



Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

April 2008  
BAM Berlin

## *GD-OES Analyse ultradünner Schichten mit verbesserter Hardware*

**V. Hoffmann, D. Klemm, K. Wetzig, J. Eckert**



Weiterentwicklung der optischen Glimmentladungsspektrometrie  
zu einem kostengünstigen und schnellen Routineverfahren  
der Qualitätskontrolle klein- und mittelständischer Unternehmen  
(2006-2008)



- 25.03.2003 Vorbereitungstreffen zum AiF Antrag in Dresden
- 05.08.2003 erster Antrag
- 09.03.2004 zweiter überarbeiteter Antrag
- 16.08.2004 Antrag durch AiF mit Auflagen befürwortet
- 15.09.2004 Treffen zur Projektvorbereitung in Dresden (GD-Anwendertreffen)
- 24.11.2004 uneingeschränkte Befürwortung durch die AiF
- 13.12.2005 Schreiben der AiF zu
  - **Aktualität des Antrages nachgewiesen**
  - Aktualisierung des PBA (Fresenius ≠ KMU, TKS ⇒)
- 20.02.2006 AIF Mitteilung über Möglichkeit zum Start des Vorhabens „auf eigenes Risiko“ am 1.03.2006
- 01.03.2006 Start „auf eigenes Risiko“
- 12.04.2006 Kick-off Meeting
- 30.03.2007 Midterm Meeting
- 22.02.2008 Final Meeting



- Spectruma Analytik GmbH (KMU)
- Institut für Umformtechnik Lüdenscheid (KMU)
- TAZ GmbH (KMU)
- Robert Bosch GmbH
- AMD Saxony LLC&Co.KG
- Institut Fresenius
- MAT PlasMATec GmbH (KMU)
- Spectro

## beratend

- ThyssenKrupp Stahl AG
- Fraunhofer Institut Werkstoff- und Strahltechnik Dresden
- Institut für Werkstofftechnik Bremen

**Zuverlässige Analyse** ultradünner Schichten mit GD-OES, um

- die Qualität zu überprüfen (ISO 9001)
- die Ursache von Versagen zu finden

wobei:

- der Gerätehersteller (Spectruma) die Technologie übernimmt
- GD-OES Nutzern das Know-How zur Verfügung steht

**Randbedingung** für alle Verbesserungen ist, die Erhaltung

- der leichten Bedienbarkeit
- der hohen Analysengeschwindigkeit

*Reduzierung der störenden leichten Gase (H, C, N, O) während der Analyse*

*-> hinreichend gute und schnelle Evakuierung vor jeder Analyse*

- hinreichend kleine Leckrate*
- hinreichend niedriger Enddruck (TMP)*
- Sauberkeit des Gases und der Quelle*

*-> Kombination mit aktivierte Desorption*

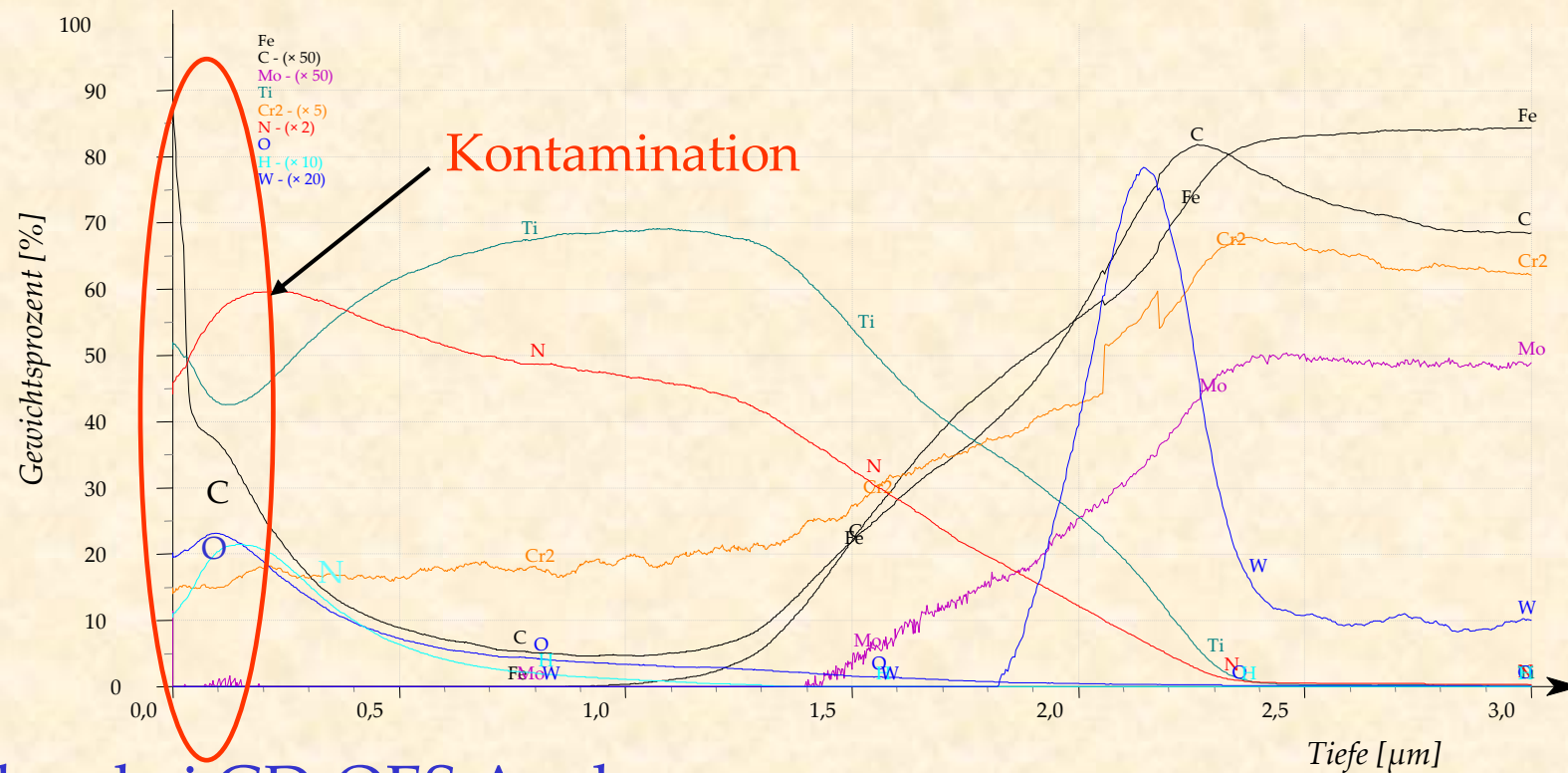
*Kalibrierung notwendig (H, C, N, O)*

- Quantifizierung*
- untergrundäquivalente Konzentration (BEC-Wert)*
- Abschätzung der Massenbelegung d. Kontaminationen*

*Test bei Anwendungen*

## Problem bei Herstellung von TiN-Schichten:

- Werkzeugstandzeiten schwanken um  $\pm 50$  Prozent



## Problem bei GD-OES Analyse:

- In ersten 200 - 300 nm störende Einflüsse durch (H,C,N,O)



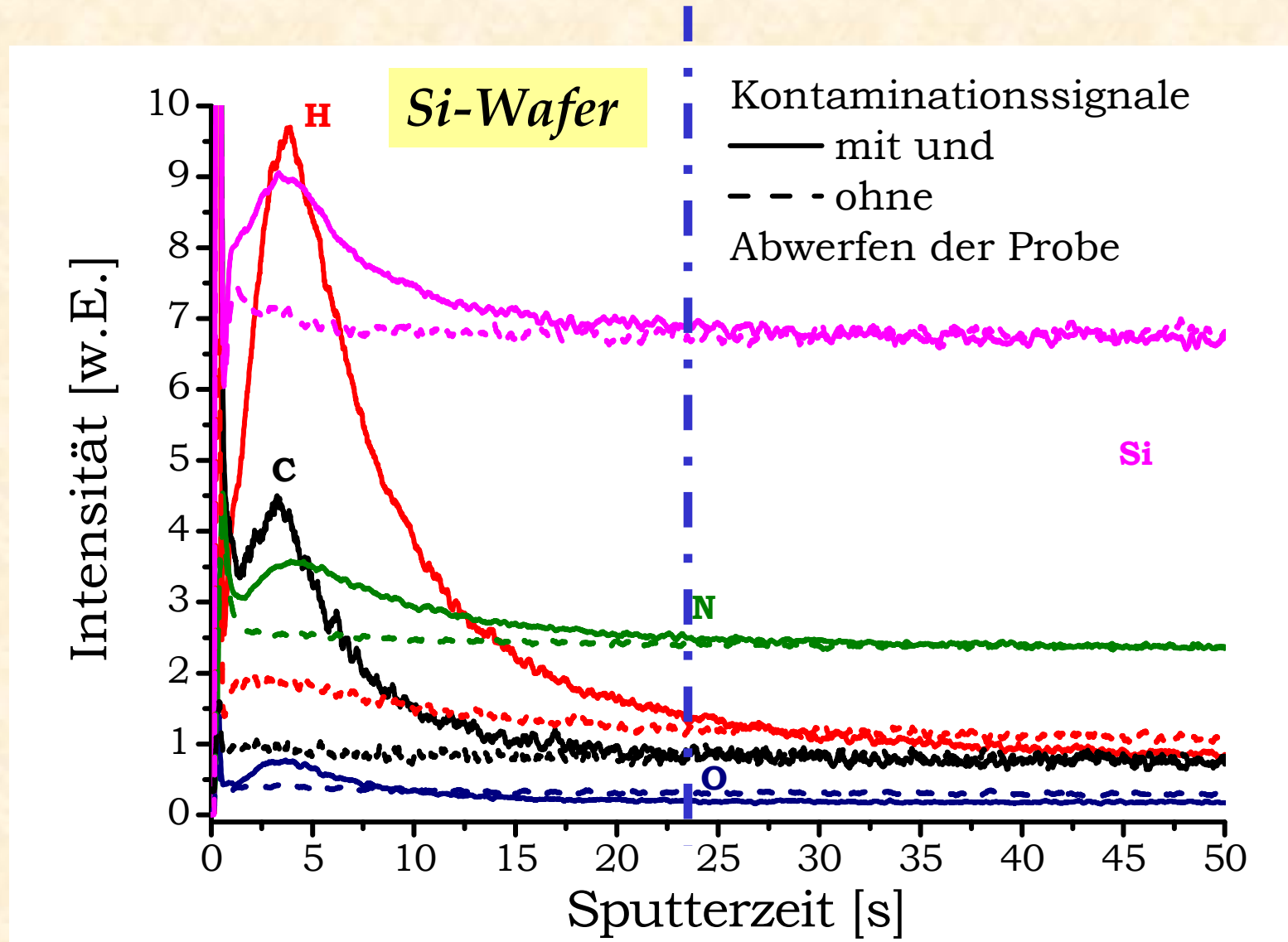
Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

April 2008  
BAM Berlin

**Problemstellung:**

**Reduzierung der Kontaminationen**

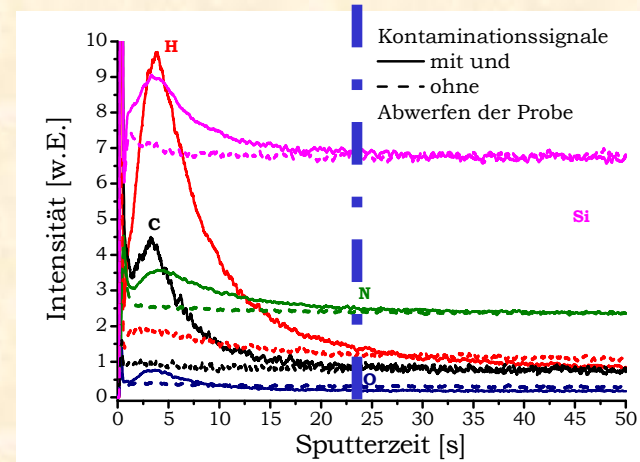
# Quellen der Kontaminationen





# Quellen der Kontaminationen

April 2008  
BAM Berlin



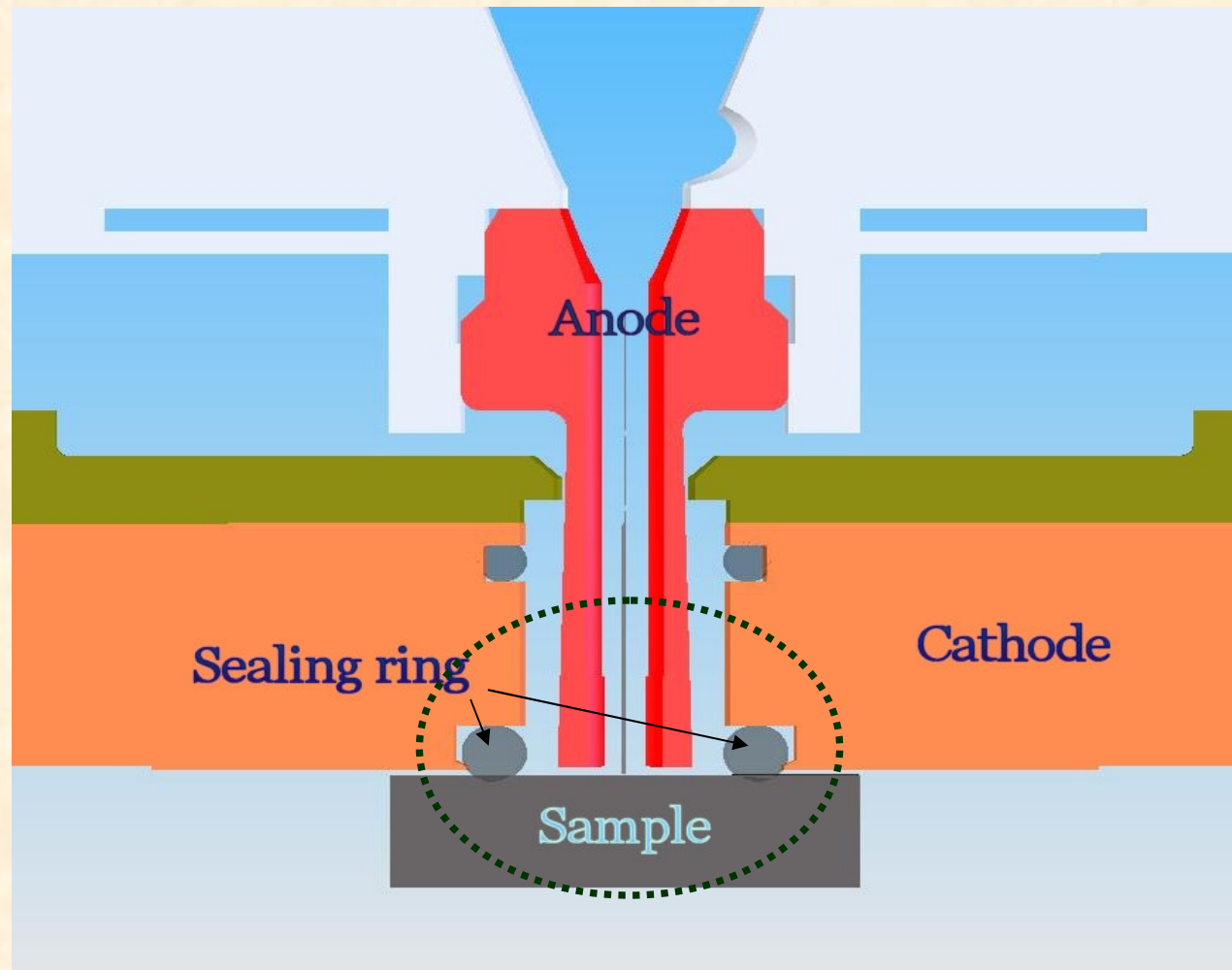
- verursacht durch Probenwechsel  
kurzzeitig erhöhte Gehalte im Plasma

alle Quellen- und Probenoberflächen, die  
sich im Bereich des Plasmas befinden  
(Probe, Anode)

