

П. Чапон¹, О.К. Костенко²

¹ HORIBA Scientific, Лонжюмо (Франция)

² ПАТ «Макрохим», Киев

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ RF GD-OES И TOFMS™



Описаны методы оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего ВЧ-разряда. Приведены характеристики плазмы тлеющего разряда, позволяющие выполнять эрозию поверхности с высокой скоростью.

Ключевые слова: плазма тлеющего разряда, элементное распределение, тонкие пленки, анализ поверхности.

Плазма тлеющего разряда (Glow Discharge – GD) интенсивно используется для напыления тонких покрытий, и удивительно, что метод GD-OES происходит из совсем другой области, а именно – из аналитической химии металлургической промышленности. Сегодня метод GD-OES используется при разработке новых материалов и покрытий толщиной от нанометров и более, изучении эрозийных процессов в авиационной промышленности, оценке состава драгоценных металлов и контроле качества продукции, производстве жестких дисков и диодной продукции и т.п.

Взаимное сотрудничество ученых по исследованию свойств плазмы помогло значительно улучшить данный метод за последние 12 лет. Особенно после внедрения улучшенных ВЧ-источников – ламп тлеющего разряда с режимом ВЧ-пульсации, которые позволяют исследовать тонкие и толстые пленки из проводящих и непроводящих материалов [1, 2, 3]. Европейский проект EMDPA (www.emdpa.eu) под управлением компании Horiba Scientific содействовал разработке метода профилиро-

вания TOFMS™ с помощью плазмы, который объединяет тот же ВЧ-источник и времяпролетный масс-спектрометр [4, 5].

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА

Как пример приведем использование метода RF GD-OES в авиационной промышленности при создании покрытия методом напыления из газовой фазы. На рис. 1 показан образец после анализа, на котором заметен кратер, образованный под влиянием плазмы. На рис. 2 приведен результат измерения – количественное распределение входящих в состав образца элементов по глубине (зависимость интенсивности от времени). Рис. 3 иллюстрирует результаты количественного анализа (зависимость концентрации от глубины).

Как показано, данный метод достаточно эффективен: он позволяет расплыть слои толщиной 12 мкм за время порядка 12 мин, а образец не требует помещения в вакуумную камеру. Метод GD-OES позволяет выполнить одновременное количественное измерение всех элементов (включая H, N, O) как функцию от времени (глубины), дает количествен-

ную и качественную информацию об образце, а также показывает возможные загрязнения поверхности. Поэтому он является очень удобным инструментом для исследования коррозионных и диффузионных механизмов, дополнительно к методам рентгеноэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

ПУЛЬСИРУЮЩИЙ ВЧ-ИСТОЧНИК

Разработка ВЧ-источника, который позволяет быстро регистрировать изменения элементного состава в режиме пульсации, была большим шагом вперед и позволила расширить список выполняемых задач.

При детектировании оптико-эмиссионным спектрометром режим пульсации позволяет уменьшить прикладываемую мощность (а значит, и нагревание образца), но при этом сохраняя высокую мгновенную интенсивность сигнала. Работа в режиме пульсирующего источника позволяет обеспечить точный контроль формы кратера, что обеспечивает лучшую разрешающую способность по глубине, а также использовать плазму тлеющего разряда для пробоподготовки поверхности перед наблюдением в СЭМ [6]. Кроме того, в случае детектирования методом TOFMS и использования режима пульсации ВЧ-источника наблюдается значительное увеличение сигнала ионов в конце каждого импульса, что связано с механизмами ионизации. Такое увеличение не наблюдается при регистрации оптическим методом. Ортогональная конфигурация TOFMS позволяет наблюдать переходные сигналы, длительность которых превышает миллисекунды в режиме пульсации источника при большой мощности.

