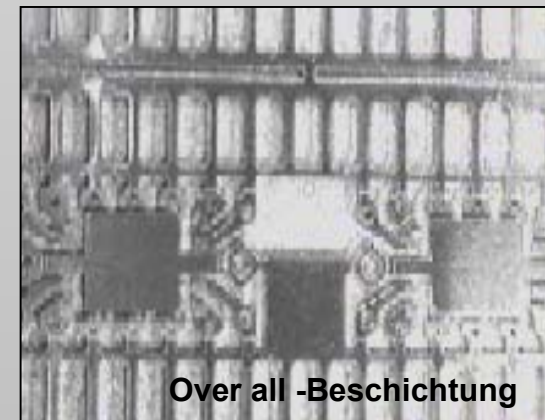
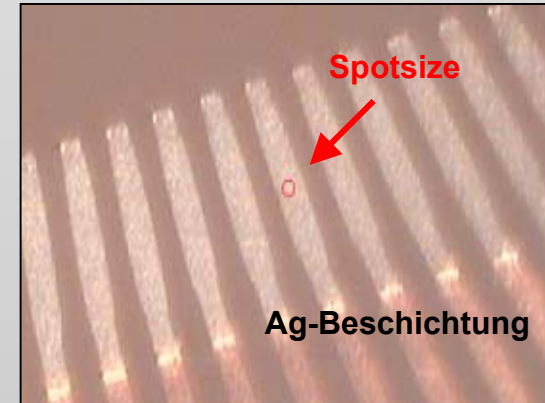
Problematik

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 Messgeräte erforderlich, die nur mit den vorgestellten Maßnahmen erreichbar ist.

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.

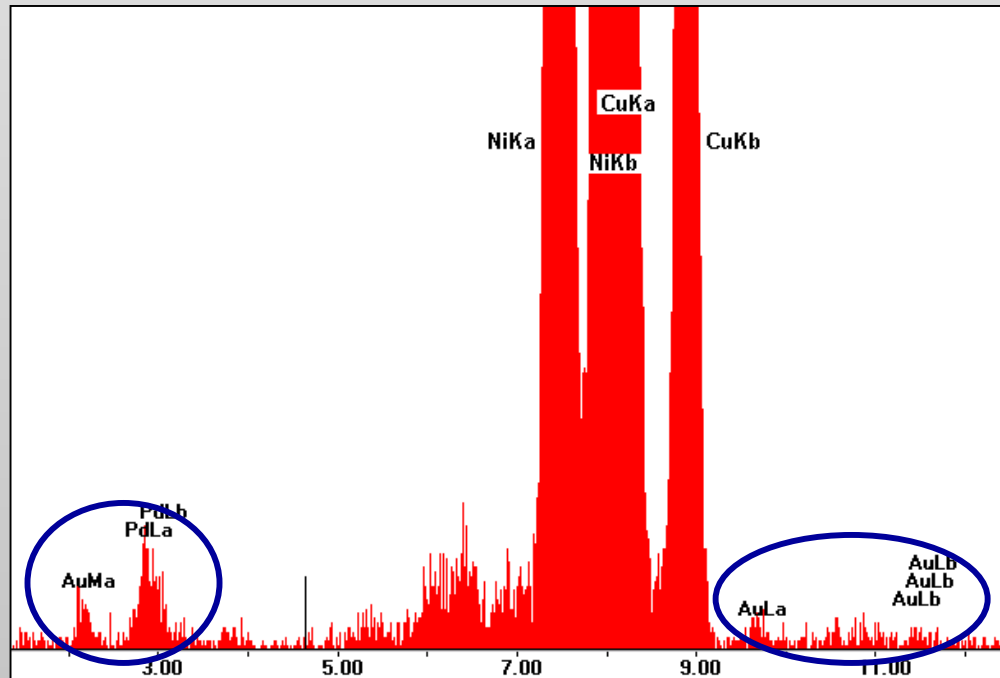




Analyse dünner AuPdNi-Schichten

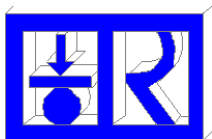


Diese sehr dünnen Schichten liefern nur schwache Signale. Um die messen zu können sind hochauflösende Detektoren erforderlich, die auch im niederen Energiebereich empfindlich sind.