- konstanter Untergrund  
permanente Gehalte im Plasma

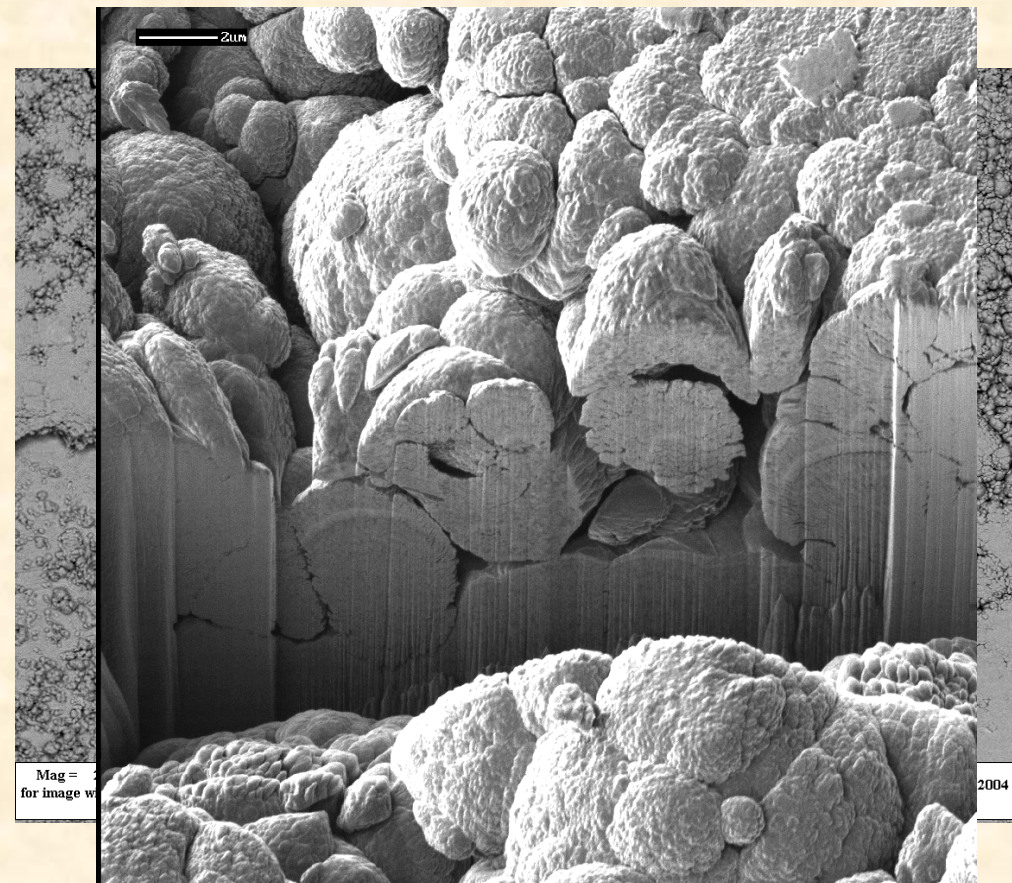
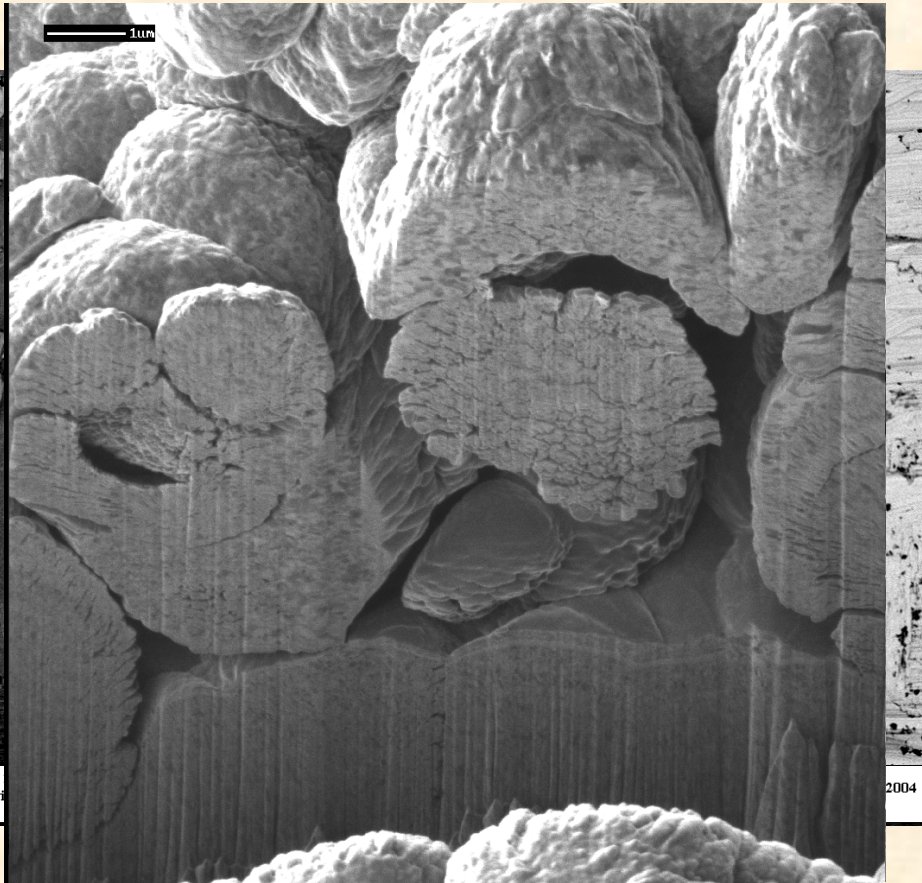
Gaszusammensetzung, Leckströme,  
Gasabgaben von Oberflächen mit großen  
Zeitkonstanten  
(Lecks, Gasverunreinigungen)

# Quellen der Kontaminationen



# Anodeninnenfläche/REM

April 2008  
BAM Berlin





Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

April 2008  
BAM Berlin

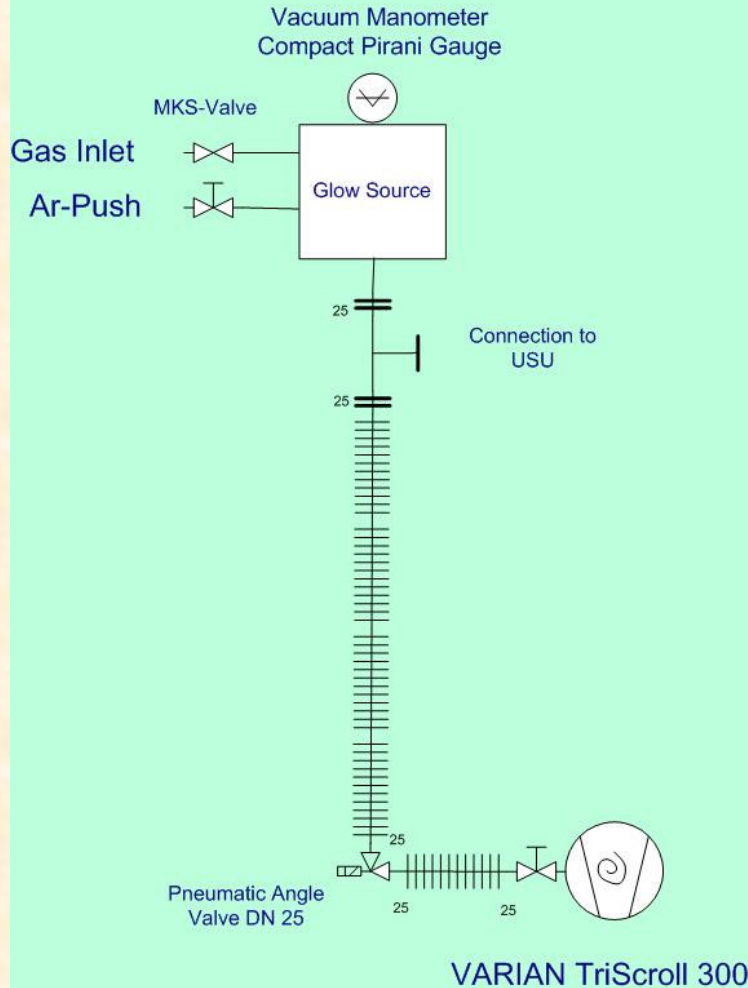
# Stand der Gerätetechnik

Bestimmung von Vakuumkenngrößen  
Diskussion von Strategien zur Reduzierung  
von Kontaminationen

# Vakuum System - GDOES

April 2008  
BAM Berlin

Vacuum plan - GDA 750



Enddruck:

$\sim 10^{-2}$  mbar

$< 10^{-3}$  mbar (5s)

$< 10^{-4}$  mbar (30s)

$< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar (60s)

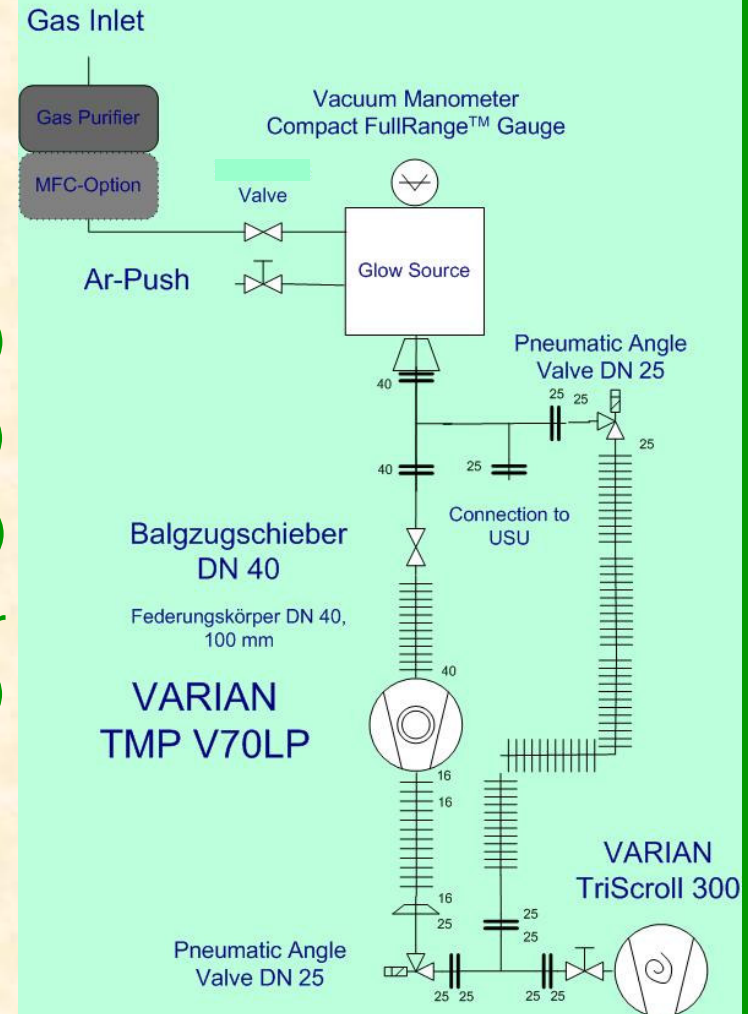
$8 \cdot 10^{-6}$  mbar  
(500s)

