Wasserstoffbestimmung mittels GD-OES

- aktueller Forschungstand im IFW Dresden -

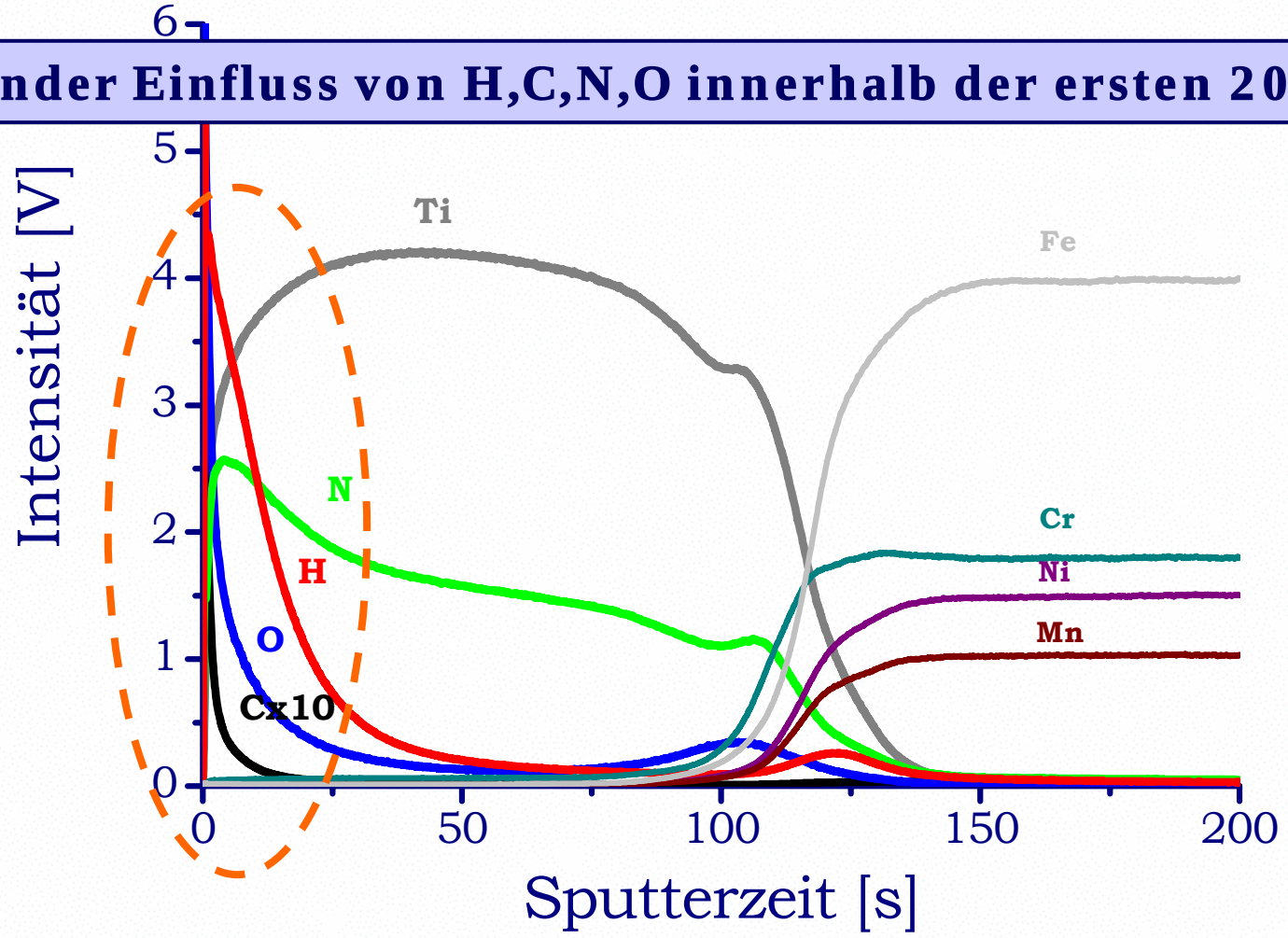
-13. GD-Anwendertreffen Hanau 2006 -

Denis Klemm*, Volker Hoffmann*, Uwe Reinholz‡

* IFW Dresden, ‡ BAM Berlin

Motivation – 1,5 µm TiN-Hartstoffschicht

Störender Einfluss von H,C,N,O innerhalb der ersten 200 - 500 nm!



Inhalt

1 Einleitung

2 Kalibrierung

2.1 Verfügbare RMs/CRMs
2.2 Tiefenprofile
2.3 Kalibrierungsgeraden
2.4 Ein neues & zertifiziertes Referenzmaterial

3 Anwendung

4 Zusammenfassung

Der Wasserstoff

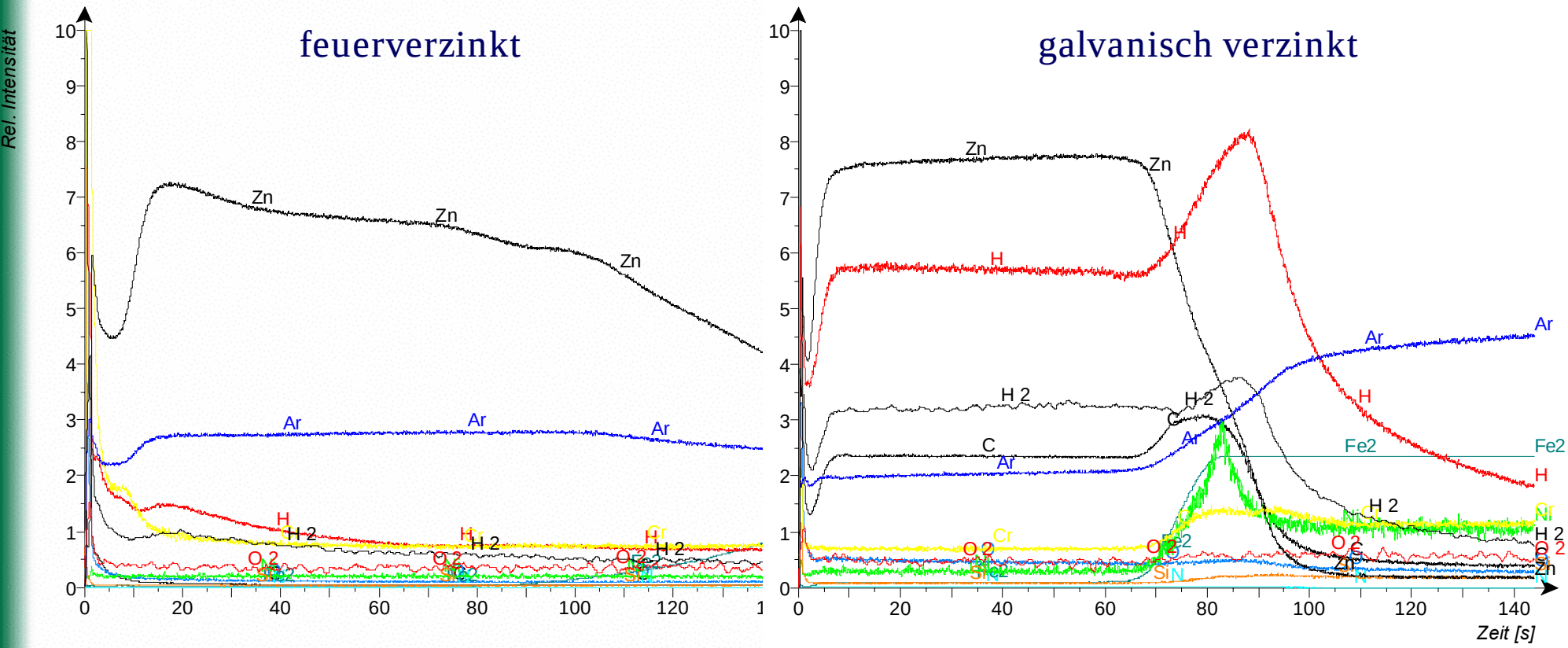
Wasserstoff ist omnipräsent

Wasserstoff hat z.T. großen Einfluss auf mechanische, elektrische und chemische Eigenschaften von Materialien

Wasserstoffgehalt und –tiefenprofil als wichtiges Kriterium bei der Qualitätssicherung in der Schichttechnologie

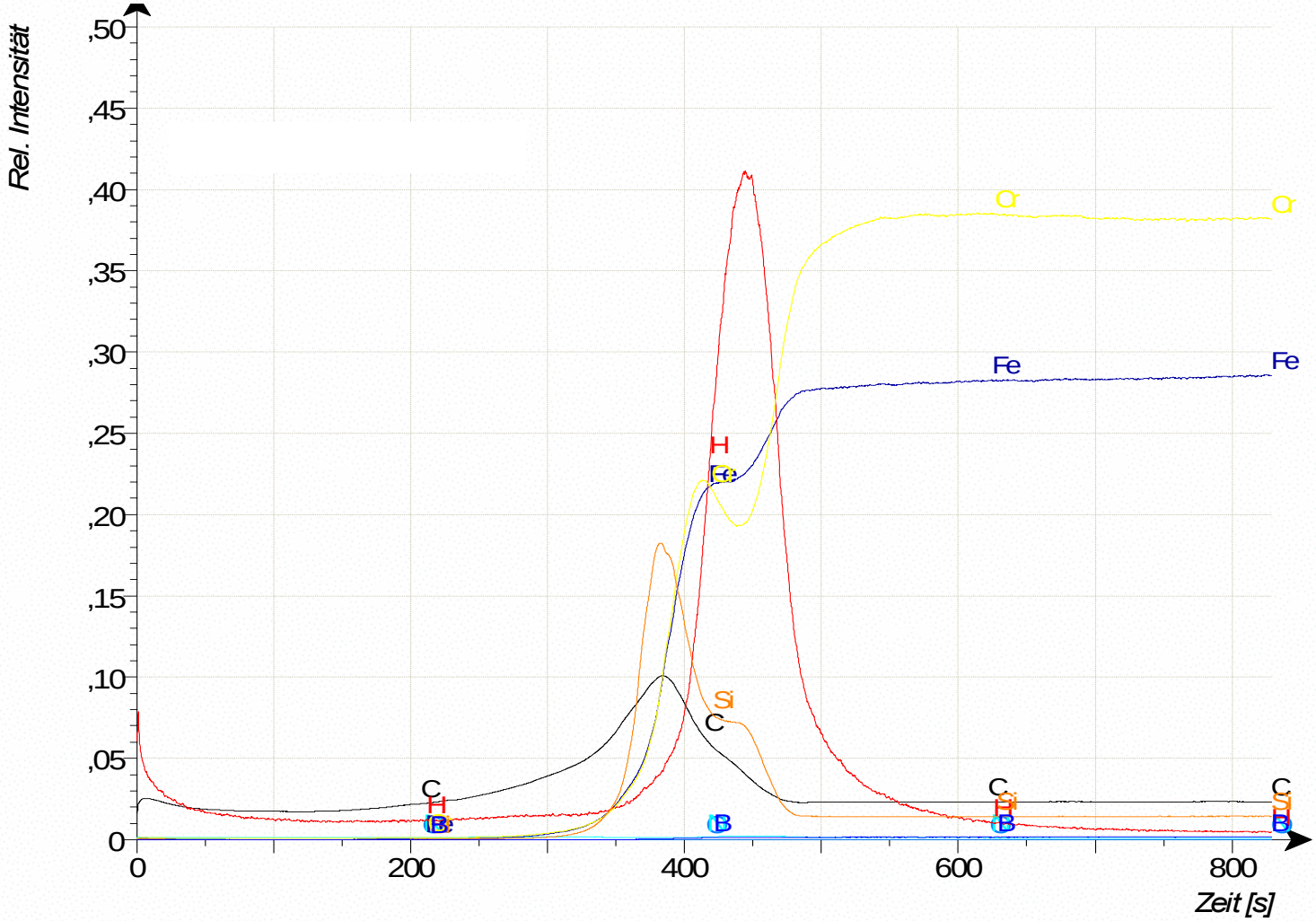
verzinktes Blech

GDA 750 DC 4 mm, 15 mA, 2hPa



DLC auf Stahl

GDA 750 DC 4 mm, 700 V, 3,5 mbar



DLC-Schicht

d ~ 3,5 µm

Sehr lange Pumpzeit von (1h)

Kalibrierung

Welche Referenzmaterialien sind verfügbar?