Spektrum einer 16 nm Au auf 36 nm Pd, Messzeit 20 s

- ⇒ Peakintensitäten sehr klein !!
- ⇒ Optimierung der Anregungs- und Messbedingungen erforderlich



Analyse dünner AuPdNi-Schichten

Messbedingungen



Messbedingungen

Verschiedene Messbedingungen wurden getestet (Spannung, Probenkammermedium [Luft, Vak], Energieauflösung). Die Messungen erfolgten für verschiedene Fluoreszenzlinien (Au: M oder L, Pd: L oder K), die Messzeit war immer 60 s.

Nachweisgrenzen (3σ) und statistischen Fehler (1σ) sind in der Tabelle zusammengefasst.

	LOD / Stat. Error	LOD / Stat. Error	LOD / Stat. Error	LOD / Stat. Error
Messbedingungen	Au-M	Au-L	Pd-L	Pd-K
15 kV, 140 μ A, 50 μ m, Vac	0.7 nm / 1.8 %	14 nm / 17 %	1.7 nm / 1.5 %	Not excited
20 kV, 80 μ A, 50 μ m, Vac	0.8 nm / 2.2 %	17 nm / 18 %	2 nm / 1.8 %	Not excited
20 kV, 90 μ A, 50 μ m, Air	12 nm / 7.6 %	8.5 nm / 5 %	5.5 nm / 2.5 %	Not excited
40 kV, 40 μ A, 50 μ m, Vac	2.4 nm / 3 %	10 nm / 6.5 %	5 nm / 2.5 %	75 nm / 13 %
40 kV, 40 μ A, 50 μ m, Air	45 nm / 15 %	15 nm / 7 %	11 nm / 4 %	70 nm / 12 %
40 kV, 40 μ A, 1500 μ m, Vac	18 nm / 20 %	5 nm / 13 %	25nm / 15 %	7 nm / 9 %
20 kV, 1000 μ A, 300 μ m, Vac	0.09 nm / 1.7 %	No result	0.5 nm / 1.3 %	Not excited

Die besten Ergebnisse (kleine LOD, kleiner statistischer Fehler) werden erreicht für

- Die niederenergetischen Linien (Au-M und Pd-L) mit einer Monokapillare (spezielle Situation)
- Geringe Anregungsspannungen und hohen Röhrenströmen
- Messungen müssen im Vakuum (etwa 0.1 Torr) erfolgen



Analyse dünner AuPdNi-Schichten

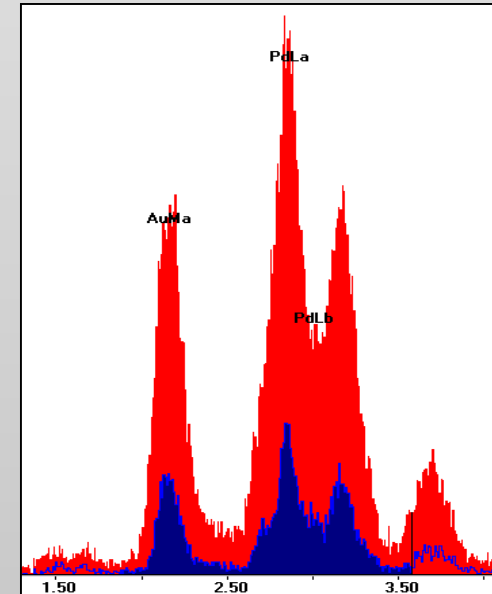
Messbedingungen



Unterschiedliche Formungszeiten

Die Formungszeit beeinflusst die Energieauflösung und damit das Peak-Untergrund-Verhältnis aber auch den maximalen Pulsdurchsatz. Für beide Parameter ist der Einfluss gegenläufig, so dass ein Kompromiss gefunden werden muss. Für diesen Vergleich werden Energieauflösung ΔE , Nachweisgrenzen LOD, Pulsdurchsatz I_{through} und Reproduzierbarkeit betrachtet:

Formungszeit	17 μs	4 μs
ΔE [Mn-Ka]	145 eV	180 eV
LOD (20 kV, vac) [AuM/PdL]	0.8 nm / 2.0 nm	0.6 nm / 1.1 nm
I_{through} [Au-M / Pd-L]	35 / 55 cps	138 / 214 cps
Reprod. (10 x 30s) [AuM/PdL]	3.3 % / 2.6 %	1.2 % / 1.3 %



Spektren gemessen mit gleicher Totzeit aber unterschiedlicher Formungszeit

Die geringere Energieauflösung hat keinen Einfluss auf die Nachweisgrenzen aber macht einen deutlich höheren Impulsdurchsatz möglich. Damit wird die Reproduzierbarkeit signifikant verbessert.