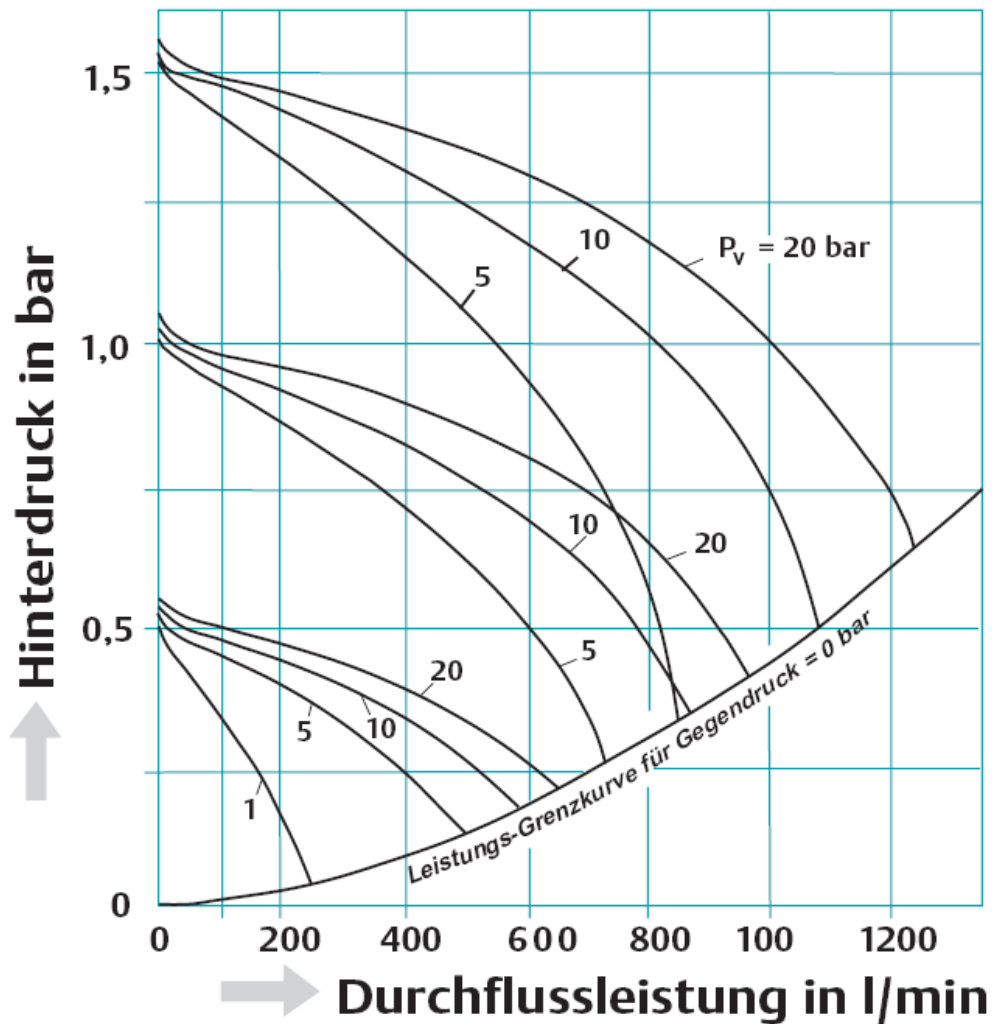
Leckrate:

$\sim 9 \cdot 10^{-5}$  mbar $\cdot$ l/s

$< 10^{-6}$  mbar $\cdot$ l/s

Vacuum plan - GDA 750





Datenblatt: Regulus 1

Abhängigkeit des Hinterdrucks  
vom Vordruck und vom Regler

Fluss: 0...500 sccm

*ohne Feindruckregler:*

Vordruck	$\Delta$ Hinterdruck
500 mbar	150 mbar

*TESCOM Regulus 1 (0...500 mbar)*

Vordruck	$\Delta$ Hinterdruck
500 mbar	5 mbar

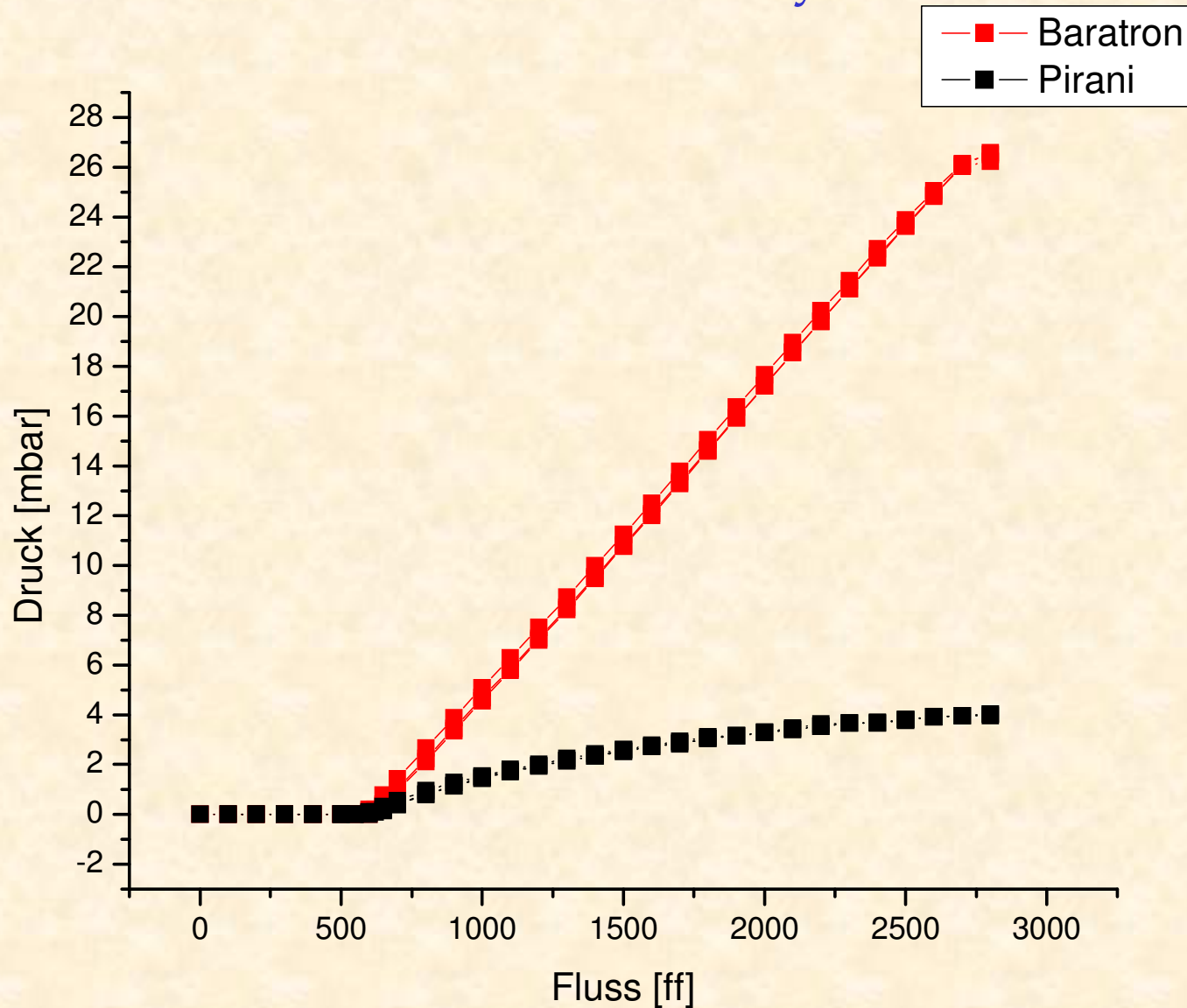
*TESCOM Regulus 3 (0...1000 mbar)*

Vordruck	$\Delta$ Hinterdruck
1000 mbar	15 mbar

Zeitkonstante: mehrere Sekunden

# Gasartabhängigkeit und „Sättigung“ des verwendeten Pirani im Sensor PTR 90 von Leybold

April 2008  
BAM Berlin





Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

April 2008  
BAM Berlin

## Stand der Gerätetechnik

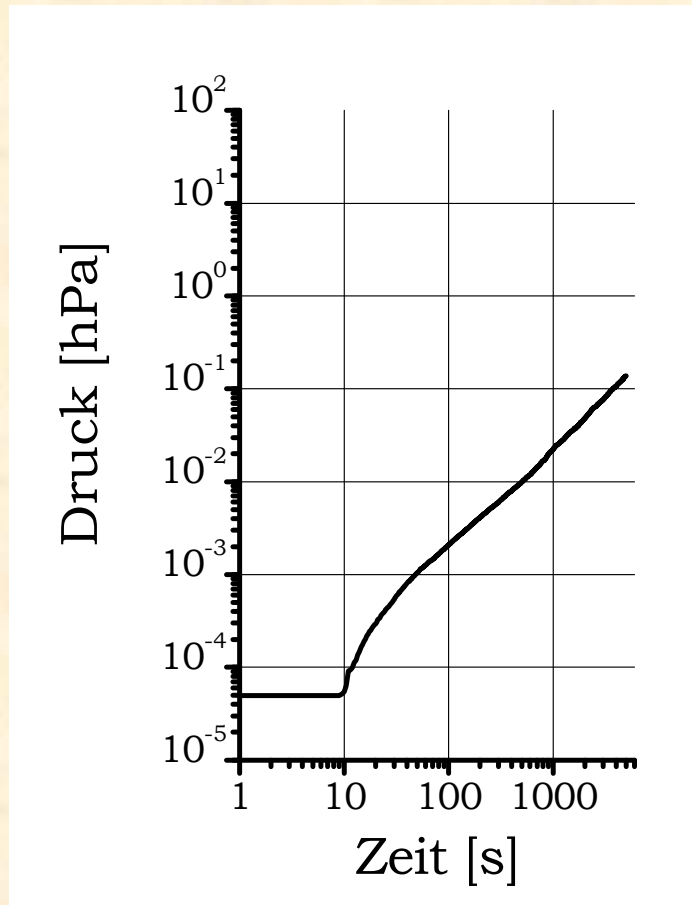
# Bestimmung von Vakuumkenngrößen

Diskussion von Strategien zur Reduzierung  
von Kontaminationen



# Druckanstiegskurve

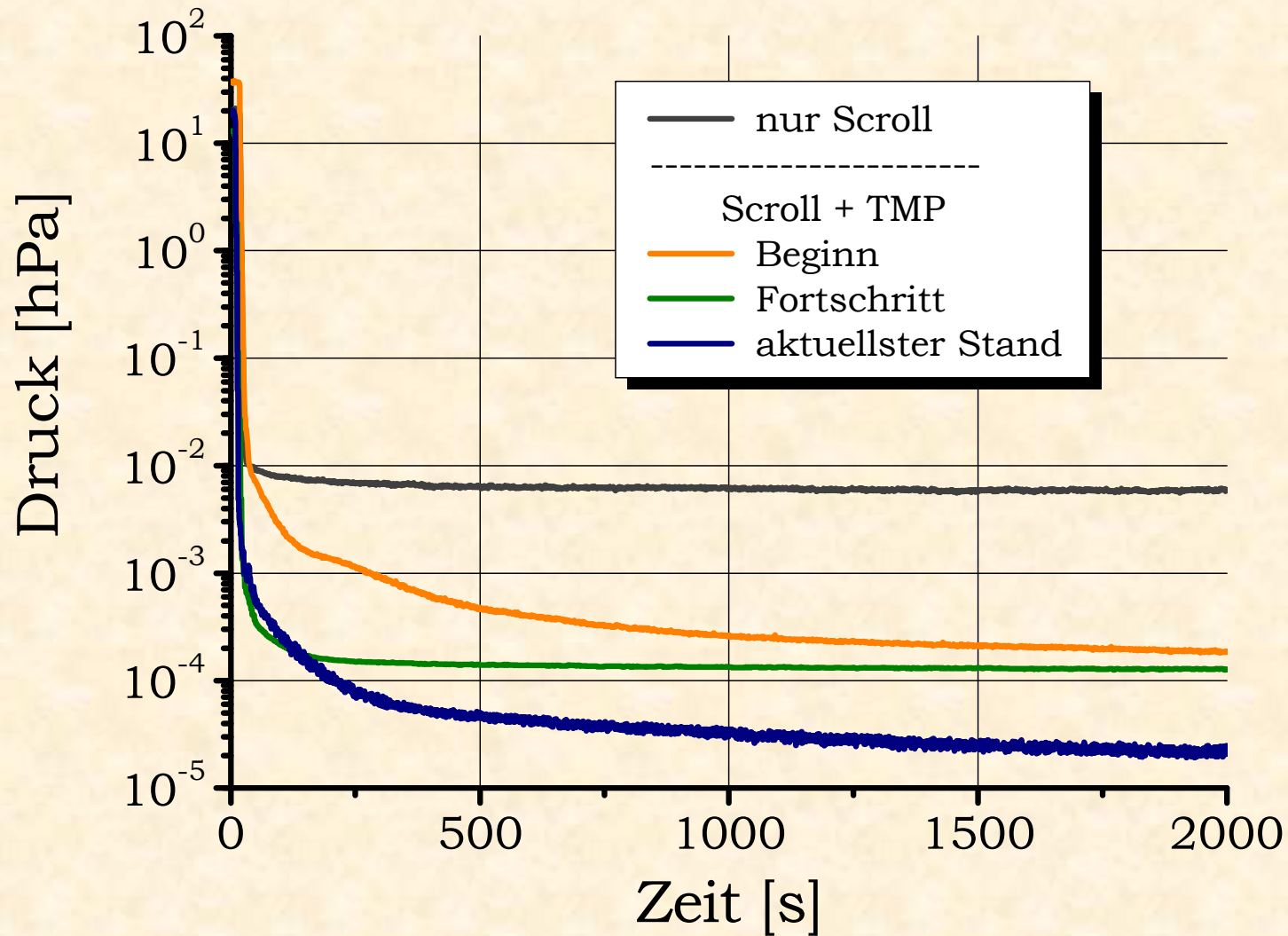
April 2008  
BAM Berlin



$$I_L = V \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

- ⇒ relativ schnell
- ⇒ Enddruck  $p_e$  und  
Leckstrom  $I_L$

# Abpumpkurve



# Abpumpverhalten - mathematisches Modell -

modifizierter Ansatz:  $V \frac{dp}{dt} = I_E(t) - S_{eff} p$

$$I_E(t) = I_L + I_{Perm} + I_{GA}$$

zeitunabhängig:  $I_L = const$

$$(I_{Perm} \ll I_L, I_{GA})$$

zeitabhängig:  $I_{GA} = f(t) = I_{GA0} \exp(-t / \tau_{GA})$

Lsg. der Dgl.:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{S_{eff} t}{V}\right) - p_{e0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{GA}}\right) \exp\left(-\frac{S_{eff} t}{V}\right) - \frac{I_L}{S_{eff}} \exp\left(-\frac{S_{eff} t}{V}\right) + p_{e0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{GA}}\right) + \frac{I_L}{S_{eff}}$$