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ГЛУБИНЕ

Рис. 4 иллюстрирует улучшенную разрешающую способность по глубине при использовании режима пульсации ВЧ-источника с регистрацией сигнала оптико-эмиссионным источником. Образец представляет собой слоистую



Рис. 1. Образец с кратером, помещенный в держатель

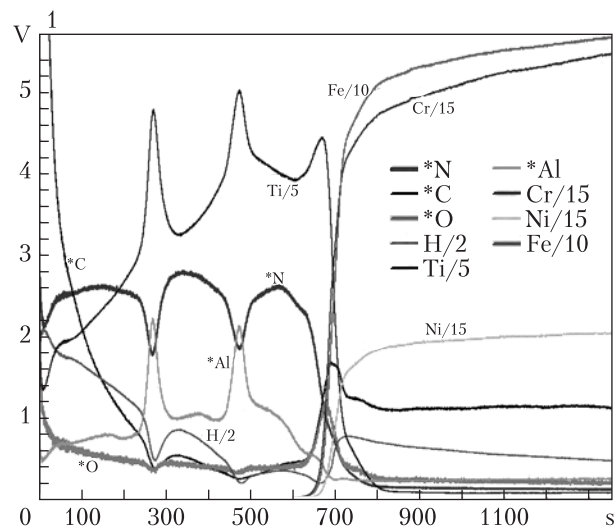


Рис. 2. Количественный анализ (зависимость интенсивности от времени)

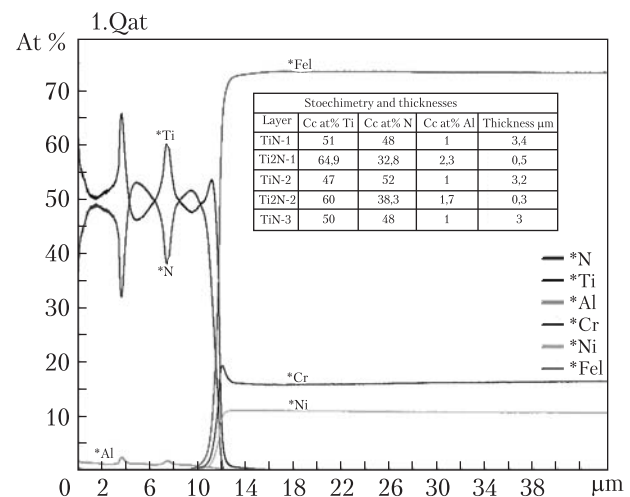


Рис. 3. Количественный анализ (зависимость концентрации от глубины)

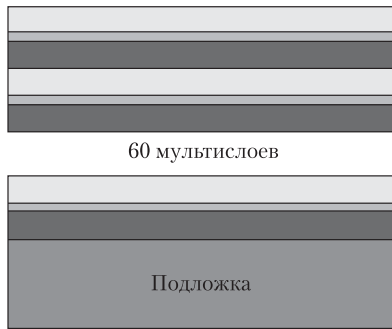


Рис. 4. Структура Si/B₄C/Мо, 60 мультислоев

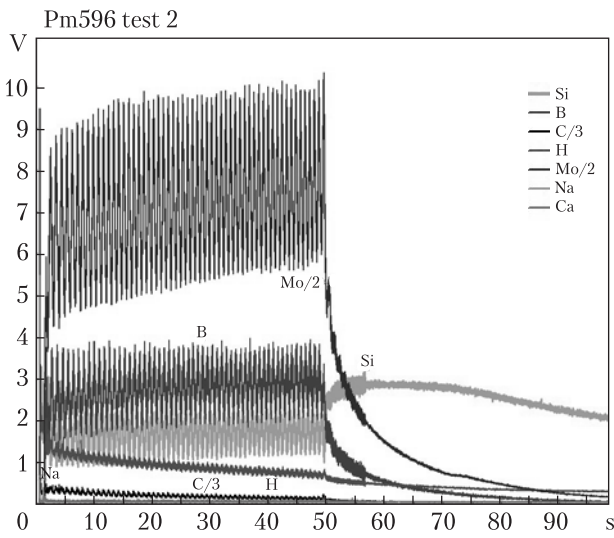


Рис. 5. Элементный профиль образца Si/B₄C/Мо по глубине

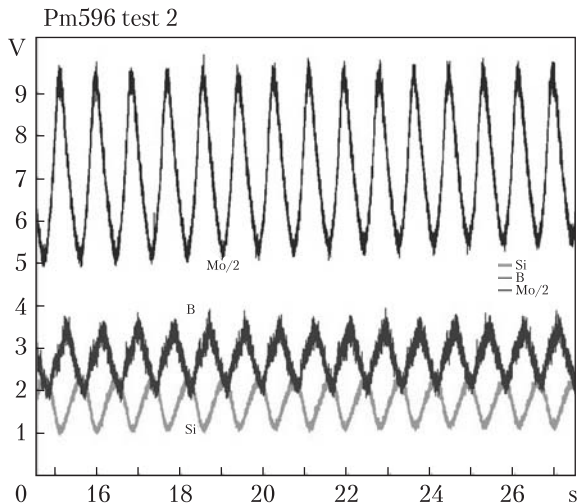


Рис. 6. Элементный профиль образца Si/B₄C/Мо (увеличенное изображение)