Kalibrierung – Wasserstoff
Referenzmaterialien

Ti-Standards

Dichte: 4,44 – 4,53 g/cm³

Referenzmethode: TGHE

Probenbezeichnung		Claxton		IARM			
		5-2,5	6-6-2	177A	177B	178A	178B
H-Konz	[at%]	0,765	0,239	0,287	0,668	0,412	0,144
H-Konz	[m%]	0,016	0,005	0,006	0,014	0,009	0,003

Kalibrierung – Wasserstoff Referenzmaterialien

a-SiH-Schichten

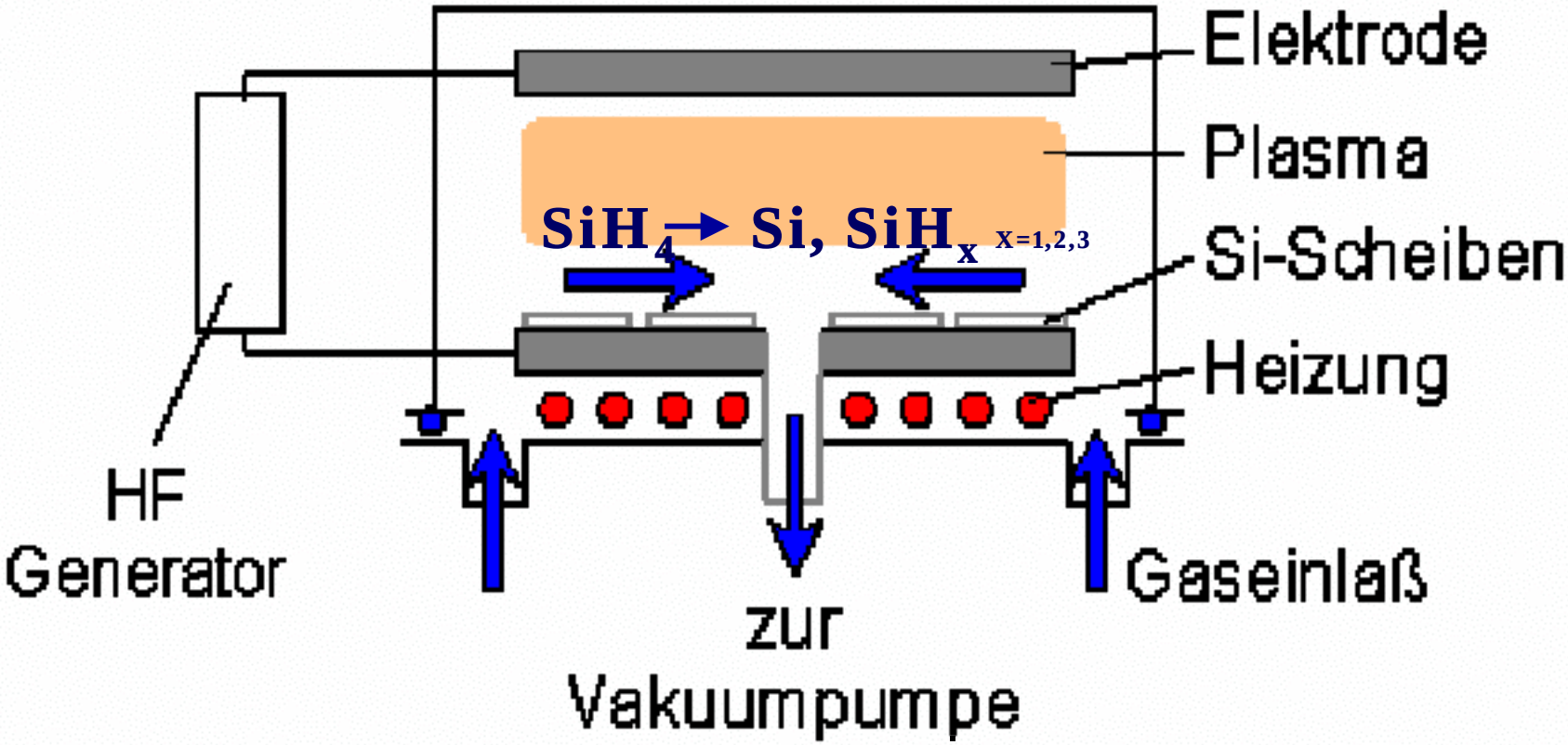
Schichtdicke: ~ 250 nm

Dichte: 2,1-2,3 g/cm³

Referenzmethode: NRA

Probenname		a-SiH 2	a-SiH 3	a-SiH 4	a-SiH 5	a-SiH 14.2	a-SiH 18.8
H-Konz.	[at%]	12,14	11,89	12,06	11,54	14,23	18,8
	[m%]	0,493	0,482	0,490	0,466	0,592	0,824

Die Herstellung



Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

© Uwe Reinholz

Kalibrierung – Wasserstoff Referenzmaterialien

a-C:H:X-Schichten (X-DLC)

Schichtdicke: ~ 1-2 µm

Referenzmethode: ERDA

Probenname			a-C:H:Me				
		a-C:H	a-C:H:Cr	a-C:H:Ti	a-C:H:W	a-C:H:W	a-C:H:W
H-Konz	[at%]	28	15 - 20			31	24,5
H-Konz	[m%]	3,160	~0,86	~0,88	~0,30	0,460	0,333
Dichte	[g/cm³]	~ 2,3	~ 5	~ 3,5	~ 10,8		

Kalibrierung – Wasserstoff

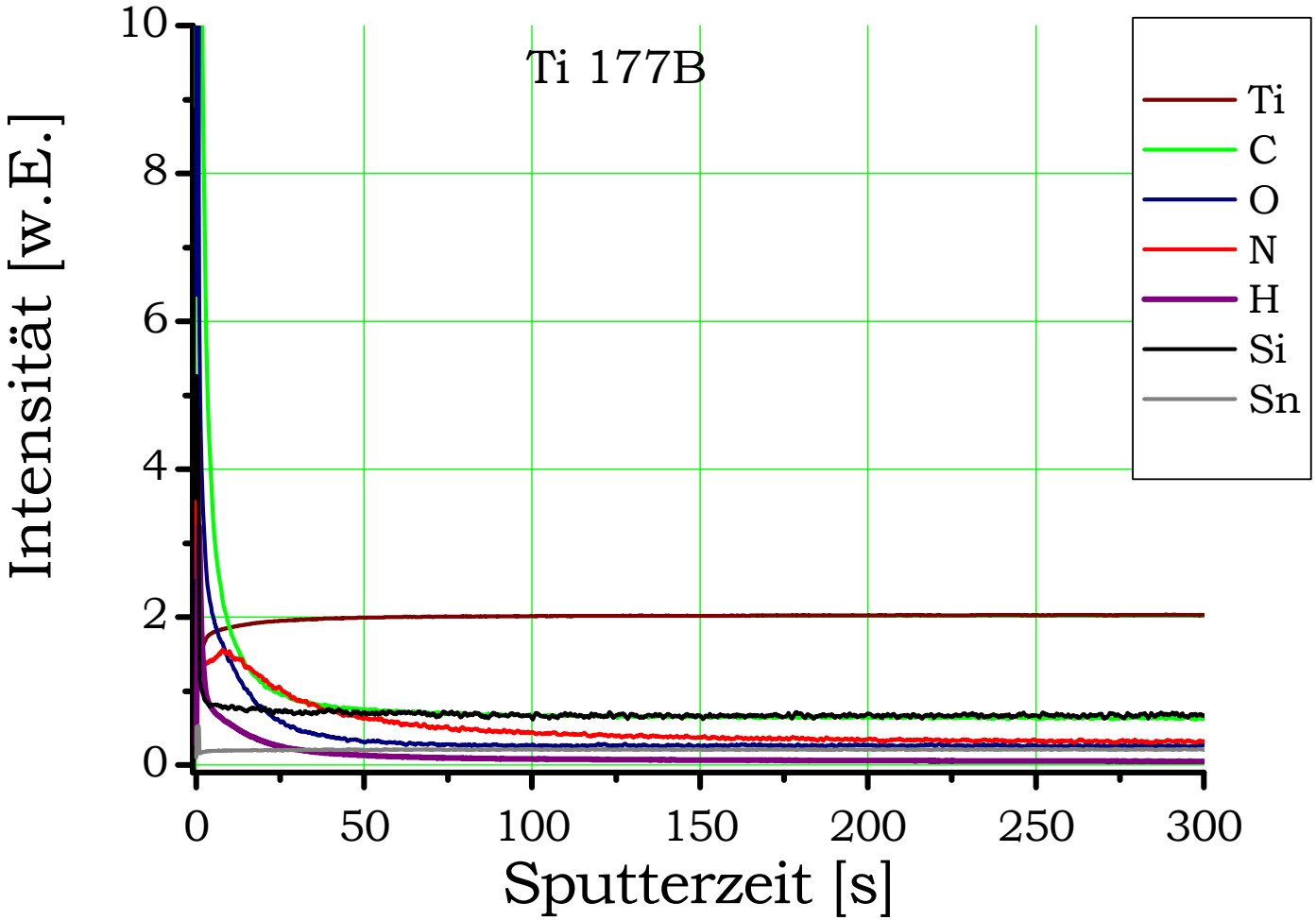
Gerät:	Spektruma GDA 750
Detektor:	PMT λ = 121,567 nm
Anode:	4 mm
Glimmentladung:	Ar, U = 1000 V, I = 18 mA
Kalibrierung:	Vorglimm- und Messzeiten ??