Messgrößen:  $p, t$

Klemm D, Hoffmann V, Edelmann C.

bekannte Größen:  $V, p_0$

Evaluierung von Abpumpkurven am Beispiel einer Glimmentladungsquelle. Vakuum in Forschung und Praxis. Im Druck 2008

freie Parameter:  $S_{eff}, p_{e0}, \tau_{GA}, I_L$

## Diskussion:

a) Enddruck	$p_e$	jede Messung
b) Druckanstiegskurve	$p_e, I_L$	1x täglich
c) Abpumpkurve	$S_{eff}, p_{e0}$ $\tau_{GA}, I_L$	bei Bedarf



Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

April 2008  
BAM Berlin

## Stand der Gerätetechnik

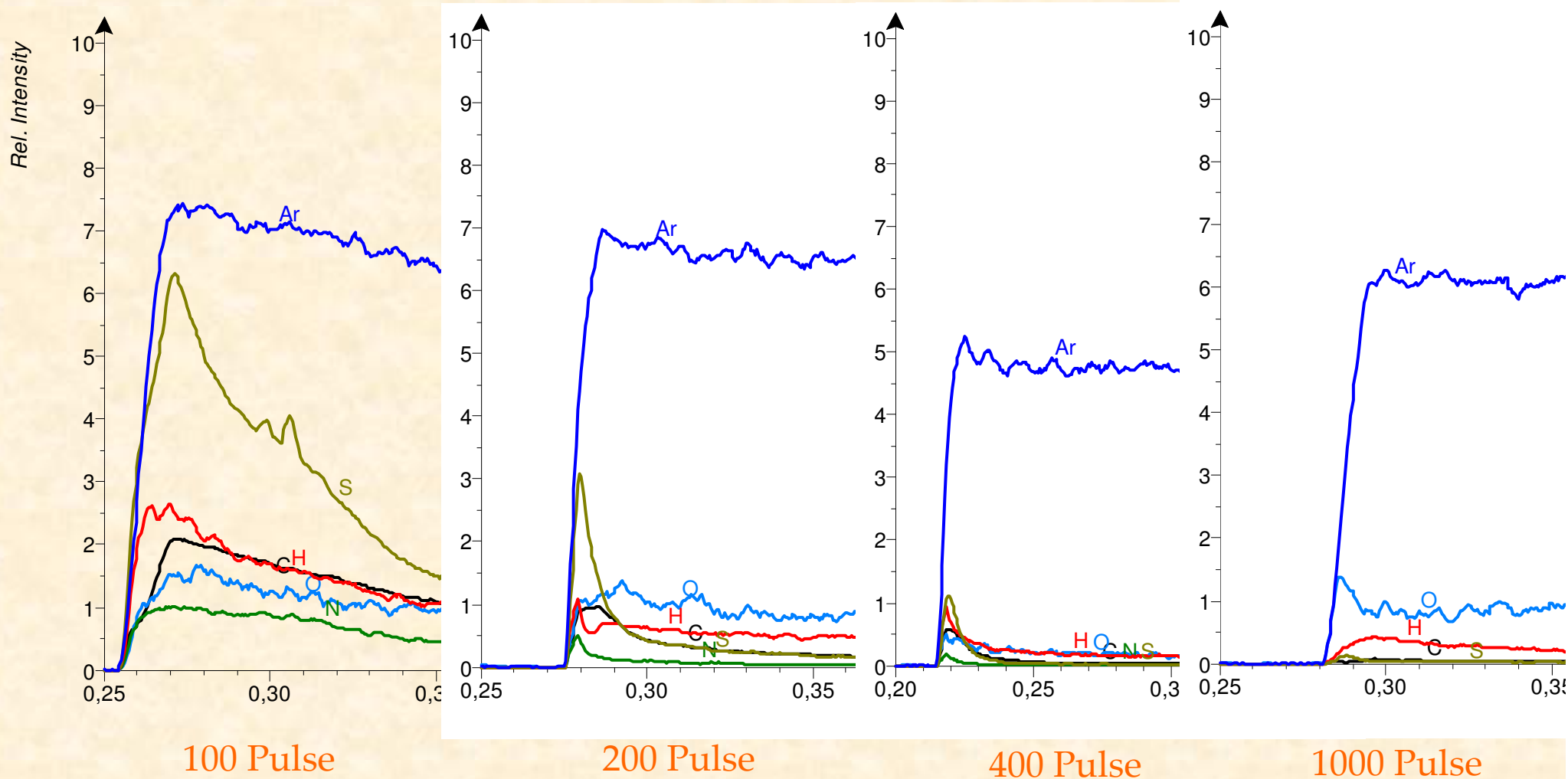
### Bestimmung von Vakuumkenngrößen

# Diskussion von Strategien zur Reduzierung von Kontaminationen

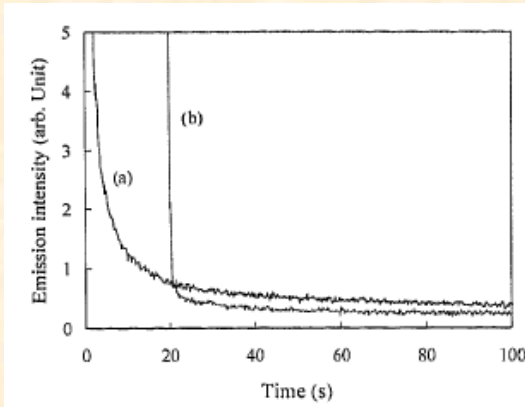
# „Dekontamination“ mit gepulster GDOES

April 2008  
BAM Berlin

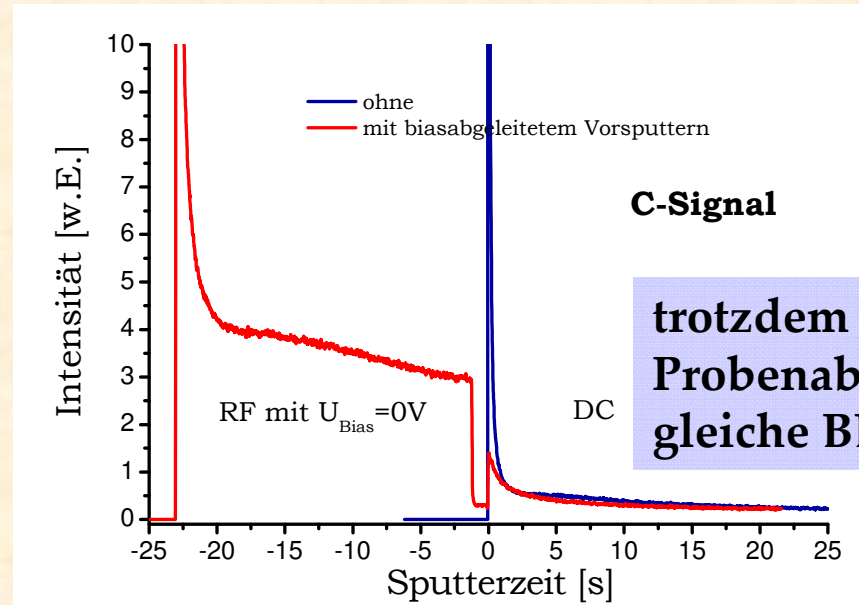
- gepulstes Reinigen mit **XXX** Pulses + normale DC-GDOES



# Ableiten des Bias



a) DC  
b) RF  
(Bias=0V)+  
DC

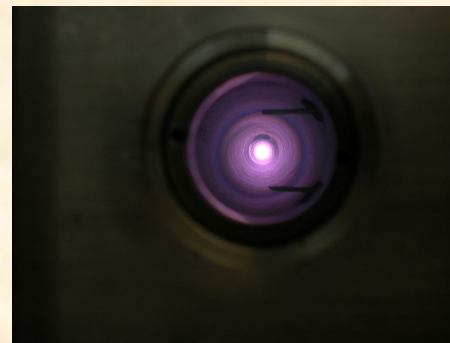


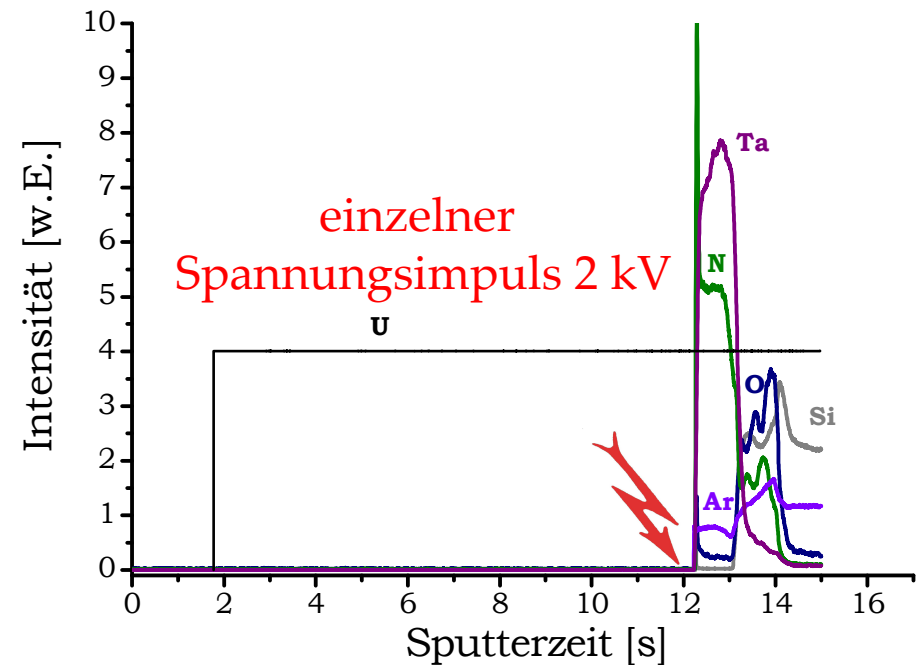
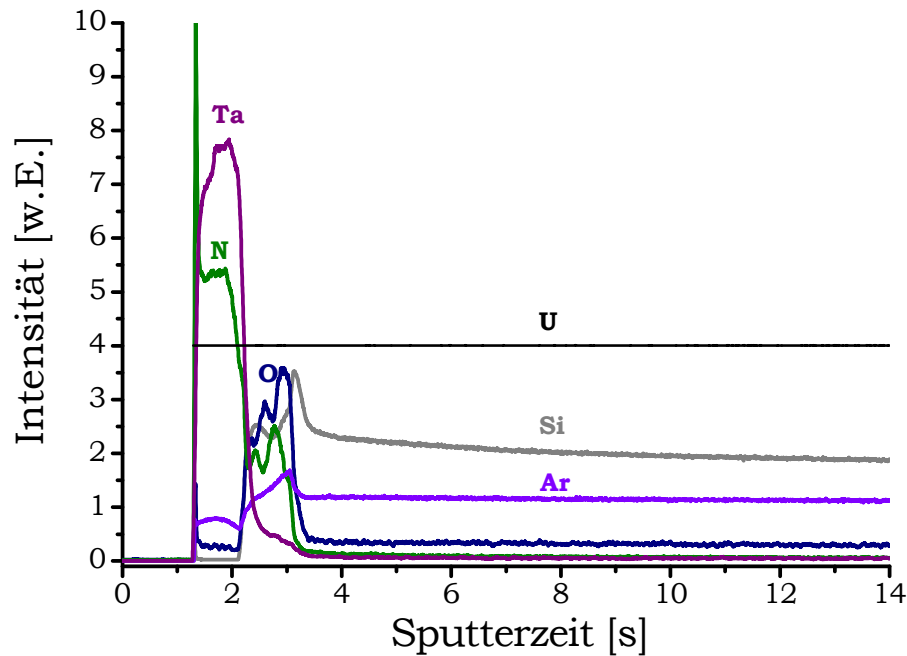
H. Yasuhara, A. Yamamoto, K. Wagatsuma,  
and F. Hiramoto, Iron and Steel Institute of  
Japan International 46 (2006) 1054-1058.