Analyse dünner AuPdNi-Schichten

Messbedingungen



Schlussfolgerungen

- **Es ist vorteilhaft mit niederenergetischen Linien zu arbeiten, da für diese eine höhere Empfindlichkeit für dünne Schichten vorliegt.
Die Nachweisgrenzen liegen dann für Au-Schichten bei etwa 0.8 nm und für Pd-Schichten bei etwa 2 nm.**
- **Infolge der Absorption dieser niederenergetischen Strahlung an Luft ist es erforderlich, die Messungen im Vakuum durchzuführen.**
- **Für eine optimale Anregung der Au-M / Pd-L Linien sollte die Röhrenspannung bei 20 kV liegen.**
- **Die Formungszeit kann kurz sein (begrenzte Energieauflösung) da keine echten Peaküberlagerungen in dem System AuPdNi-Cu auftreten. Durch kurze Formungszeiten werden aber Pulsdurchsatz und damit Reproduzierbarkeit verbessert.**
- **Für eine effektive Anregung kleiner Flächen sind Röntgenoptiken anzuwenden.**
- **Die folgenden Untersuchungen erfolgten werden bei Messzeiten von 30 s.**



Analyse dünner AuPdNi-Schichten

Analytische Eigenschaften



Reproduzierbarkeit - Kurzzeit (Messungen mit einer Polykapillar-Linse)

Diese Test wurden an verschiedenen Proben durchgeführt, sowohl in der gleichen Probenposition (erste zwei Messreihen) als auch in verschiedenen Probenpositionen.

Meas-cond.	Elem	Given [nm]	Average [nm]	SD [nm]	RSD (3σ) [%]	Max [nm]	Min [nm]	Range [nm]
20 x same pos	Au	12	14.5	1.0	19.4	16.2	12.8	3.4
30s	Pd	36	37.2	2.1	16.8	40.6	33.4	7.2
40kV, 100 μ A	Ni	1600	1574	10.2	1.8	1595	1553	42
50 x same pos	Au	11.3	11.6	1.0	27.0	14.4	9.6	4.8
20 s	Pd	34.6	35.0	2.3	20.2	40.4	30.6	9.8
50 kV, 80 μ A	Ni	1505	1506	11.8	2.4	1532	1472	60
4 x 2 Diff. positions	Au	16.3	17.5	1.5	25.5	19.9	15.8	4.1
30s	Pd	74.7	76	14.0	55.5	93.8	61.6	32.2
40kV, 100 μ A	Ni	1410	1380	76	26.5	1462	1303	159

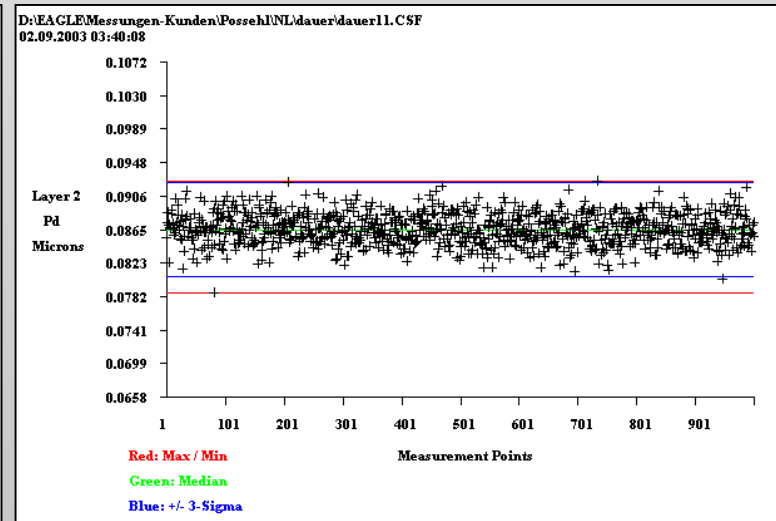
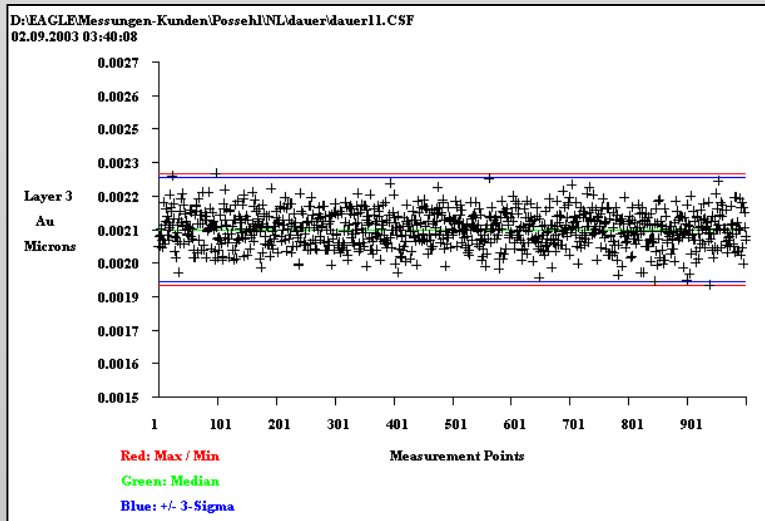