Ti - Standards

λ = 121,567 nm

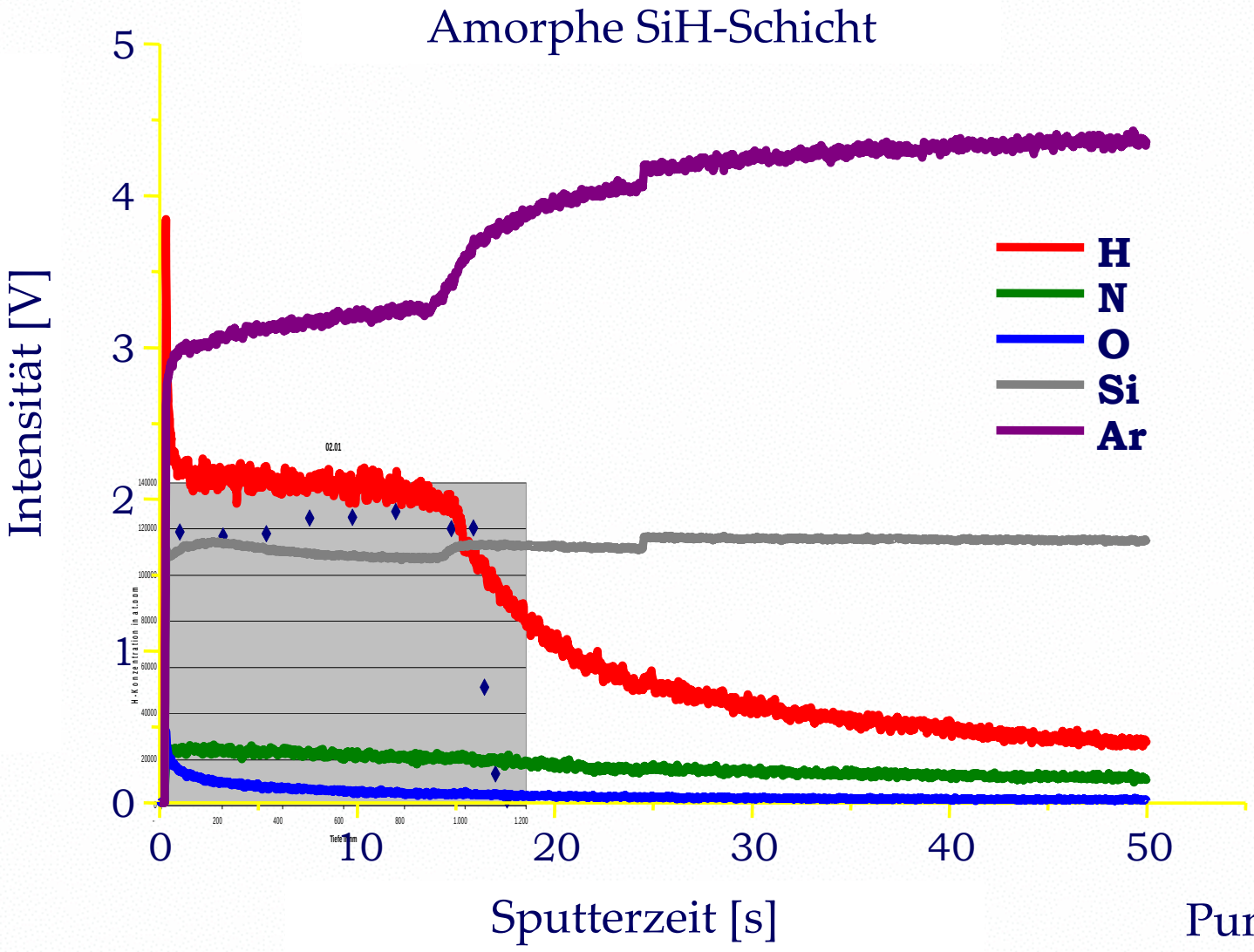
U = 1000V, I = 18mA

Wasserstoff



Amorphe Siliziumschichten

GDA 750 DC 4 mm, 700 V, 20 mA



Schichtdicke:

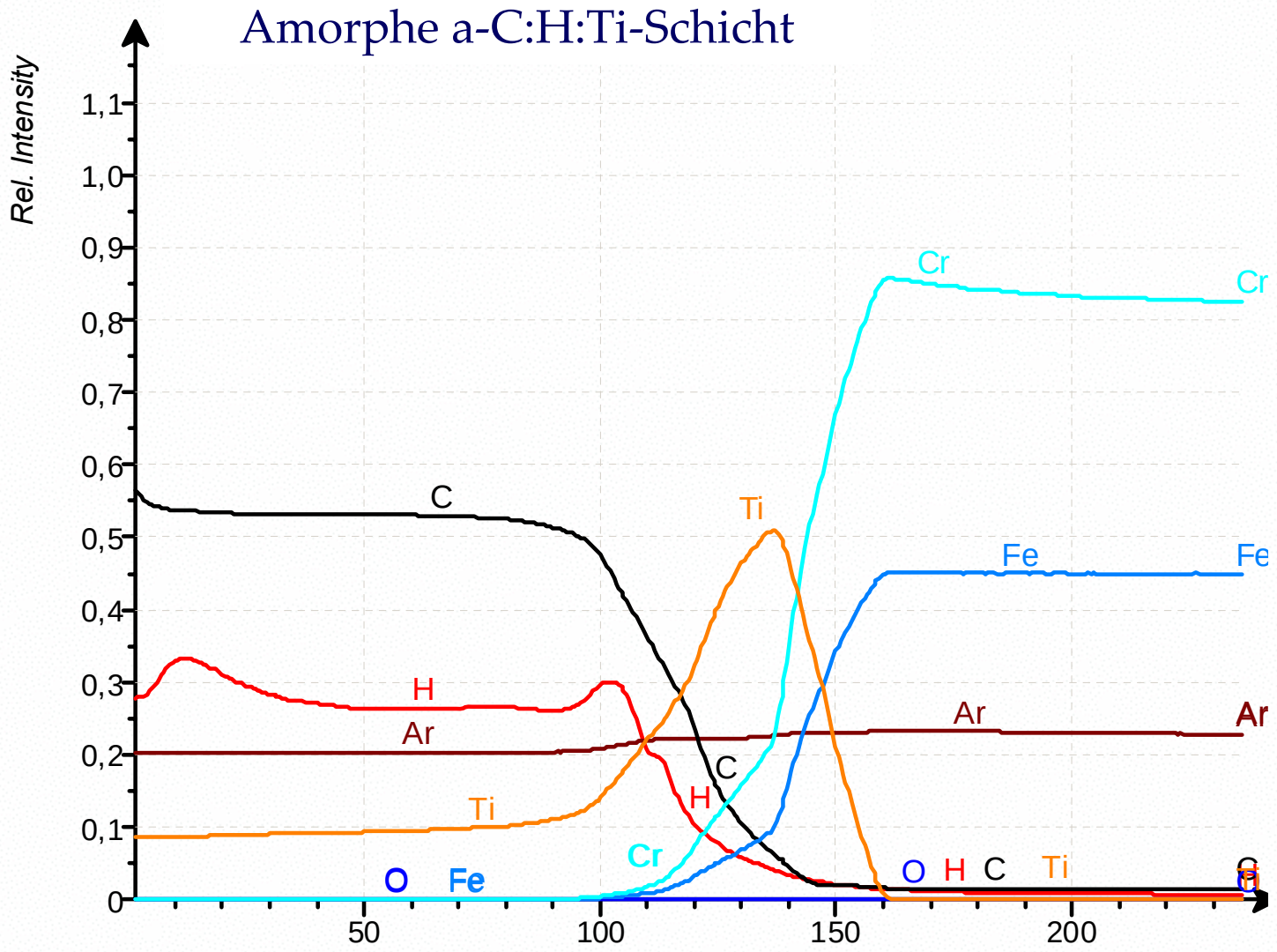
258 nm

H 18,8 at-%
(NRA)

Pumpzeit (1h) !