RF

RF Bias abgeleitet

DC





⇒ Zündung erfolgt bei niedrigen Spannungen





Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

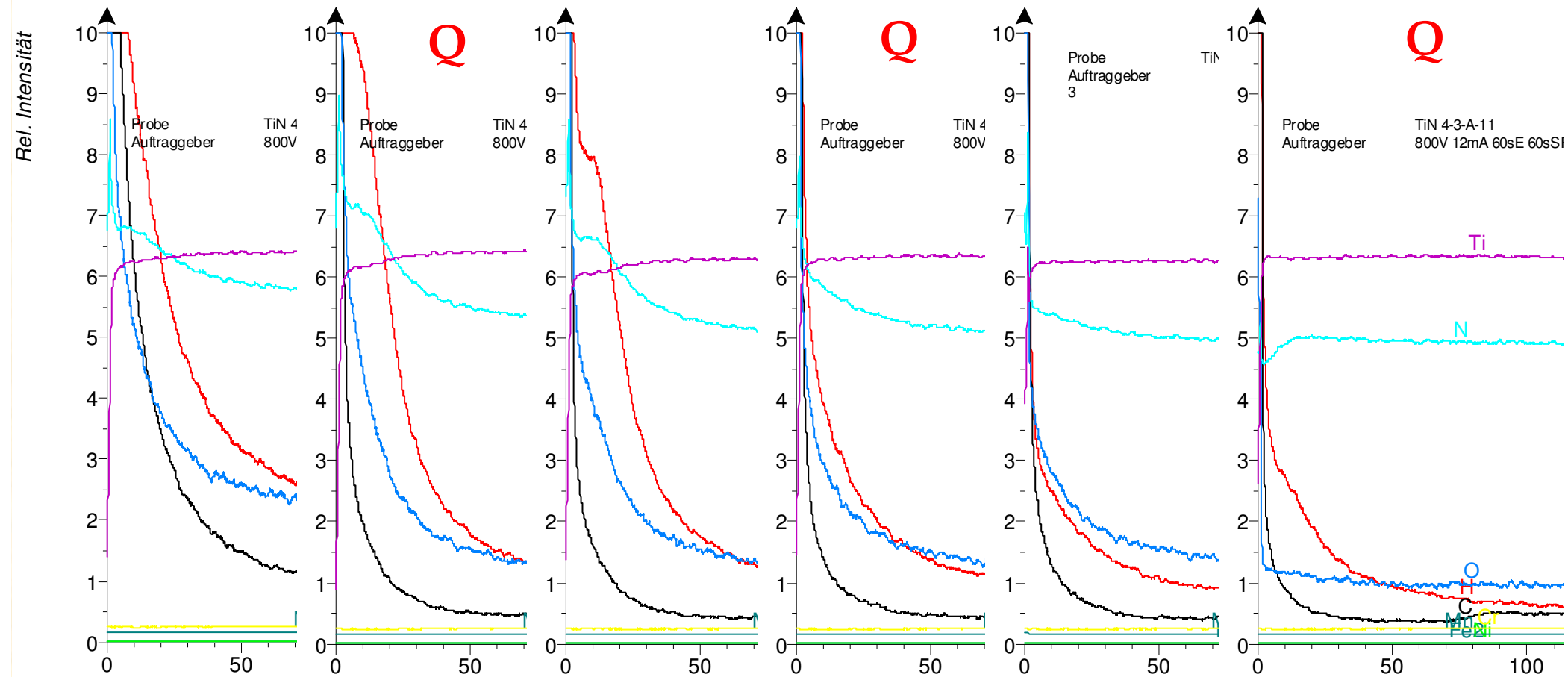
April 2008  
BAM Berlin

# Anwendungsbeispiel

## Routineuntersuchungen an Titanitridschichten für die Qualitätssicherung

Kooperation mit  
Bosch GmbH Bamberg und PlasMATec Dresden

# TiN-Hartstoffschicht



$t_{\text{Evak}} = 60\text{s}$   
 $t_{\text{Spül}} = 60\text{s}$   
ohne Warmlauf

$t_{\text{Evak}} = 60\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 60\text{s}$ ,  
ohne TMP

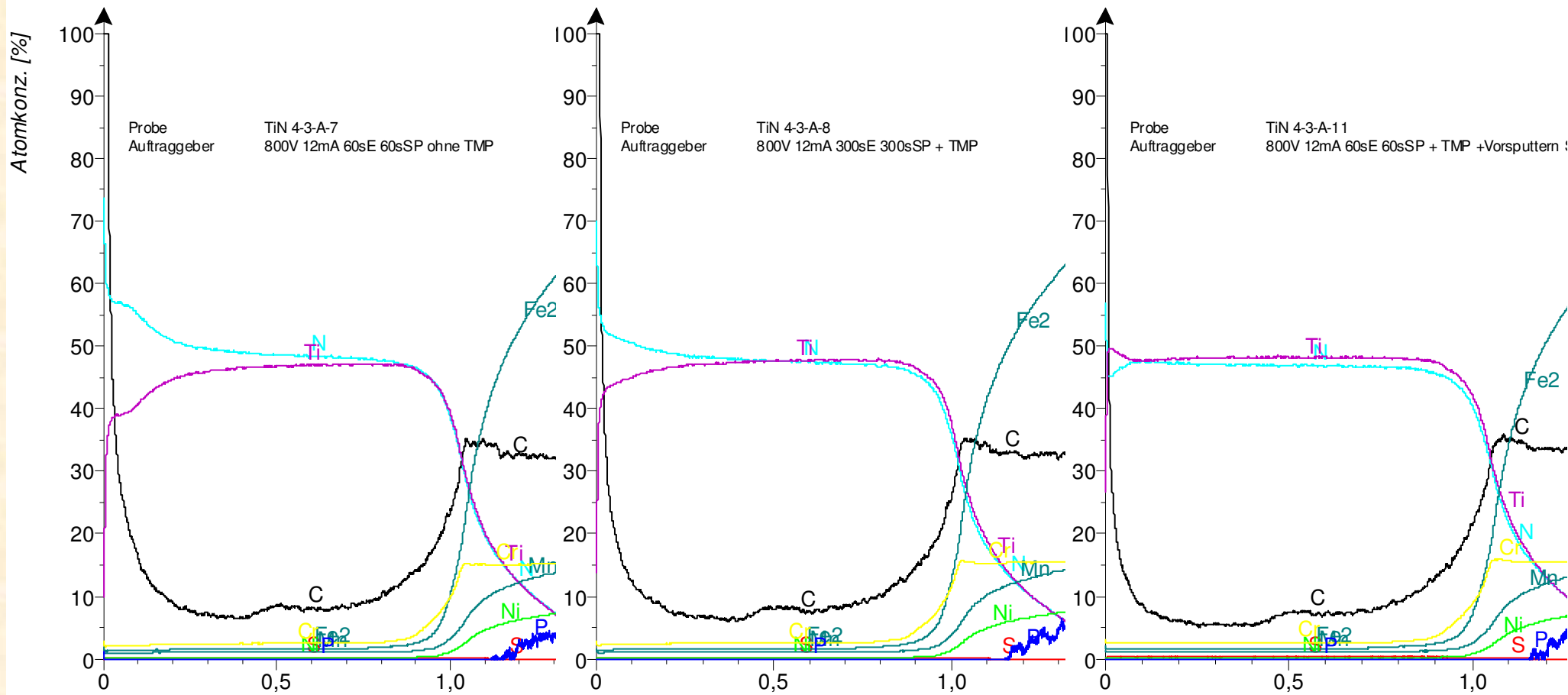
$t_{\text{Evak}} = 60\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 60\text{s}$   
mit TMP

$t_{\text{Evak}} = 300\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 300\text{s}$   
mit TMP

$t_{\text{Evak}} = 300\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 1200\text{s}$   
mit TMP

$t_{\text{Evak}} = 60\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 60\text{s}$   
Vorsputtern

# TiN-Hartstoffschicht



$t_{\text{Evak}} = 60\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 60\text{s}$ ,  
ohne TMP

C x100  
P x100  
Mn x 10

$t_{\text{Evak}} = 300\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 300\text{s}$ ,  
mit TMP

$t_{\text{Evak}} = 60\text{s}$ ,  
 $t_{\text{Spül}} = 60\text{s}$ ,  
Vorsputtern



Leibniz-Institut für  
Festkörper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden

April 2008  
BAM Berlin

## Anwendungsbeispiel

# Schichtdickenhomogenität von Tantalnitridschichten

Kooperation mit  
Fraunhofer Institut für integrierte Systeme und Bauelementetechnologie  
(IISB) in Erlangen

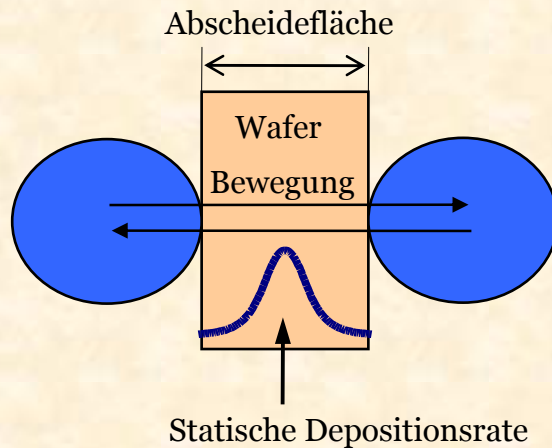
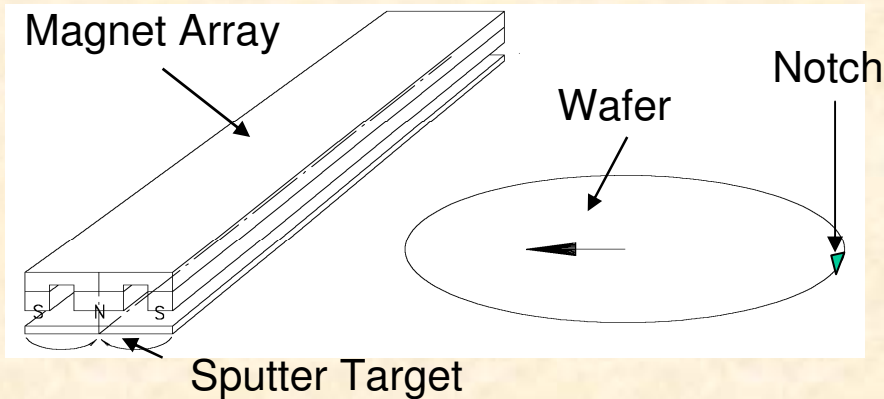


**Fraunhofer** Institut  
Integrierte Systeme und  
Bauelementetechnologie

# TaN Films – Preparation

Abscheideverfahren: **Lineares PVD Magnetron Sputtern mit linearer Bewegung der Wafer**

Schichtdickeneinstellung durch Wafer-Geschwindigkeit und Anzahl an Bewegungen:



Probenzusammensetzung

**X nm TaN**  
**x=10, 20, 50 nm**

**100 nm SiO<sub>2</sub>**

**725 μm Si**

## Tantalnitrid Schichten

*IFW Dresden*

*GD-OES  
(Depth Profile)*

*TEM (CTEM/EELS/EDX)*

*FZ Rossendorf*

*ERDA, RBS, NRA*

*Fh IISB Erlangen*

*4PP*

*Ellipsometrie*

*XRR*

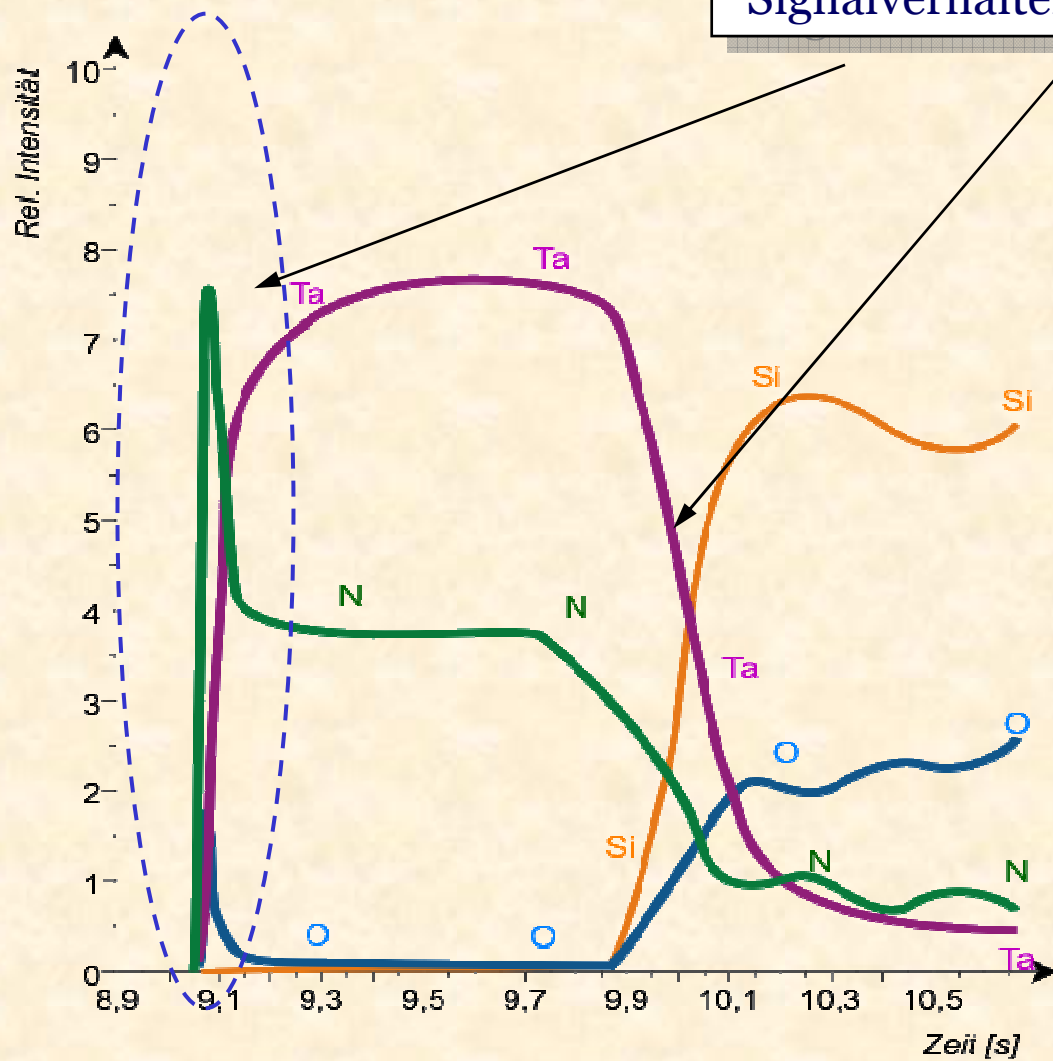
*TEM*

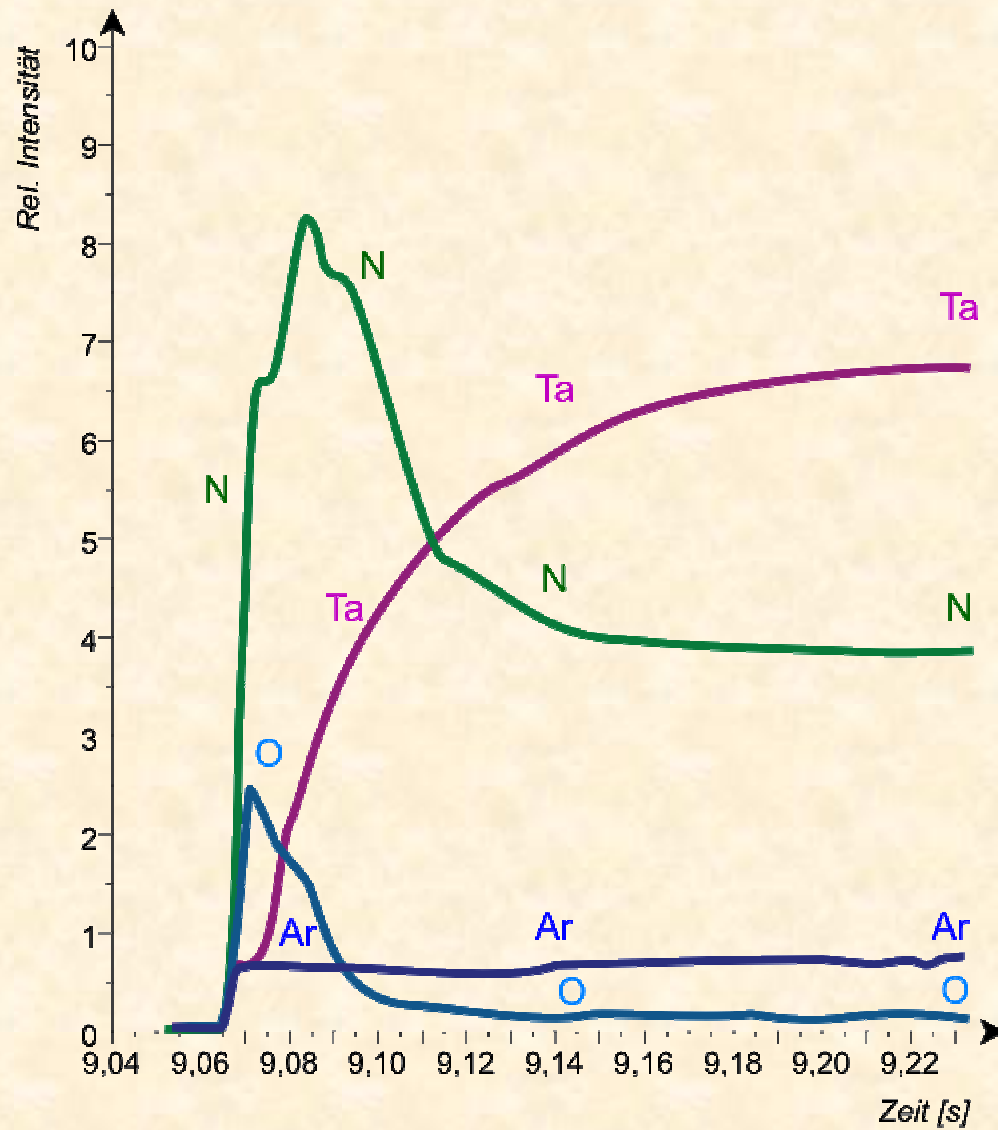
*XPS*

*AFM*

# Determination of TaN

Unterschiedliches  
Signalverhalten von Ta & N

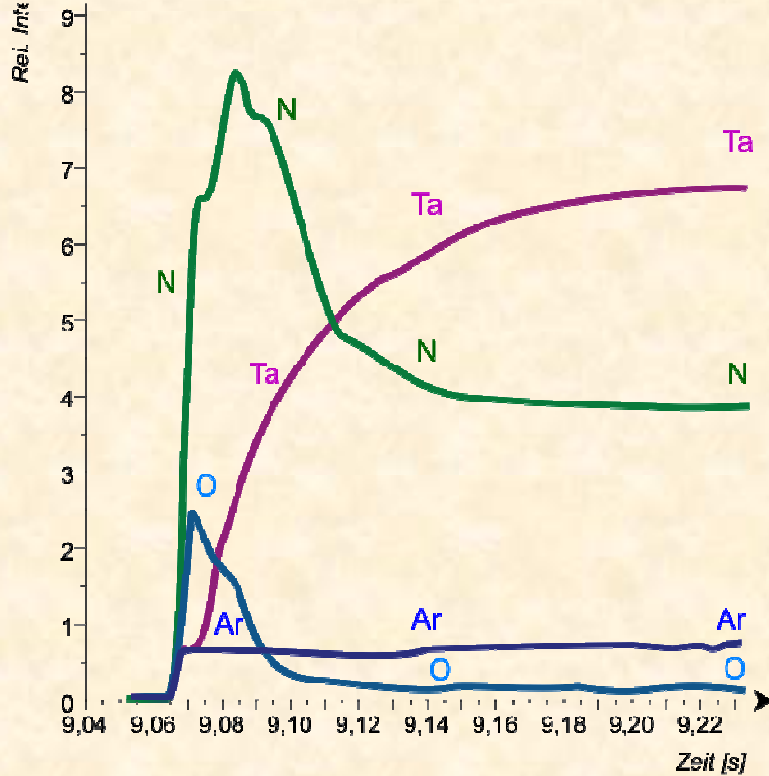




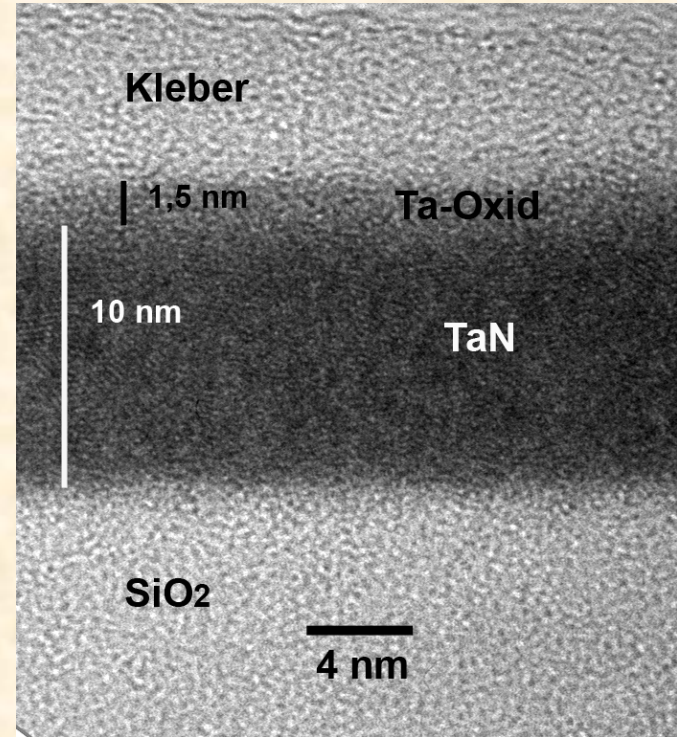


## oberflächliche Schicht von $TaO_xN_y$ ?

50nm TaN



(GD-OES Depth Profile)



(TEM image)

- Bildung von Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ ) auf Tantalnitrid

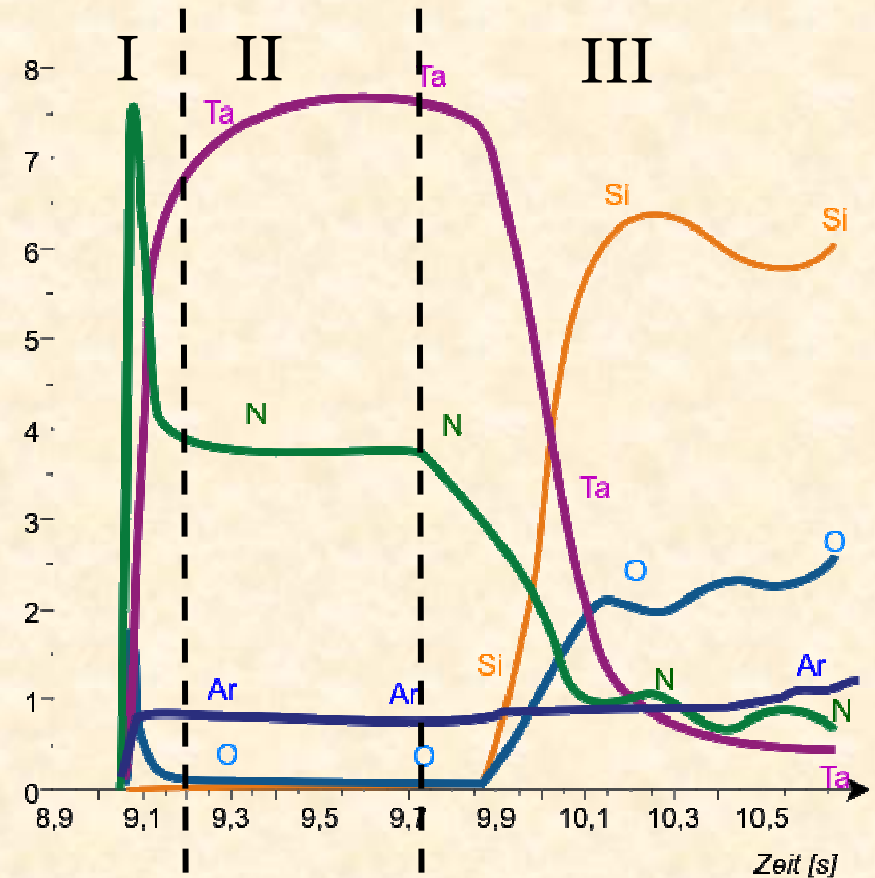
S.Kim, D.J.Duquette, Surface&Coating Technology 201 (2006) 2712-2716

- bestätigt durch XRR und EELS

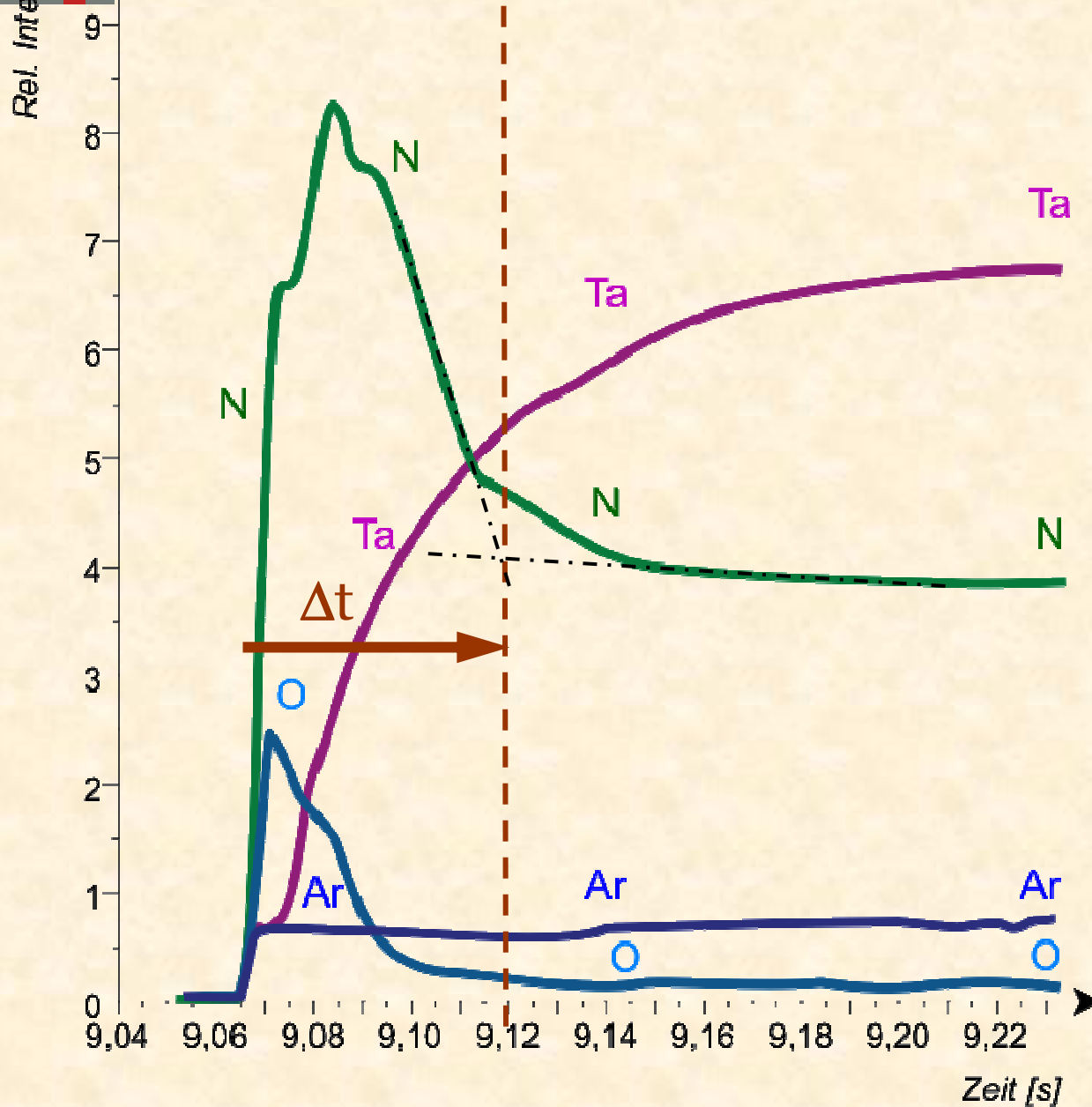
## These: **Selektives Sputtern von N (und O)**

Annahme: vorwiegend  
ballistischer Effekt  
bekannt für vergleichbare Materialien  
(TaC, WN<sub>2</sub>, SiC, TiC)

- Phase I  
Energieübertrag ist effizienter für N
- Phase II  
Anreicherung von Ta an der Oberfläche  
'Gleichgewicht' von Ta & N im Plasma
- Phase III  
N Signal **muss** eher als Ta abnehmen