Analyse dünner AuPdNi-Schichten

Analytische Eigenschaften



Reproduzierbarkeit - Langzeit (mit Monokap)

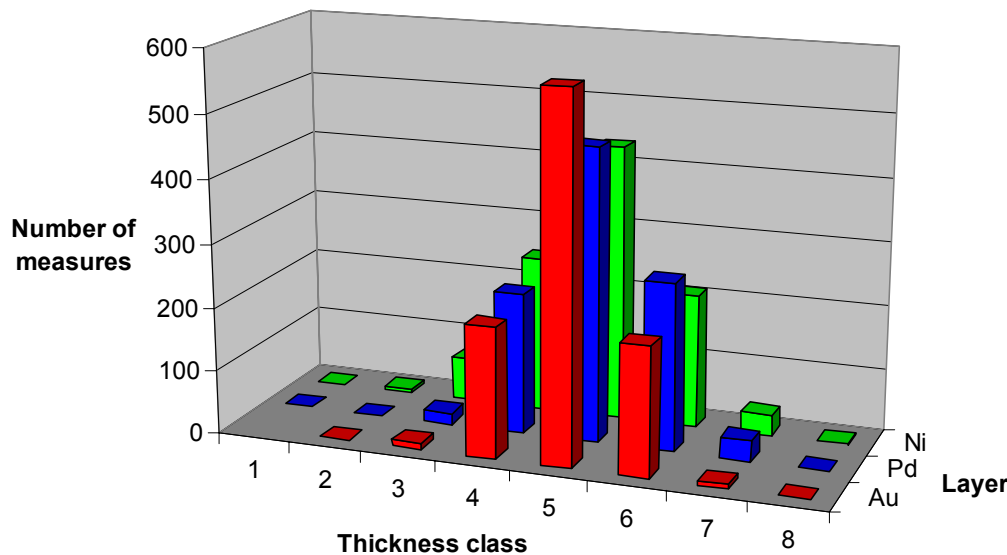


Trendchart für Au- und Pd-Dicke von 1000 Wiederholungsmessungen an der gleichen Probe (30 s).



Analyse dünner AuPdNi-Schichten

Analytische Eigenschaften



Statistische Verteilung der Schichtdickenwerte eine Langzeit-Tests.

Infolge der dünnen Gold-Schichten ist ein Digitalisierungsfehler zu beobachten.

Die Verteilung zeigt ein typisch statistisches Verhalten. Die oberen Schichten haben eine etwas engere Verteilung, da bei den verdeckten Schichten sich die Fehlerfortpflanzung auswirkt.



Analyse dünner AuPdNi-Schichten

Analytische Eigenschaften



Reproduzierbarkeit und Stabilität (alle Werte in nm)

Messungen		Au	Pd	Ni
Serie 1 1000 x 30 s	Mittel	10.96	53.3	829
	3 σ	1.08	3.6	22
Serie 2 800 x 30 s	Mittel	11.02	53.1	835
	3 σ	0.87	3.2	20
Serie 3 1300 x 30 s	Mittel	10.82	51.9	820
	3 σ	0.96	2.9	25
Mittelwert	Mittel	10.93	52.76	828
	RSD	$\approx 10\%$	$\approx 7\%$	$\approx 3\%$
	Mittel - σ	10.61	51.66	820
	Mittel + σ	11.25	53.86	836

Schlussfolgerung
Die Stabilität liegt im Bereich der Statistik.