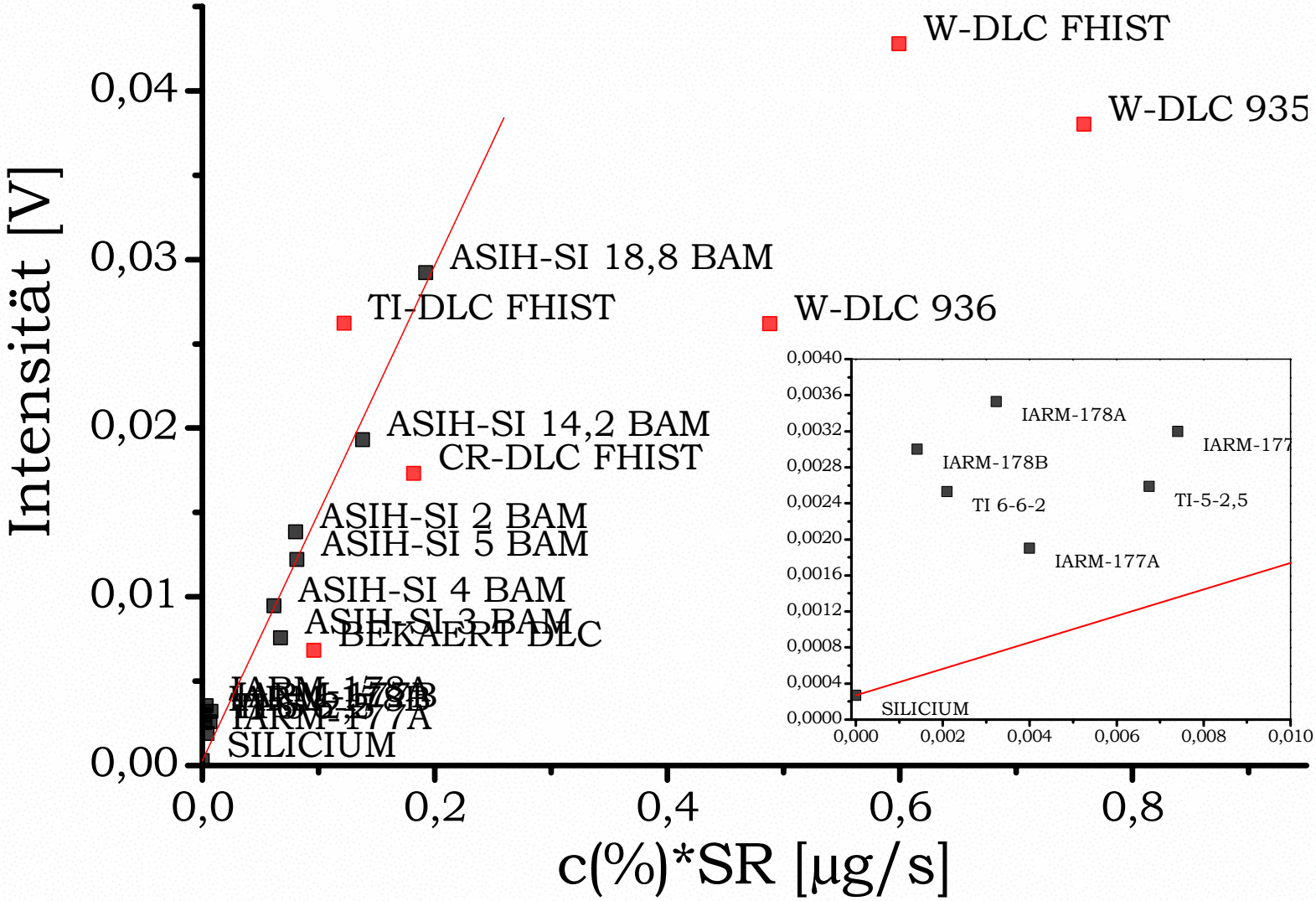
Amorphe Kohlenstoffschichten

GDA 750 DC 4 mm, 1000 V, 2,8 hPa



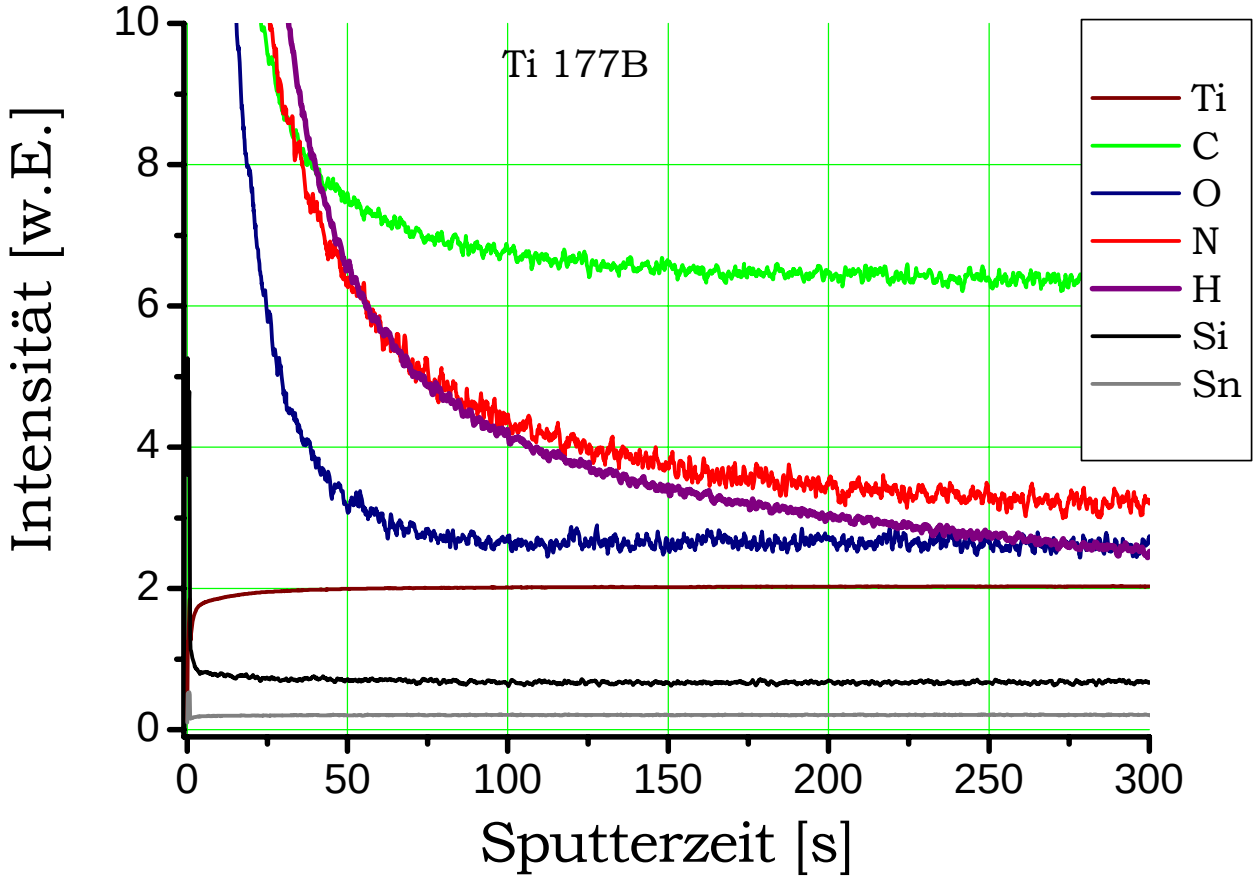
Kalibrierung – Wasserstoff – 4mm

λ = 121,567 nm U = 1000V, I = 18mA



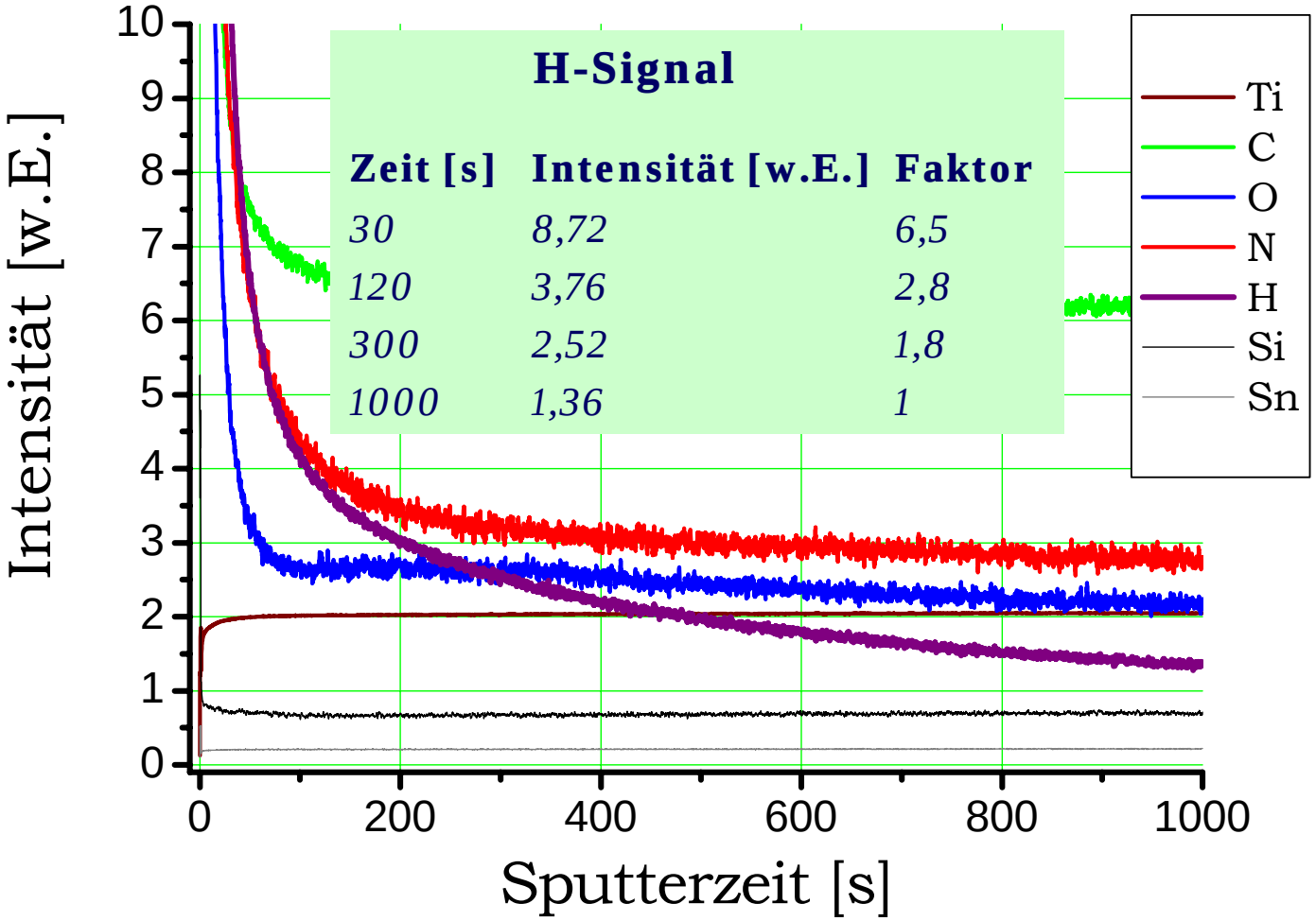
Kalibrierung – Wasserstoff – 4mm

λ = 121,567 nm U = 1000V, I = 18mA



Kalibrierung – Wasserstoff – 4mm

λ = 121,567 nm U = 1000V, I = 18mA

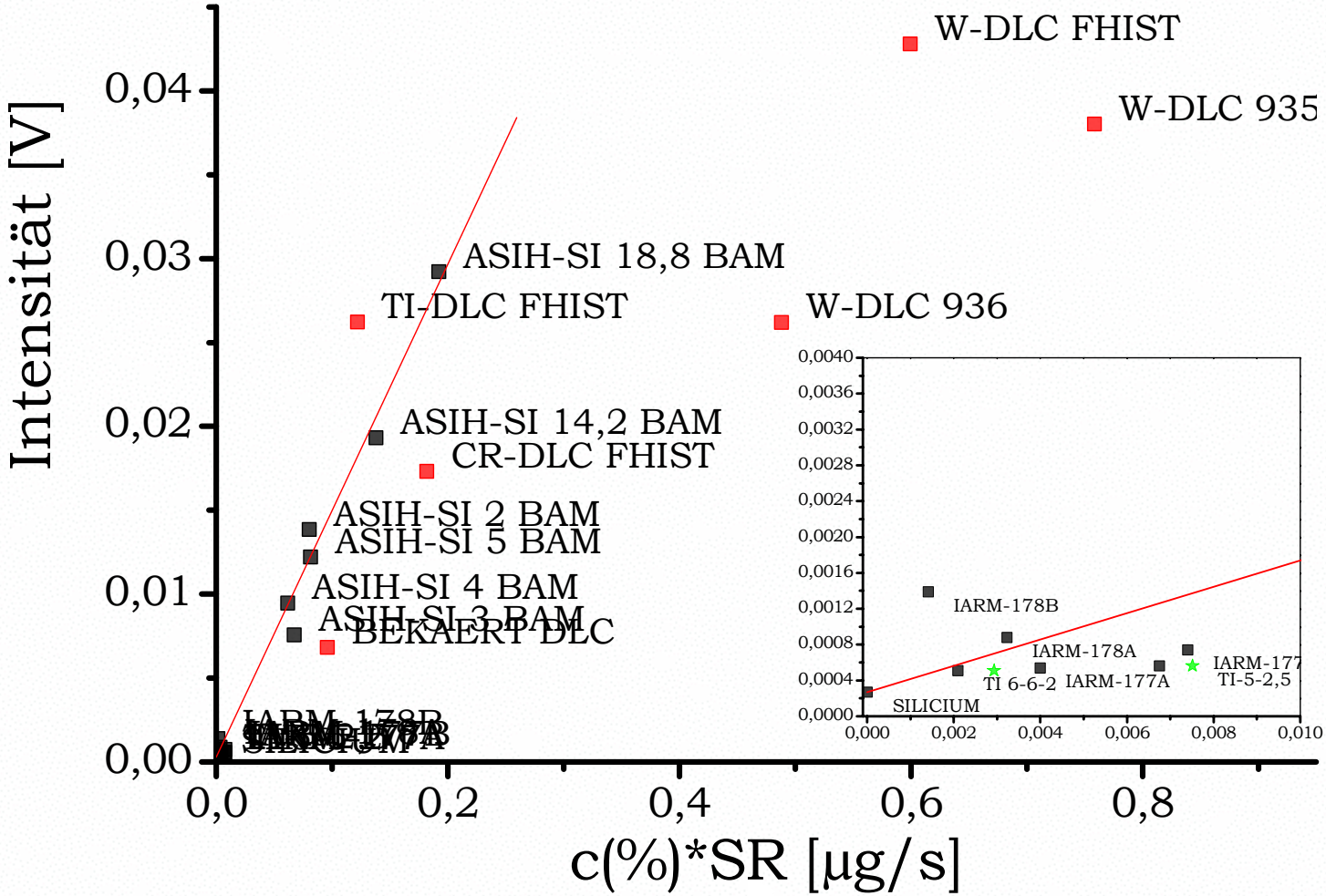


H-Signal

Zeit [s]	Intensität [w.E.]	Faktor
30	*8,72*	*6,5*
120	*3,76*	*2,8*
300	*2,52*	*1,8*
1000	*1,36*	*1*