# GDOES – Selektives Sputtern



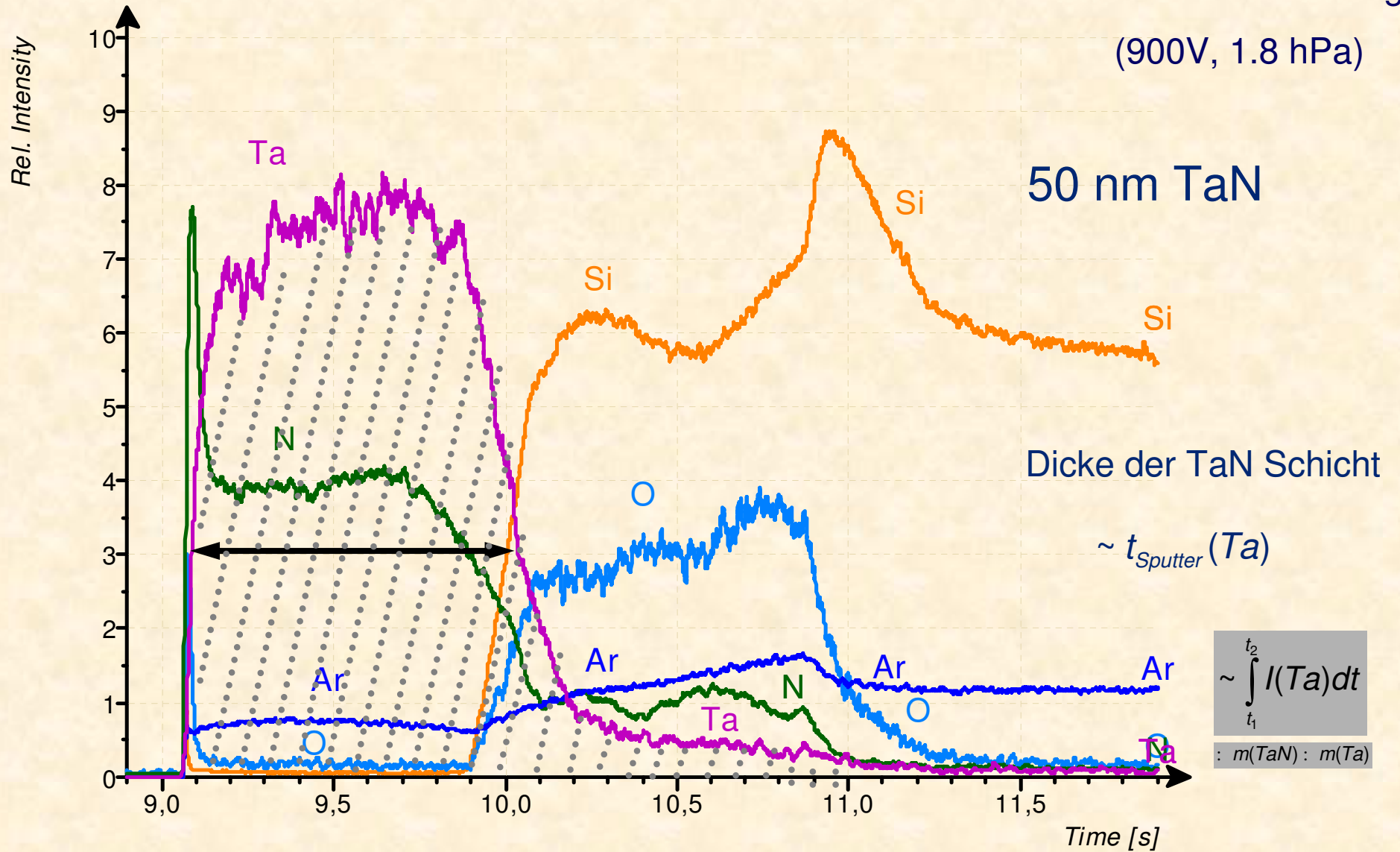
**Durchschnitt**  
 $\Delta t = 59,8 \pm 6,1 \text{ ms}$

**Region des  
bevorzugten Sputtern**  
 $\sim \Delta x = 3,8 \pm 0,4 \text{ nm}$

**weitere Untersuchungen  
nötig**

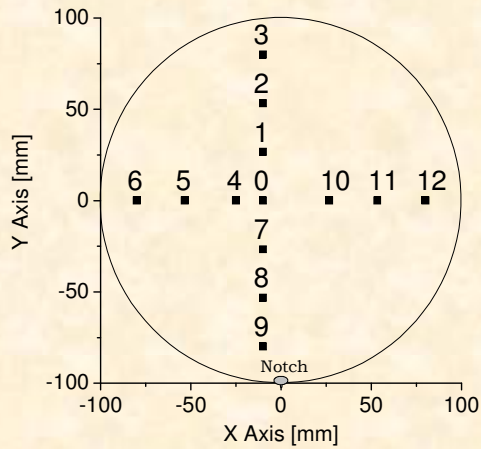
# Homogenitätsbestimmung

rf-GD-OES Messung  
(900V, 1.8 hPa)



# Ergebnisse TaN

## Wafermapping



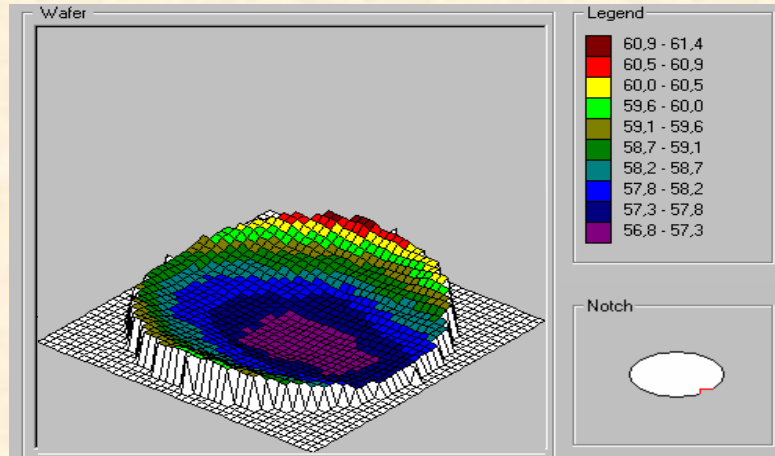
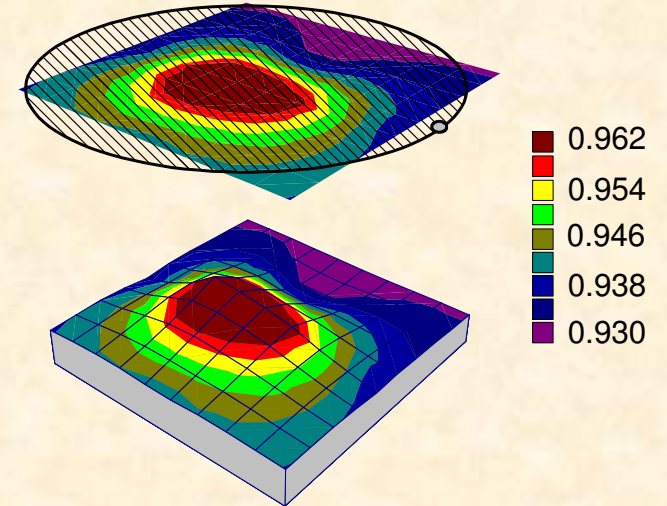
GD-OES

Sputterzeit von Ta

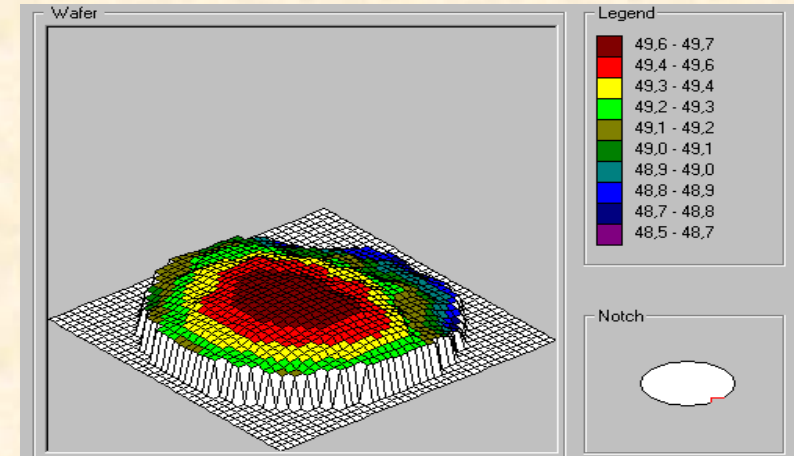
Min: 0.930 s

Max: 0.965 s

$\sim 50 \pm 1 \text{ nm}$

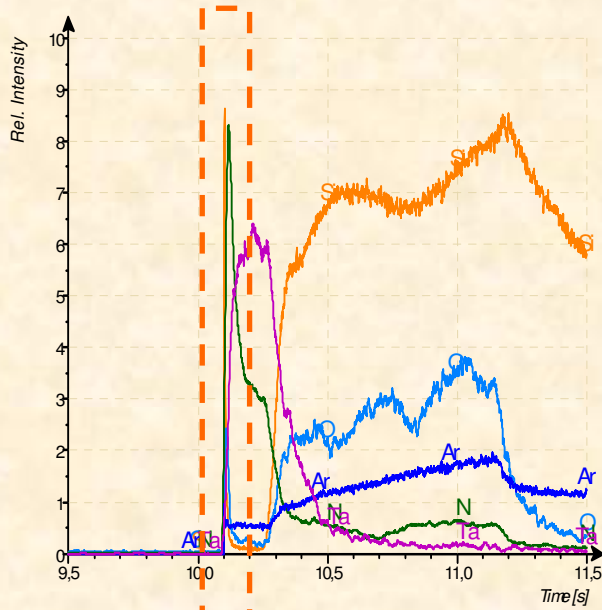


4 Punkt Methode:  $58.7 \text{ } \Omega/\text{sq} \pm 2.0\%$   
(Schichtwiderstand)



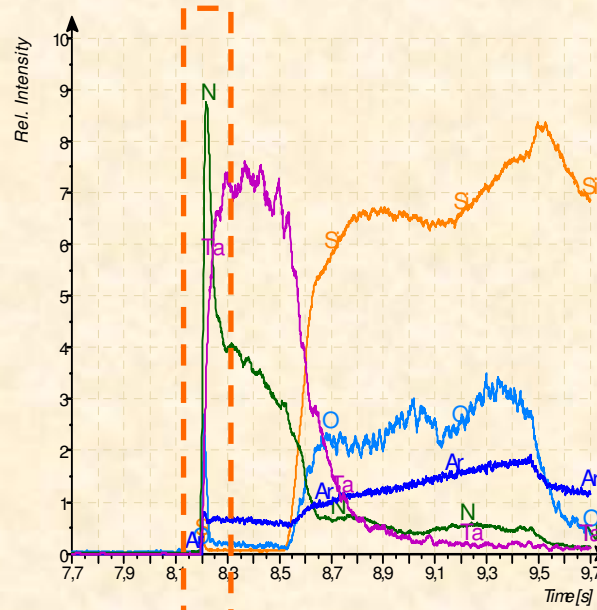
X-Ray Reflektometrie:  $49.27 \text{ nm} \pm 0.65 \%$   
(Schichtdicke)

10 nm



# Results

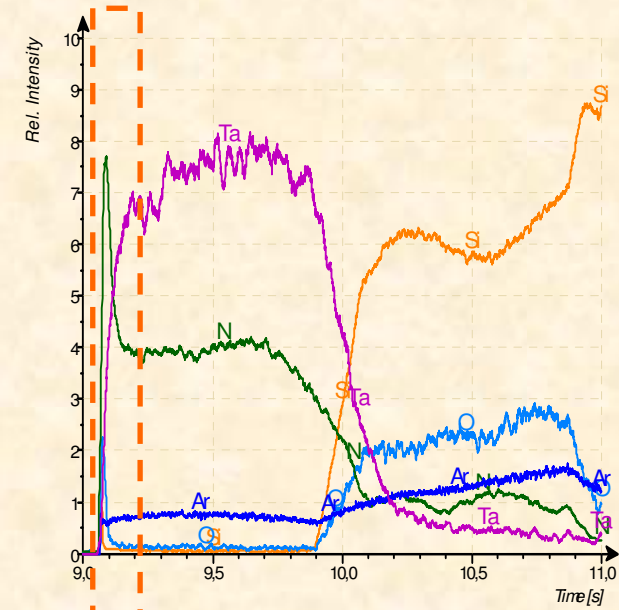
20 nm



nominal Thicknesses:

April 2008  
BAM Berlin

50 nm



Probe\_Dicke

Ermittelte Schichtdicke  
(CTEM / XRR)

Widerstandsmessungen  
(4 PP)

Sputtering Zeit  
(GD-OES)