Die Mittelwerte der 3 Messserien über drei Tage stimmen innerhalb 1 σ überein.



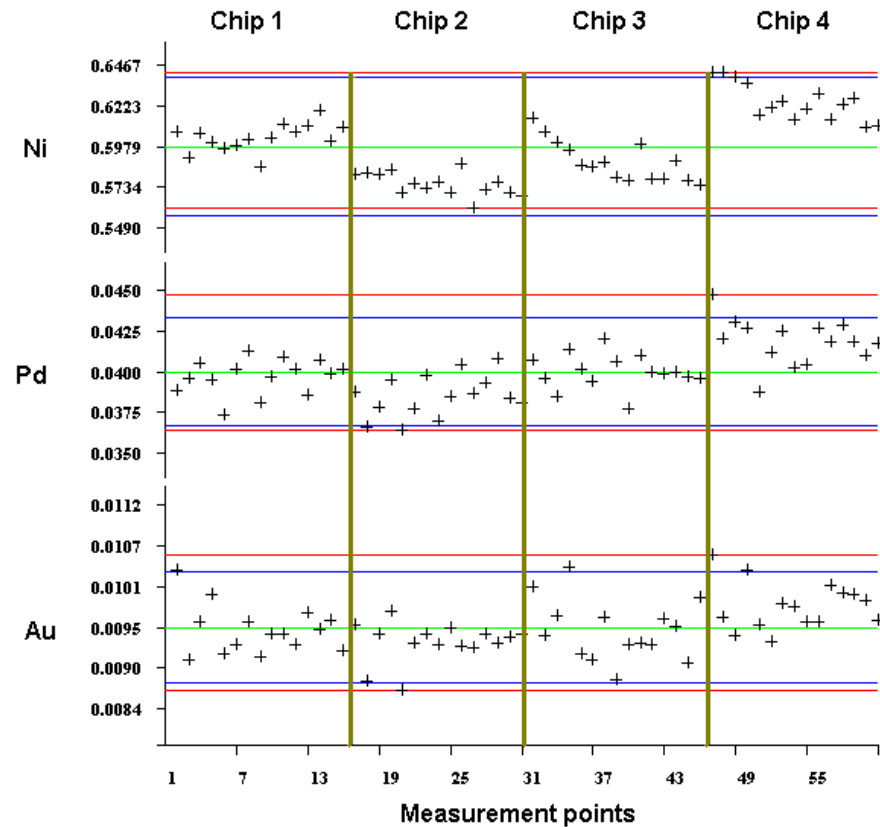
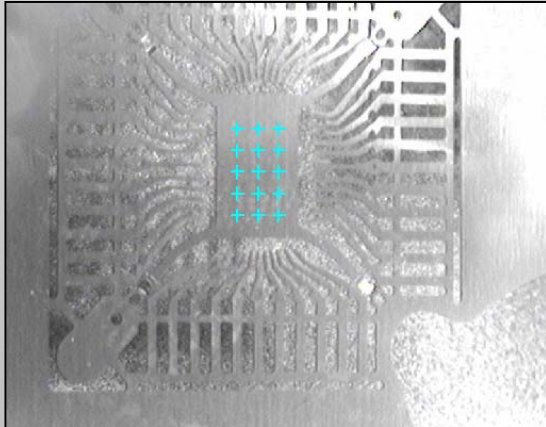
Analyse von AuPdNi-Schichten