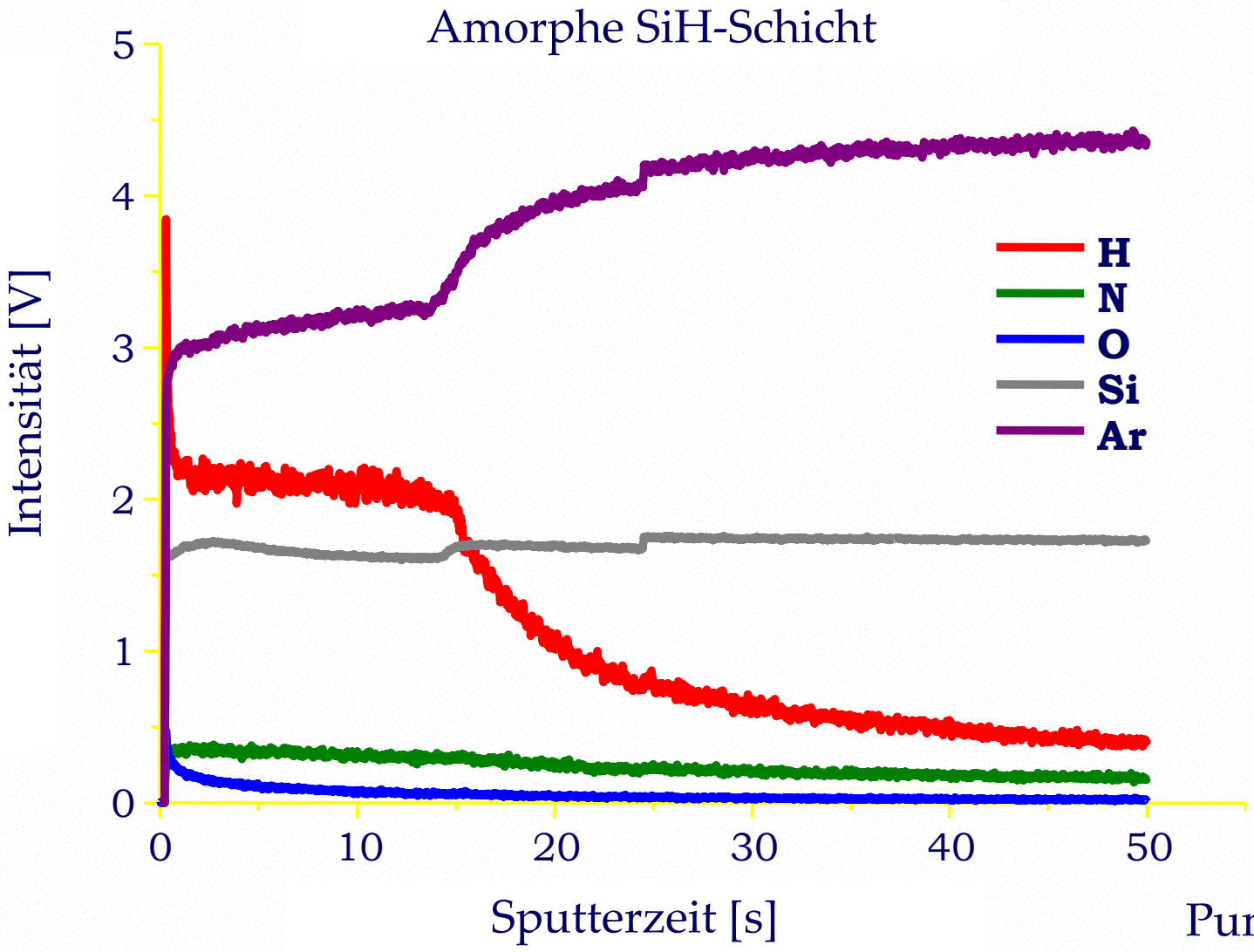
Kalibrierung – Wasserstoff – 4mm

λ = 121,567 nm U = 1000V, I = 18mA



a-SiH
Ein H-Referenzmaterial für die GD-OES?

GDA 750 DC 4 mm, 700 V, 20 mA



BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Schichtdicke:

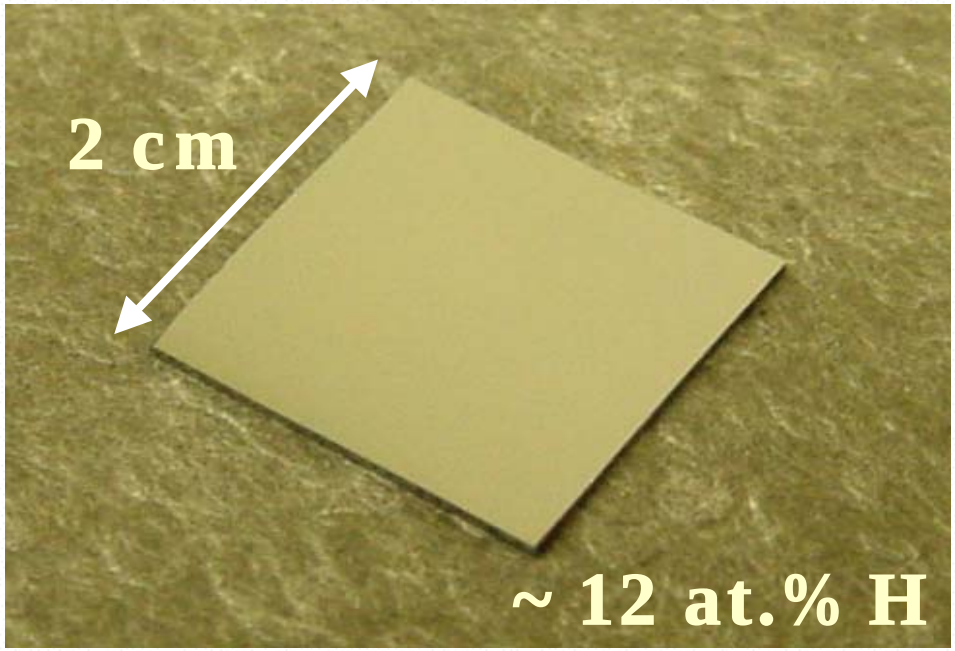
258 nm

H 18,8 at-%
(NRA)

Pumpzeit (1h) !

Ein H-Referenzmaterial für die GD-OES?

- Name: BAM-S110 (Schicht-Standard)
- Art: amorphes Silizium auf Silizium[100]
- Herstellung: PE-CVD
- Schichtdicke: > 1 µm
- Wasserstoffgehalt: 12 at.%
- Wasserstoffbindung: SiH_x mit x= 1,2
- Preis: < 100 €
- Verfügbarkeit: CRM ab Ende 2006 / Anfang 2007, Vorabmuster ab sofort



Ein H-Referenzmaterial der Zukunft?

Ansprechpartner: **Uwe Reinholz**

uwe.reinholz@bam.de

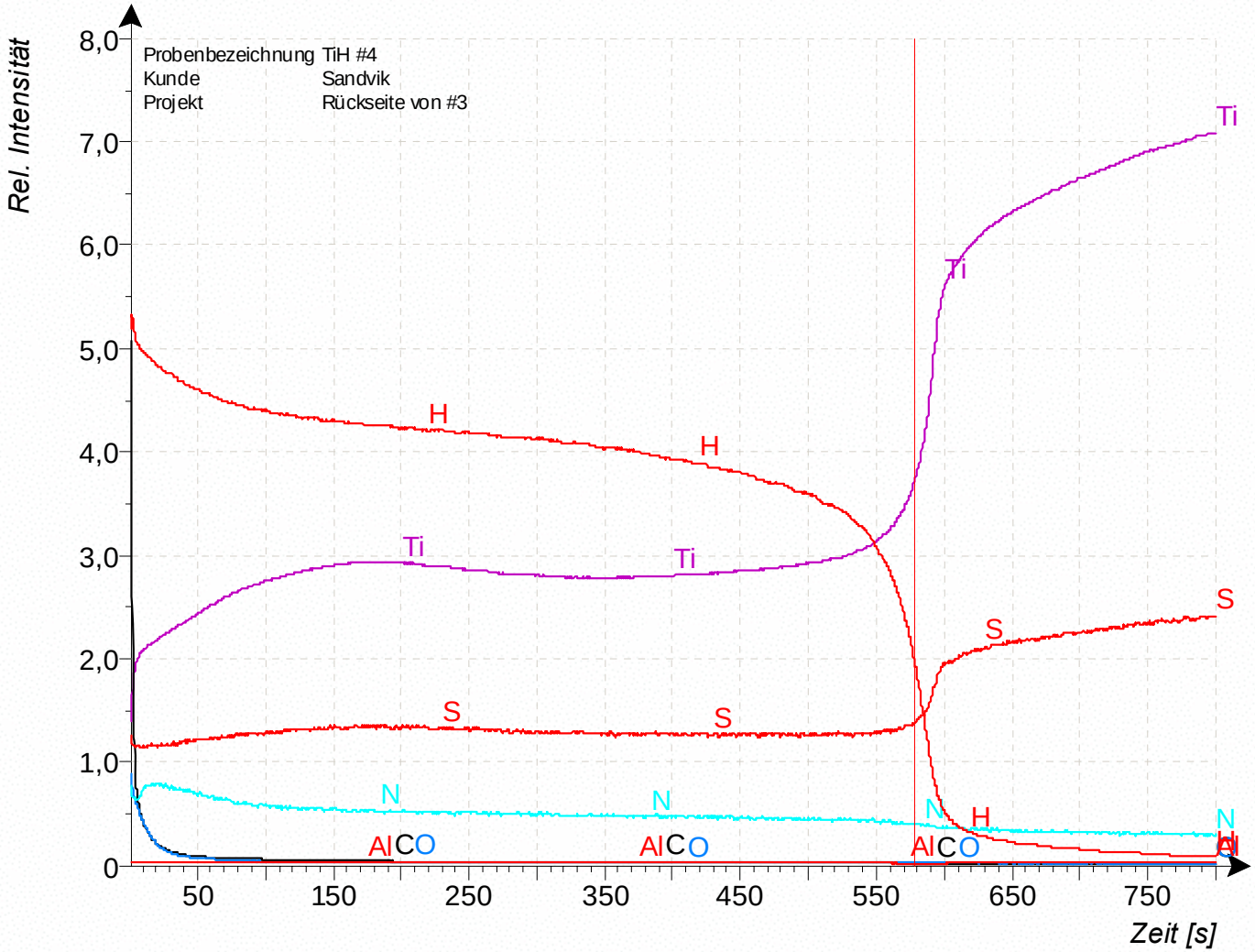
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
Synchrotron- und Ionenstrahlanalytik
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/zrm.htm
(Zertifizierungsbericht über ´250 nm – Schicht`-Standard)