TaN\_10nm #1

11.5 nm / 11.2 nm ± 0.54%

371.2 Ω/sq ± 3.3%

**0.227 s ± 3.4%**

#2

11.7nm / 11.1 nm ± 0.67%

411.1 Ω/sq ± 2.0%

**0.222 s ± 3.0%**

TaN\_20nm #1

22.0nm / 20.8 nm ± 0.52%

156.5 Ω/sq ± 1.7%

**0.409 s ± 1.2%**

#2

21.9nm / 20.8 nm ± 0.43%

169.9 Ω/sq ± 1.7%

**0.411 s ± 1.6%**

TaN\_50nm #1

48.6nm / 49.9 nm ± 0.52%

53.4 Ω/sq ± 1.4%

**0.950 s ± 1.0%**

#2

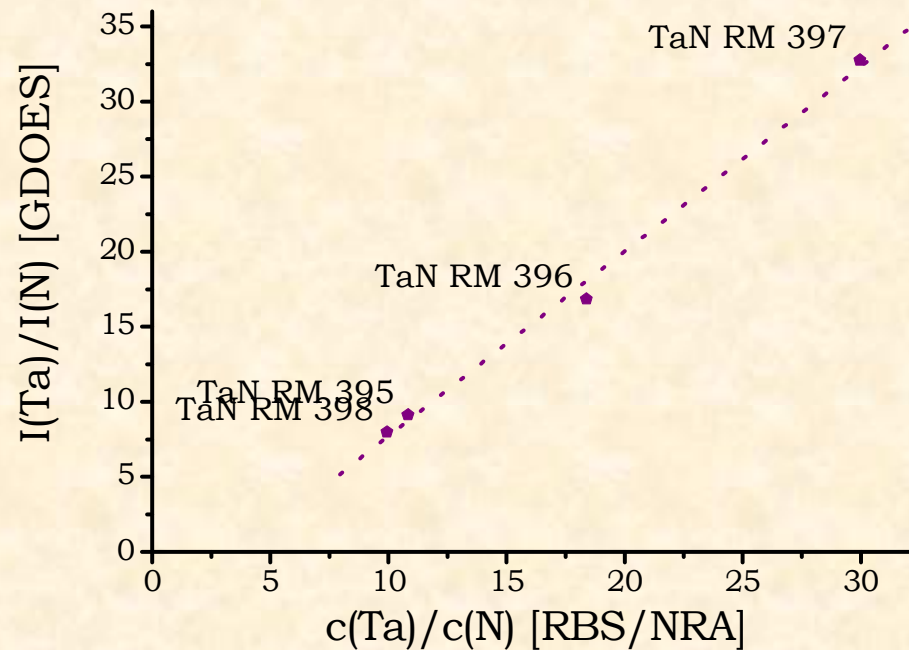
54 nm / 49.3 nm ± 0.65%

58.7 Ω/sq ± 2.0%

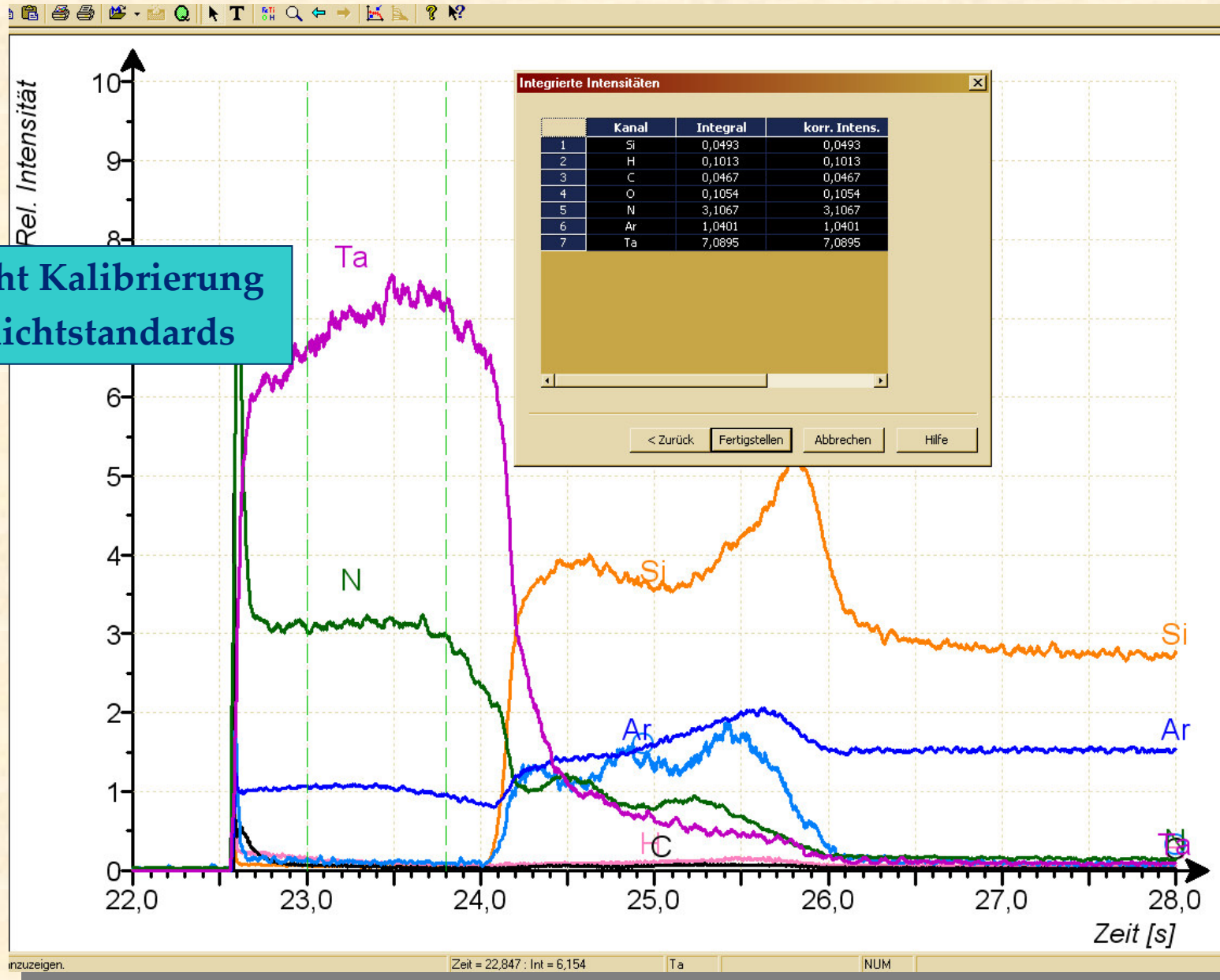
**0.956 s ± 0.8%**

## Kalibrierung mit Schichtstandards

$c(N)$  und  $c(Ta)$  im FZ Rossendorf mit RBS, ERDA und NRA bestimmt



# Kalibrierung von TaN

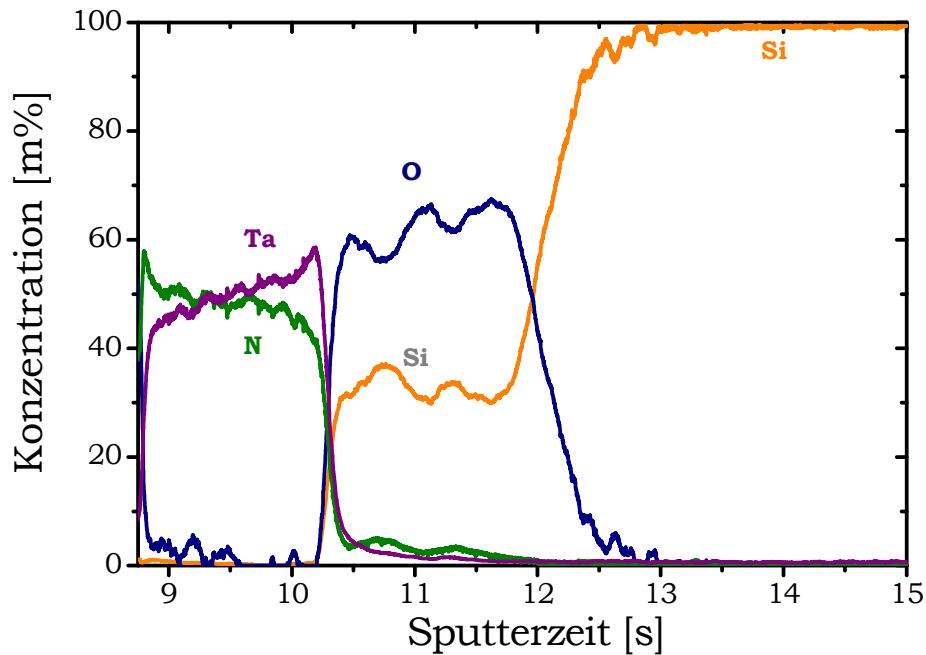


ermöglicht Kalibrierung  
mit Schichtstandards

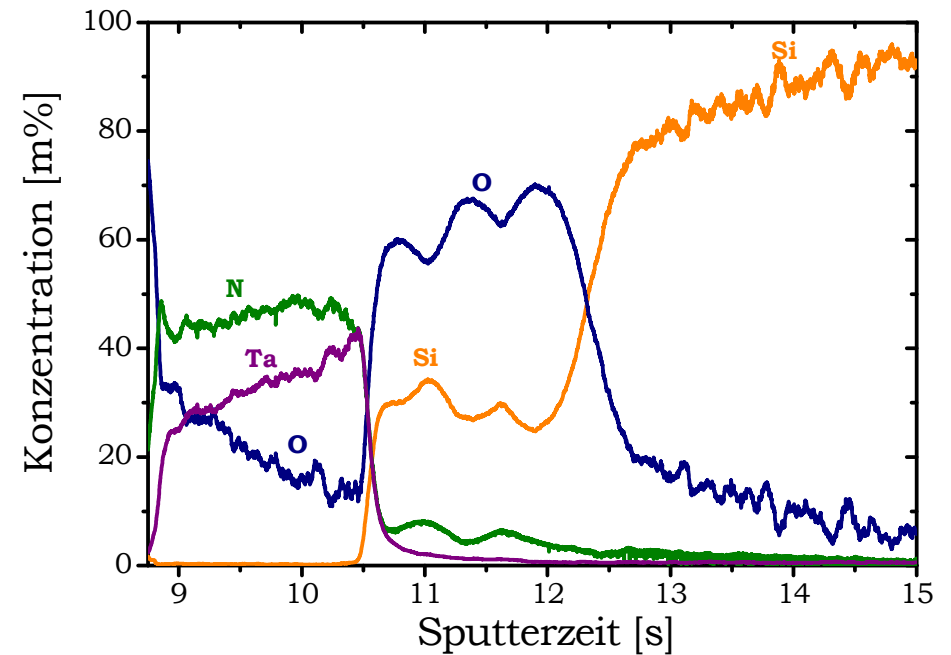


Anwendung – TaN 50nm

rf-GD-OES (900V, 1.8 hPa)

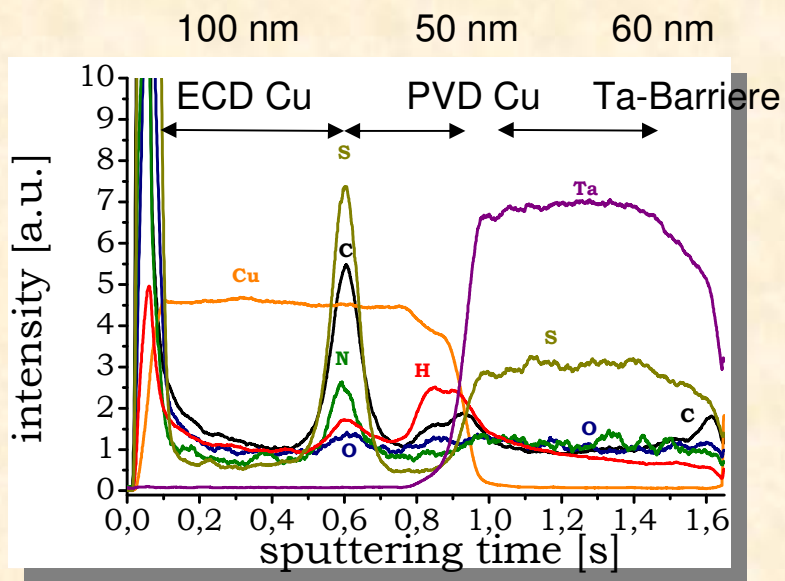


mit Vorsputtern

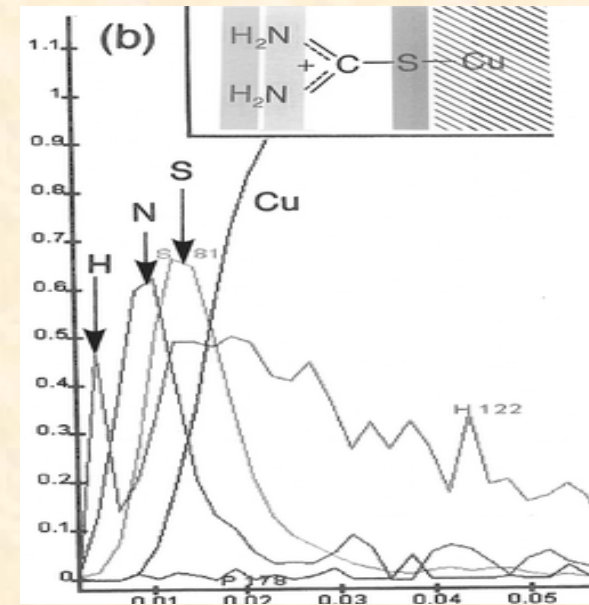


ohne Vorsputtern

## ECD Cu (100-1000nm)



## Monolage auf 50nm Cu



D. Klemm, M. Stangl, A. Peeva, V. Hoffmann, K. Wetzig, and J. Eckert, Analysis of Interface Impurities in Electroplated Cu Layers by Using GD-OES and TOF-SIMS, Surf. Interface Anal. (2008)

K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 692-695.

Weiterentwicklung der GD-OES Hardware  
Gerätezustand vakuumtechnisch kontrollierbar  
Tiefenprofilanalytik mit GD-OES für dünne Schichten verbessert

- TiN
  - Ti und N Linien zeigen H-Effekt
  - großer Einfluss von Kontamination (Quelle)
  - großer Einfluss von Meßmodi (Vorsputtern)
- TaN
  - Quantitative Tiefenprofile mit Schichtstandards
  - Bestimmung von Schichtdickenhomogenität ( $\pm 5\%$ )  
(Auswertung der Sputterzeit)



# Danksagung

## IFW-Mannschaft

- Dr. J. Acker
- R. Buckan
- V. Efimova
- Dr. W. Gruner
- R. Keller
- M. Hermenau
- Dr. V. Hoffmann
- F. Lindert
- G. Pietzsch
- S. Sperling
- M. Stangl
- F. Thunig
- M. Uhlemann
- A. Voidel
- Dr. R. Voigtländer
- Dr. H. Wendrock
- I. Wetzig
- Prof. K. Wetzig
- D. Zimmerhäckel



## Danksagung

April 2008  
BAM Berlin

- Spectruma Analytik
  - M. Analytis
  - R. Meihnsner
  - R. Brünner
- Steinbeiss-Zentrum
  - Prof. Chr. Edelmann
- Robert Bosch GmbH
  - W. Verscharen
- MAT GmbH
  - A. Mucha
- ThyssenKrupp AG
  - W. Hupe
- BAM Berlin
  - U. Reinholz, D. Hodoroba
- HMI Berlin
  - E. Conrad
- IFU Lüdenscheid/TAZ GmbH
  - M. Köster
- Fh IISB Erlangen
  - M. Kozłowska
- Fh IST Braunschweig
  - H. Brandt
- AMD Dresden
  - A. Peeva, A. Preusse