Homogenitäts-Test



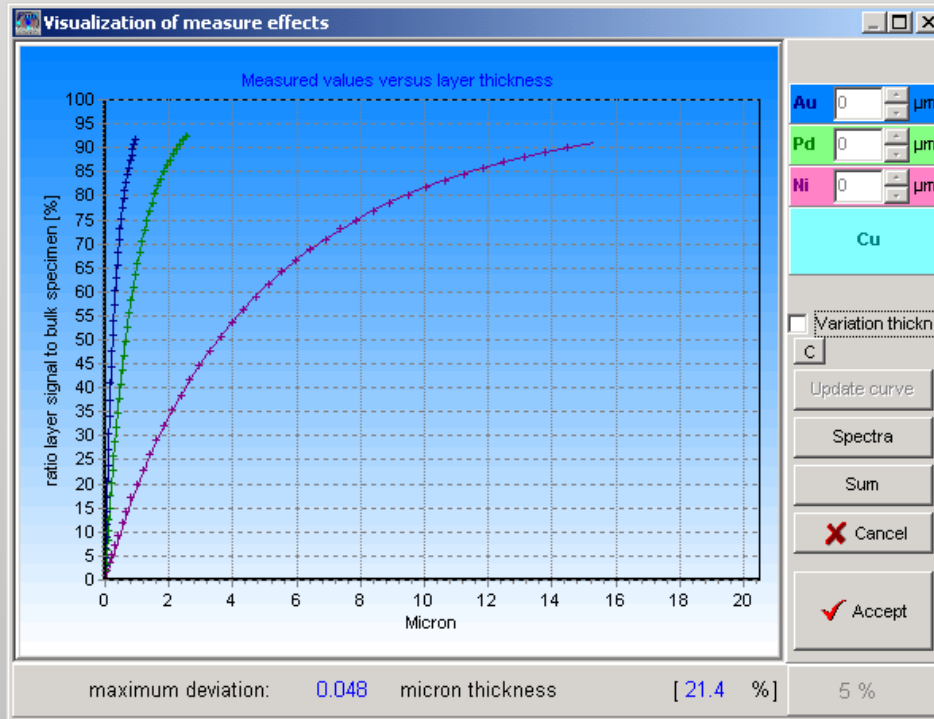
Probenhomogenität

Messung der Probe in verschiedenen Positionen. Die Messpositionen sind in einer 3 x 5 Matrix angeordnet. Die Messungen erfolgten an 4 Chips.





Quantifizierung



Die Kalibrationskurven werden nach Definition des Schichtsystems (Anzahl der Schichten, Schichtelemente) standardfrei berechnet.

Die dabei erreichte Genauigkeit ist in vielen Fällen bereits ausreichend.

Durch eine Rekalibration ist eine Verbesserung der Genauigkeit möglich.



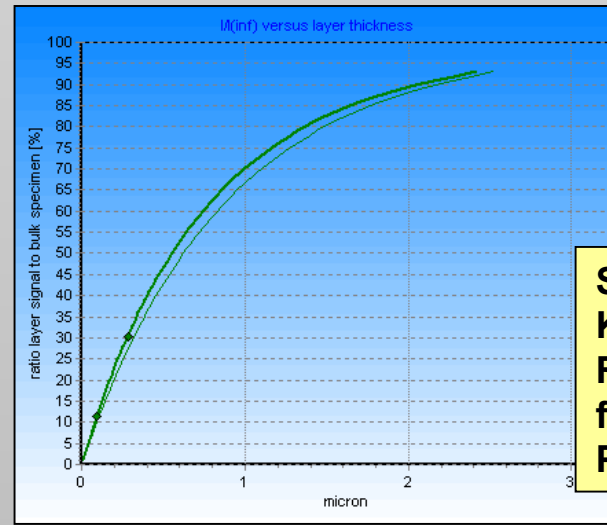
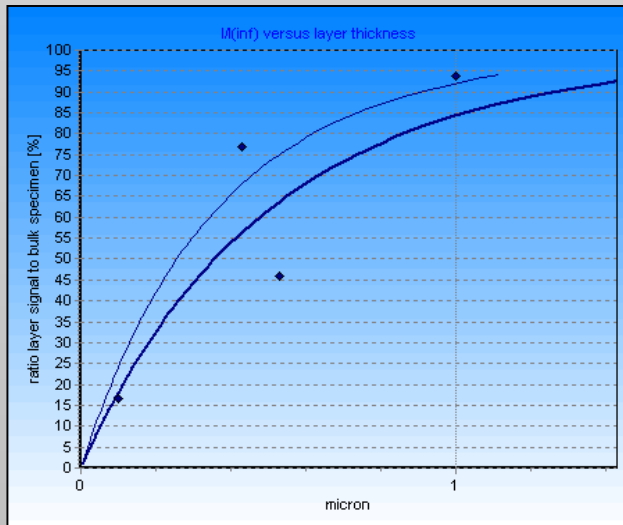
Quantifizierung Rekalibration



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** zubegeben.