Anwendung

TiH2 auf Ti-Blech

GDA 750 DC 4 mm, 700 V, 20 mA



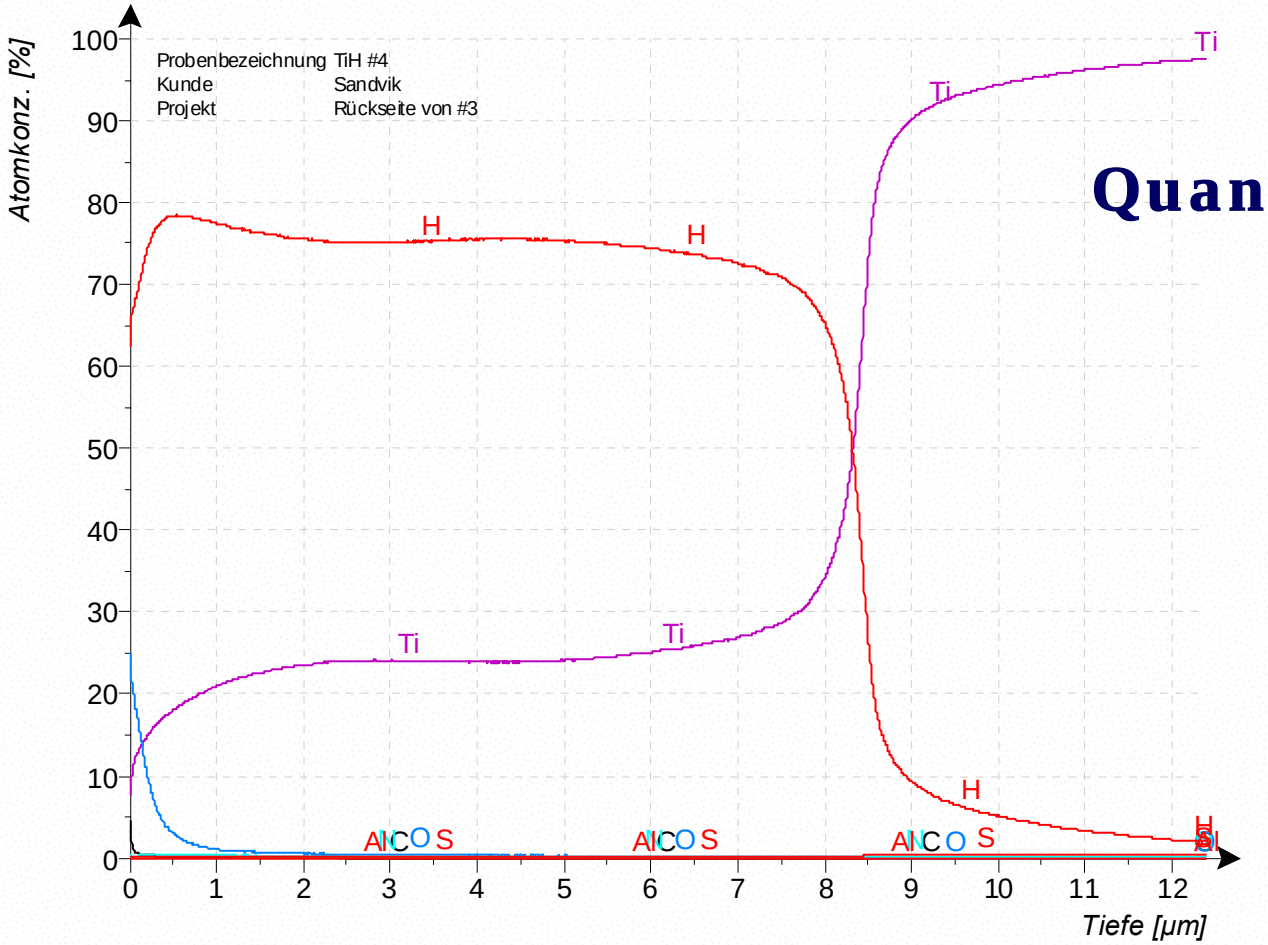
SANDVIK Coromant

TiH2

d ~ 4...8 µm

TiH2 auf Ti-Blech

GDA 750 DC 4 mm, 700 V, 20 mA



Quantifizierung

SANDVIK Coromant

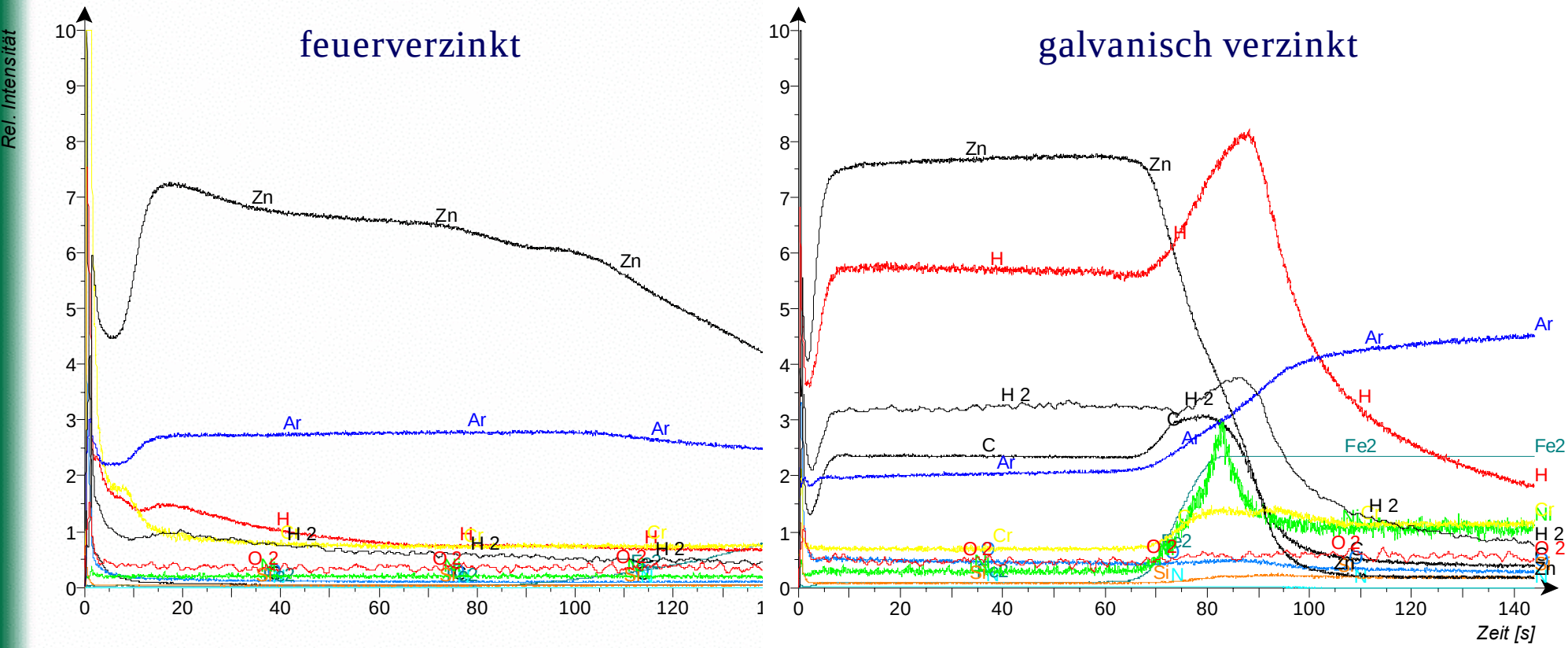
TiH2

d ~ 4...8 µm

(Re)Kalibrierungsprobe?

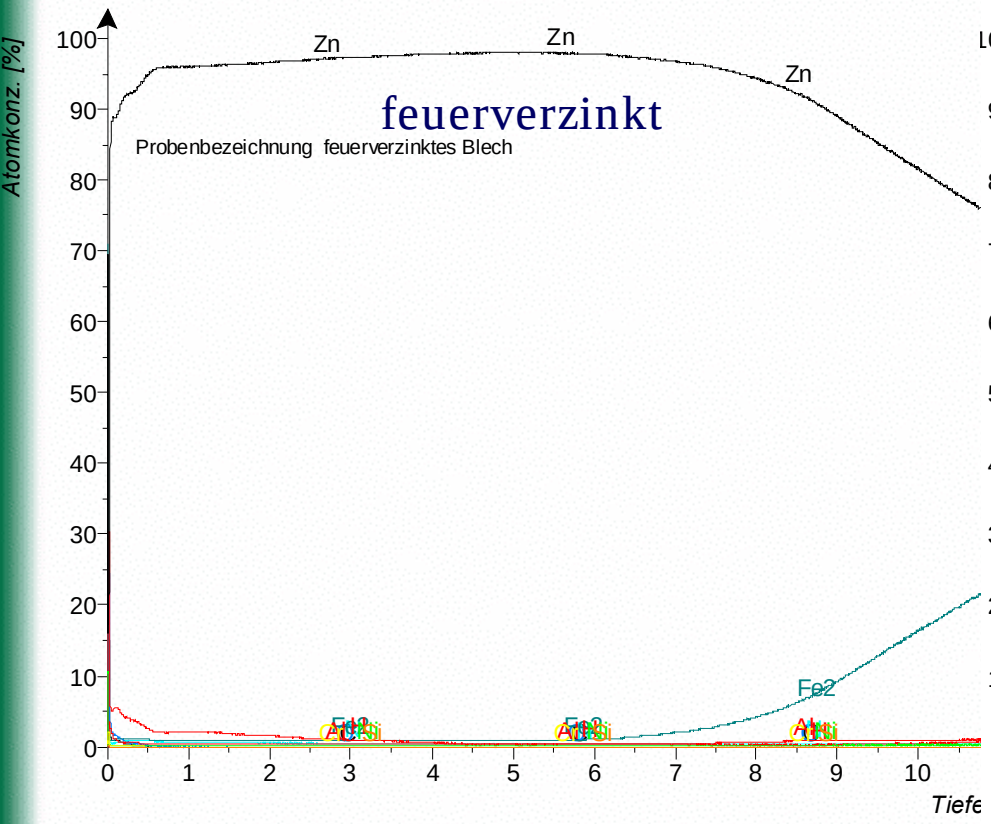
verzinktes Blech

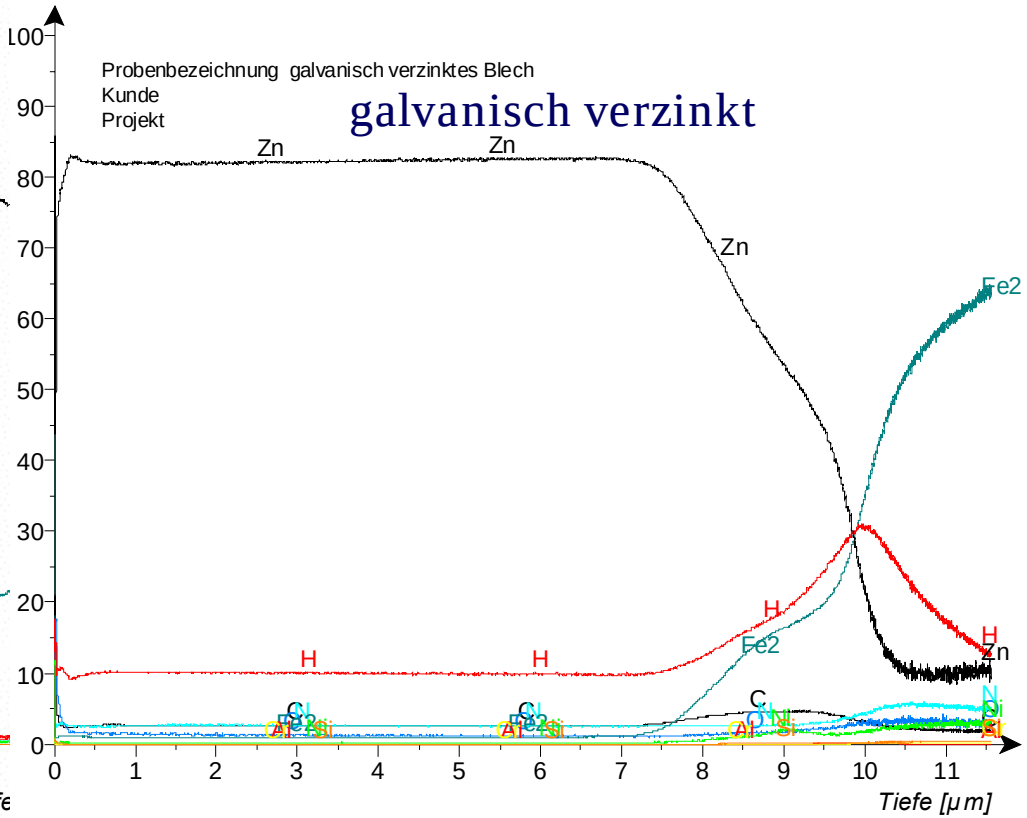
GDA 750 DC 4 mm, 15 mA, 2hPa



verzinktes Blech

Quantifizierung





(Re)Kalibrierungsprobe?

Zusammenfassung

- Erste Ergebnisse einer H-Kalibrierung

- kaum (Bulk-)Referenzmaterialien mit reproduzierbaren & konstanten H-Gehalten

+/- Kalibrierung mit Ti-Standards möglich, aber unsicher

- Schicht-Referenzmaterialien (amorphe C und Si-Schichten)

+ Kalibrierung gelingt für a-SiH

- Kalibrierung mit DLC-Schichten

- Weitere notwendige Untersuchungen:
  - Größere Statistik (σ, NWG)
  - Matrixabhängigkeit

- Bedarf an CRM

Danksagung

- IFW Dresden
  - ➔ V. Hoffmann, M. Uhlemann (IFS)
  - ➔ Dr. Uhlemann (IMW)

- Spectruma Analytik GmbH Hof
  - ➔ M. Analytis
  - ➔ R. Meihsner

- Sandvik Coromant, Sandviken
  - ➔ J. Andersson

- BAM Berlin
  - ➔ U. Reinholz

- HMI Berlin
  - ➔ E. Conrad

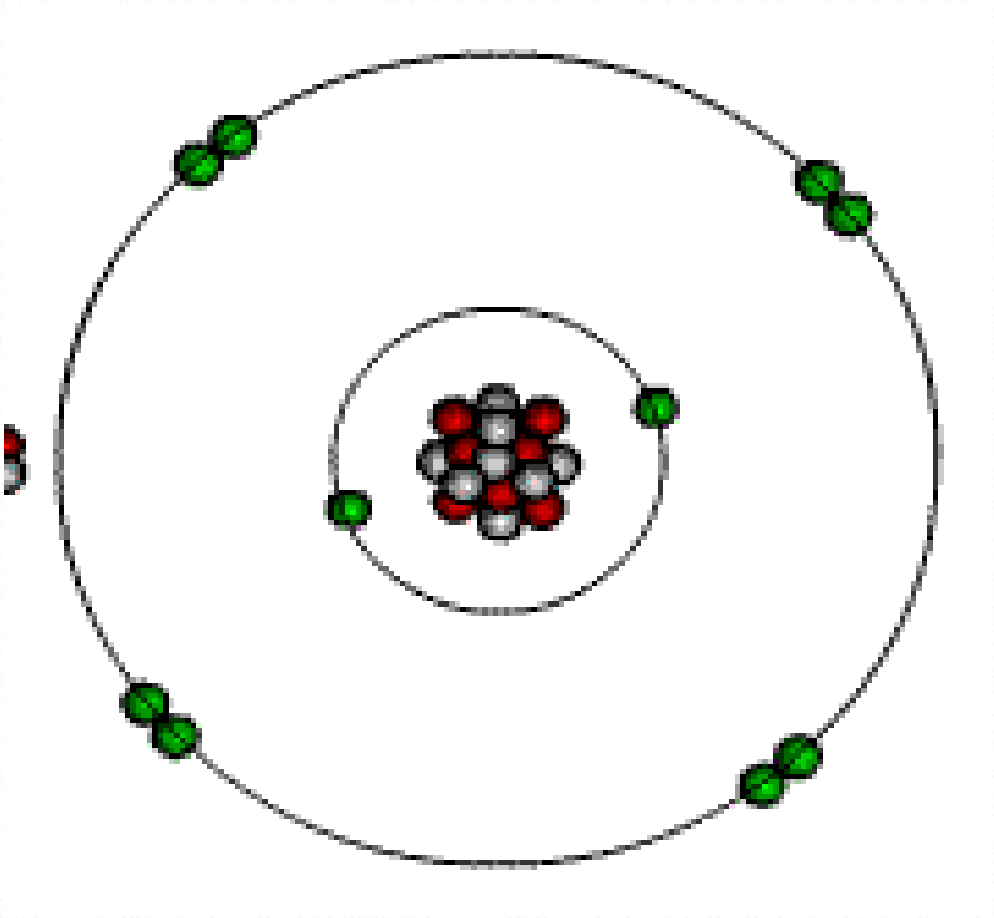
- FhG-IST Braunschweig
  - ➔ H.Brandt

- FhG-IWS Dresden
  - ➔ Prof. B. Schultrich

... danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Anhang

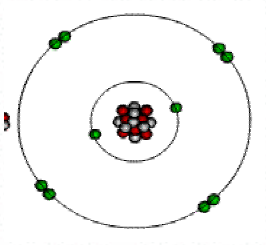
Das Messverfahren: Kernreaktionsanalyse (NRA)



$^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$

© **C2RMF**, T. Calligaro

Das Messverfahren: Kernreaktionsanalyse (NRA)



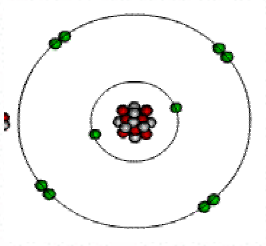
$^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$

$$^{15}N + ^{1}H \rightarrow ^{16}O \rightarrow ^{12}C^{m} + \alpha \rightarrow ^{12}C + \gamma$$

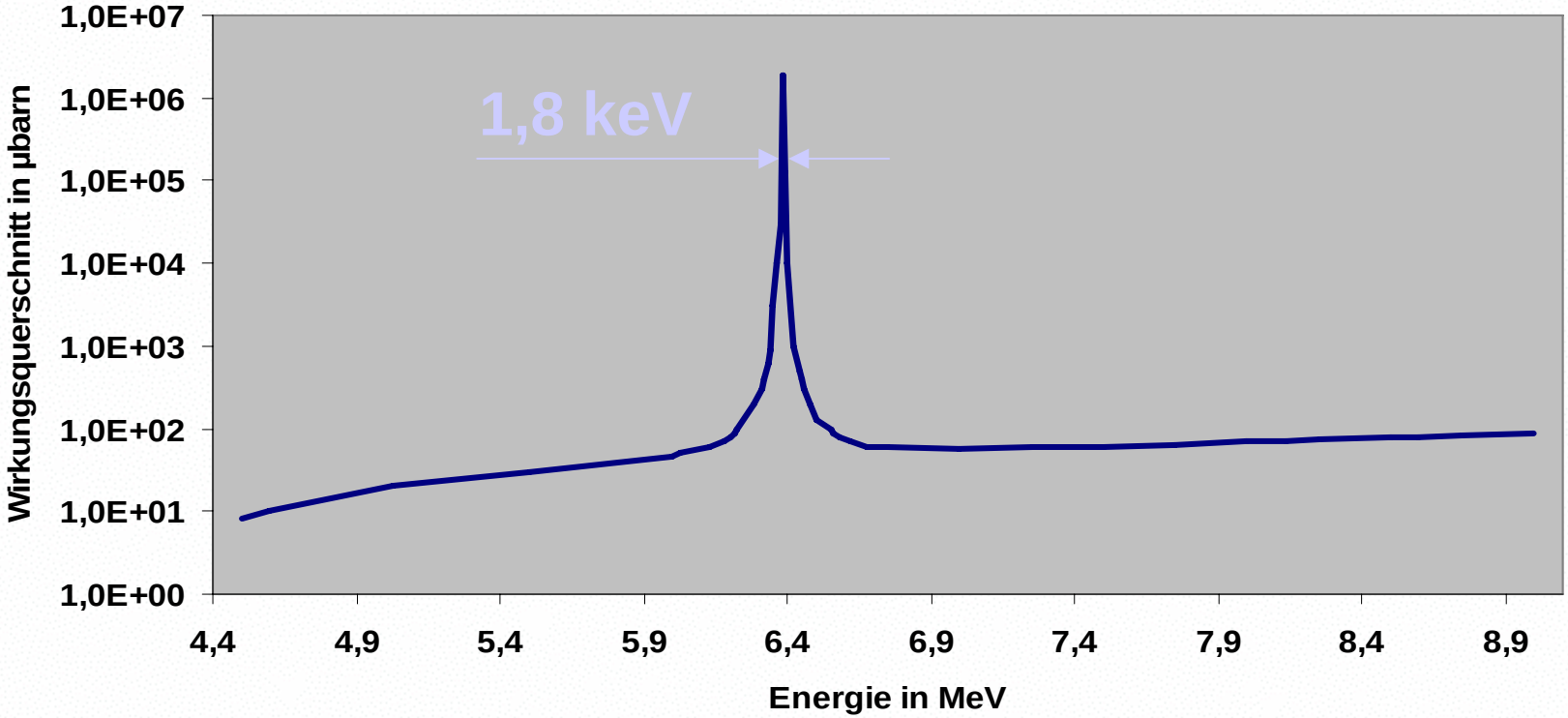
$E_{\gamma} = 4{,}43$ MeV

© Uwe Reinholz

Das Messverfahren: Kernreaktionsanalyse (NRA)