**Standardfreie
Kalibration und
Rekalibration
für AuM- und
PdL-Schichten.**



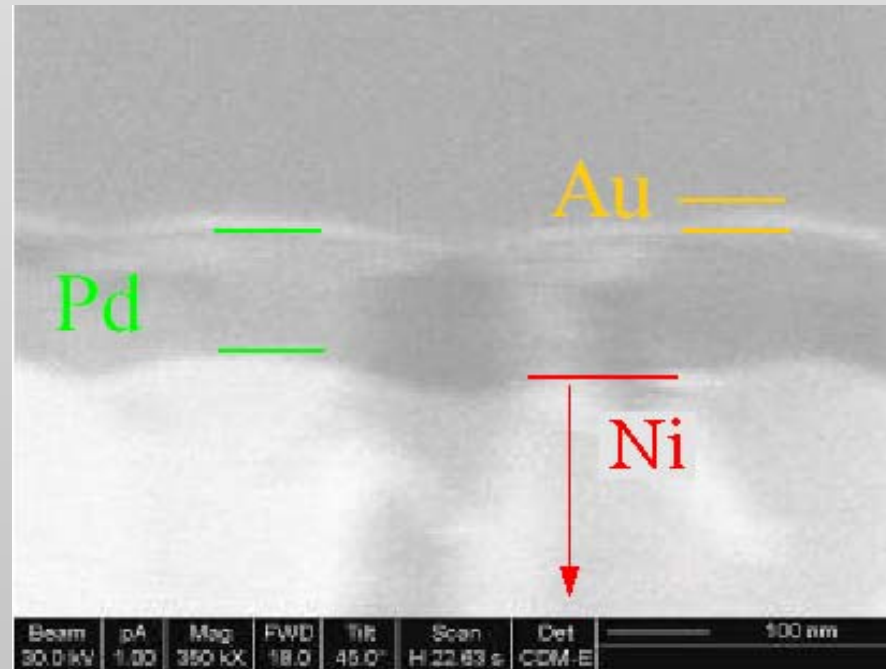
Quantifizierung Rekalibration



Referenzproben

Hohe Analysengenauigkeiten werden nur durch eine Kalibration mit genau charakterisierten Referenzen erreicht. Leider sind diese für sehr dünne Schichten nicht verfügbar.

Normalerweise sind nur dicke Schichten zertifiziert. Daher müssen andere Methoden genutzt werden, z.B. die FIB. In diesem Fall werden Schichten mit Ga-Ionen abgesputtert. Die so entstandene „Böschung“ kann mit einem REM vermessen werden.



FIB Bild eines Schichtsystems mit
21 nm Au, 190 nm Pd, 2120 nm Ni

Measurements by I.Baudry, ST Grenoble



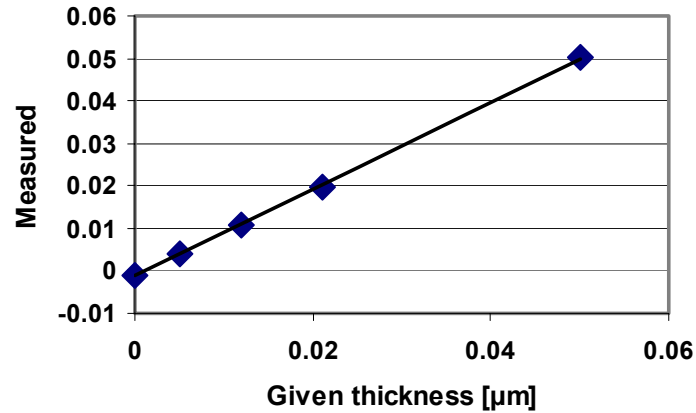
Quantifizierung Rekalibration



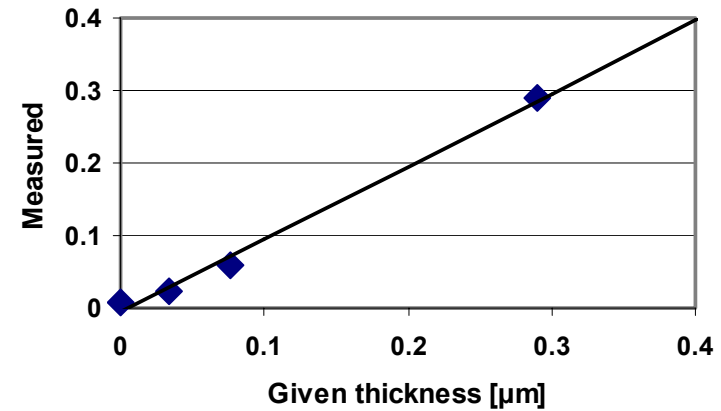
Kalibrationskurve (nach der Rekalibration)

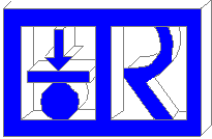
Die Kalibration wurde mit dicken Proben sowie einigen FIB-Proben durchgeführt.

Au-M-calibration



Pd-L-calibration

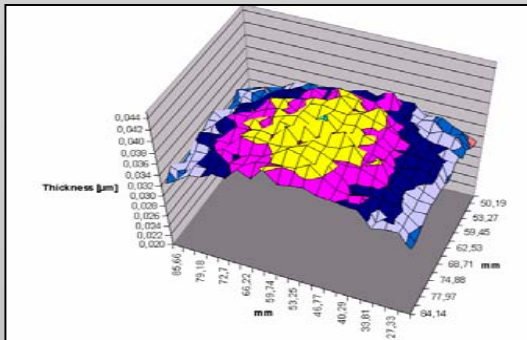




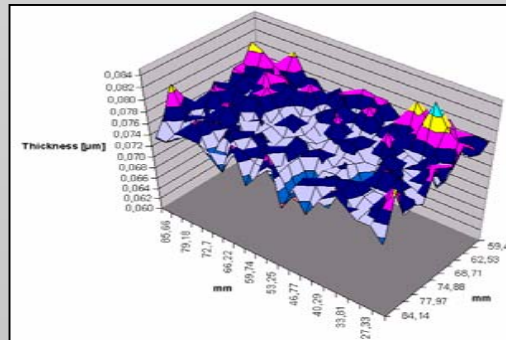
Beschichtungen auf Wafern



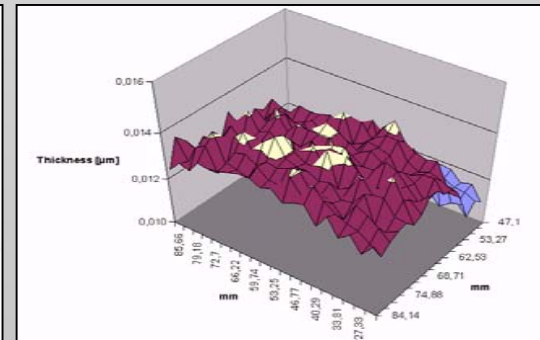
Schichtsystem: Ti / Au / Cr auf Si Wafer
Analytische Fragestellung: Testing for homogeneous coating
Anregungsbedingungen: 40 kV, 250 μ A
Messzeit/Pixel: 10 s
Matrix: 20 x 16
Quantifizierung: Fundamental-Parameter-Model mit einem Standard



Ti-Layer
Mittelwert 37.0 nm
SD 2.8 nm



Au-Layer
Mittelwert 76.2 nm
SD 2.2 nm



Cr-Layer
Mittelwert 13.0 nm
SD 0.9 nm



Schlußfolgerungen



- Die Analyse der dünnen Schichten erfordert eine hohe spektroskopische Auflösung des verwendeten Detektors um ein gutes Peak-Untergrund-Verhältnis zu erreichen. Das ist mit Halbleiterdetektoren möglich.
- Wenn die Beschichtungen auf kleinen Flächen zu bestimmen sind, sollte durch Röntgenoptiken eine ausreichende Anregungsintensität erzielt werden. Mit Kapillaroptiken ist das auf Flächen herunter bis zu 50 μm möglich.
- Für dünne Schichten ist die Nutzung niederenergetischer Linien zu empfehlen, da diese eine höhere Empfindlichkeit garantieren. In diesem Fall ist es vorteilhaft die Messungen im Vakuum durchzuführen.
- Bei den genutzten Messgeräten, dem Mikro-Röntgen Fluoreszenz Spektrometer „Eagle“ sowie der optionalen Röntgenanregung für ein REM iMOXS werden diese Bedingungen erfüllt.
- Die Nachweisgrenzen liegen unter diesen Bedingungen im Bereich von 1 - 2 nm.
- Die Analysengenauigkeit liegt bei standardfreien Analysen deutlich unter dem statistischen Fehler. Bei der Verfügbarkeit von Referenzproben kann eine Verbesserung erreicht werden.
- Die Reproduzierbarkeit und Stabilität ist bereits bei kurzen Messzeiten von 20 – 30 s sehr hoch.