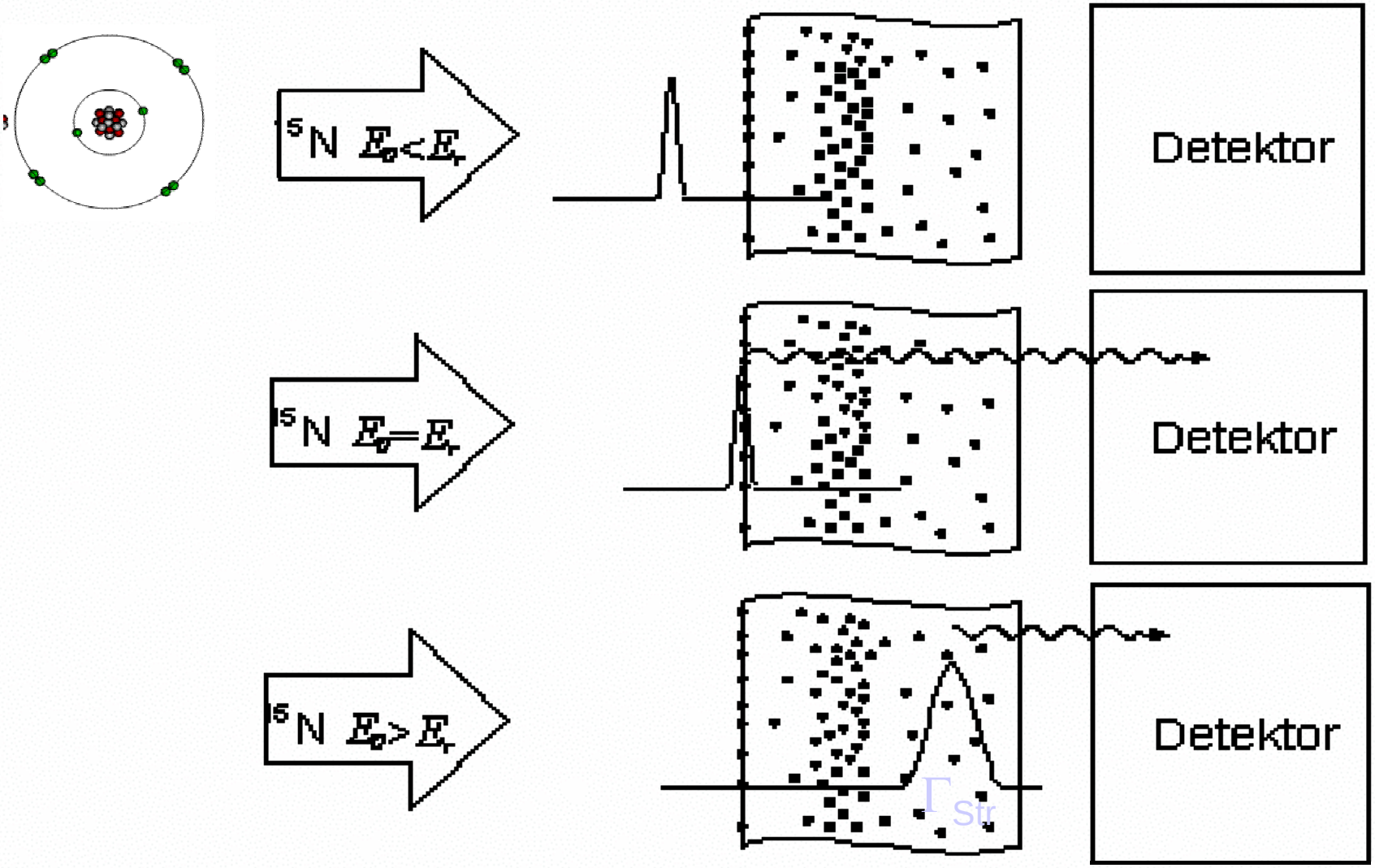


$^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$



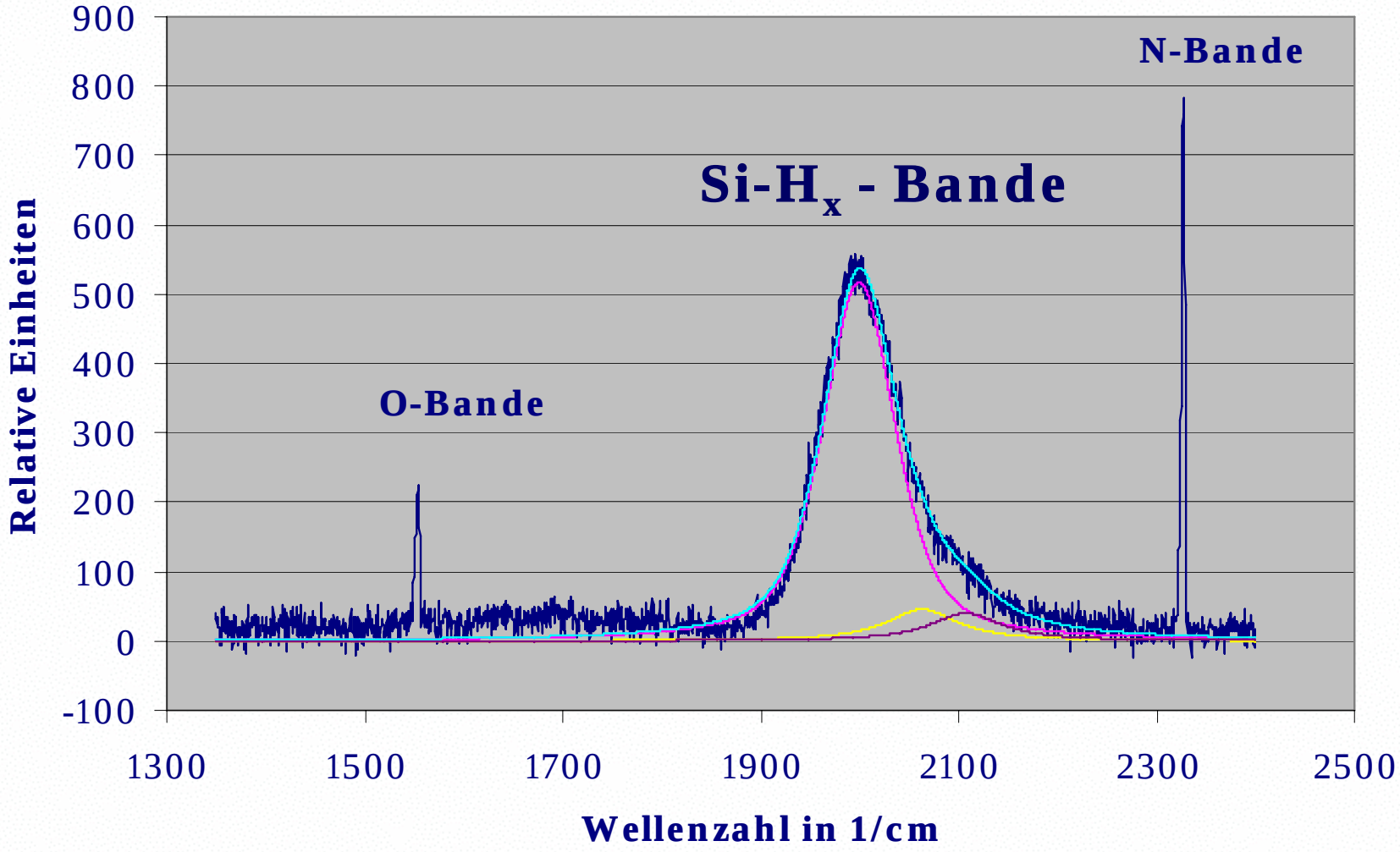
© Uwe Reinholz

Das Messverfahren: Kernreaktionsanalyse (NRA)

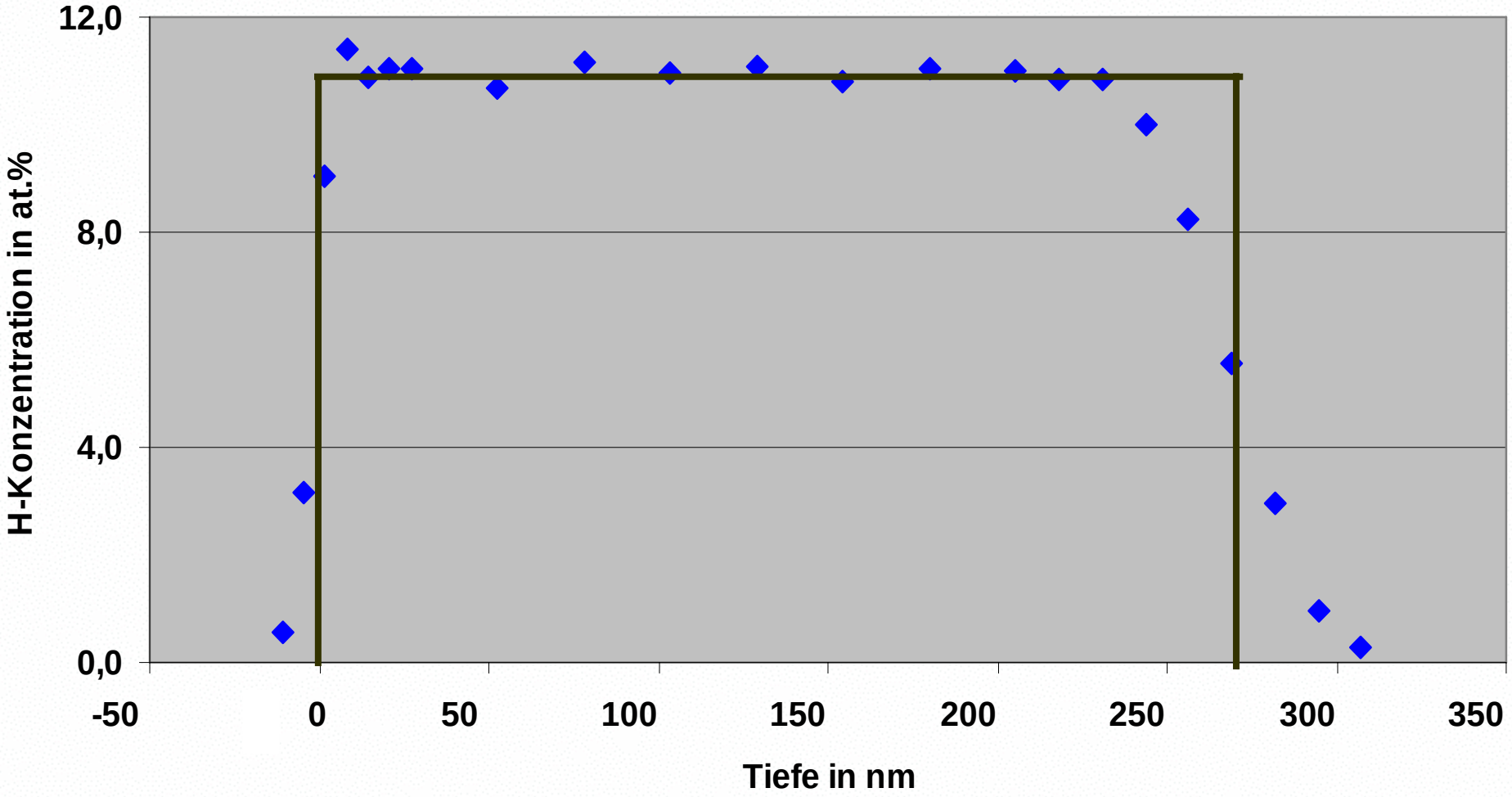


© Uwe Reinholz

Ramman-Spektroskopie



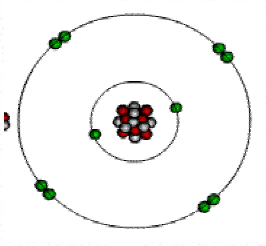
Das Messergebnis



Die Ergebnis

Substrat	H-Gehalt in at.-%	Messunsicherheit in at.-%
87	13,9	0,6
99	9,8	0,4
100	12,2	0,6

Das Messverfahren: Kernreaktionsanalyse (NRA)



$^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$

Tiefenauflösung : einige 10 nm

Nachweisgrenze : 40 at.ppm

© Uwe Reinholz

Das Problem

Vorhandene RMs auf Ti:H Basis für die Heißextraktion

BCR 318	(12,2 ± 0,8) µg/g	1987
~~NIST 352c~~	~~(49,0 ± 0,9) µg/g~~	~~1990~~
NIST 2453	(114,0 ± 5,0) µg/g	2004

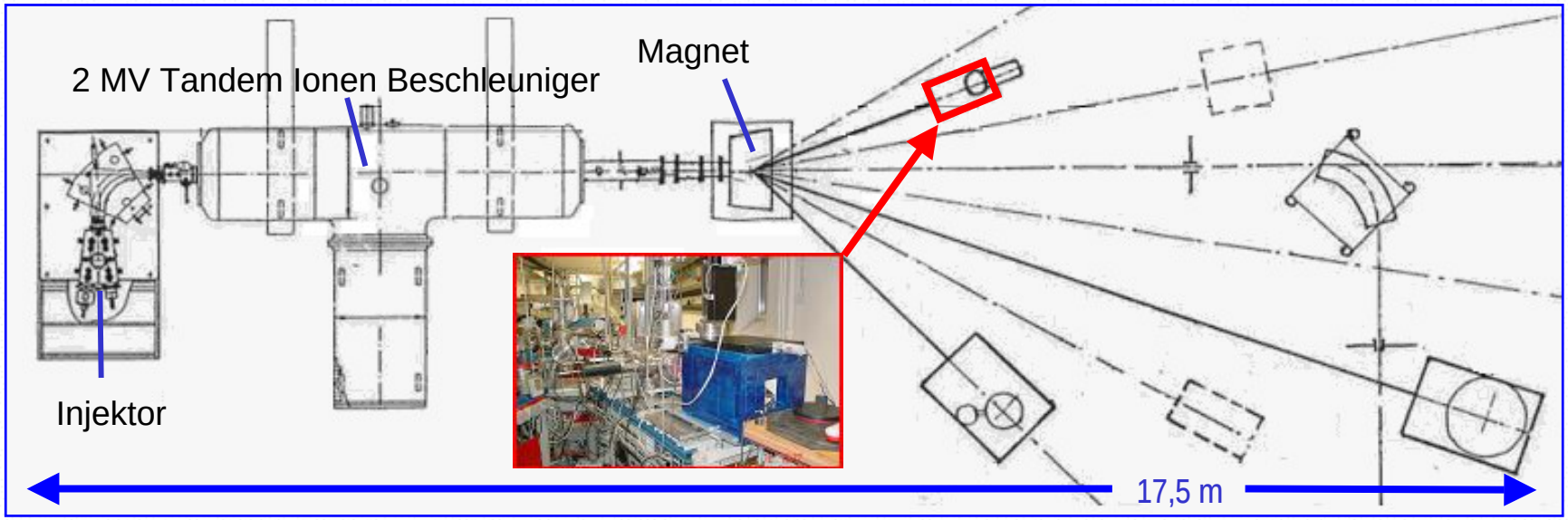
Keine reproduzierbaren H-Gehalte in Oberflächennähe

© Uwe Reinholz

Ortsaufgelöste Wasserstoffanalytik in dünnen Schichten

- NRA, BAM Berlin

Prinzip der NRA



© Uwe Reinholz