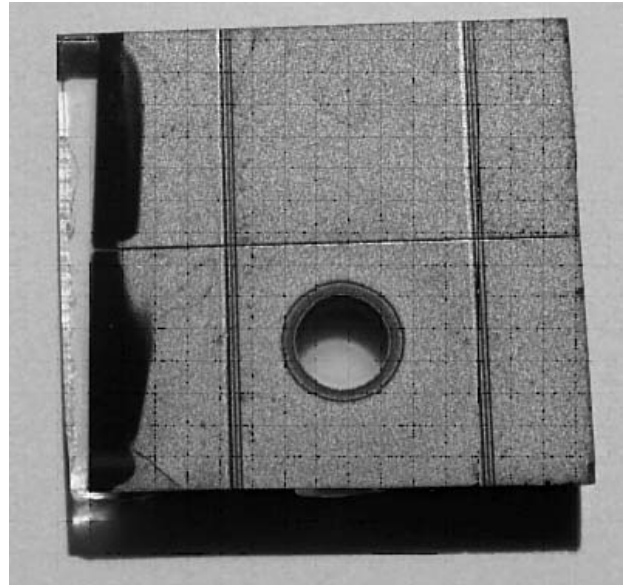


Рис. 7. Кратер на образце солнечного элемента CIGS

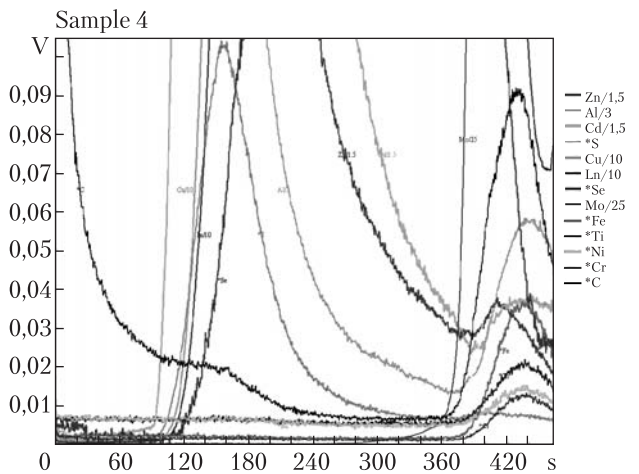


Рис. 8. Профиль распределения Na по глубине солнечного элемента CIGS

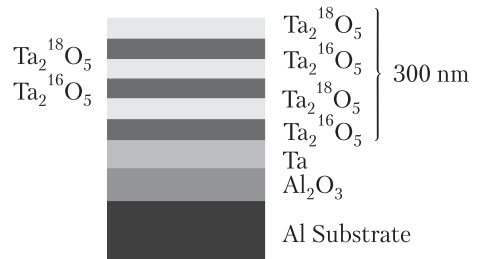


Рис. 9. Слоистая структура Ta₂O₅

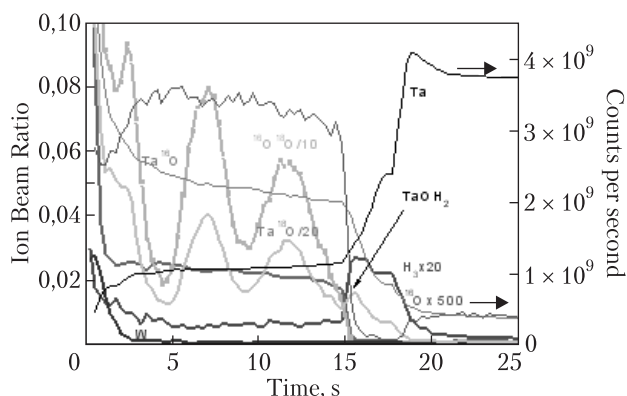


Рис. 10. Бислой обогащенного и необогащенного Ta_2O_5



Рис. 11. Оптико-эмиссионный спектрометр тлеющего ВЧ-разряда GD Profiler 2

структуру $Si/B_4C/Mo$, состоящую из 60 мульти-слоев. Каждый слой имеет толщину менее 7 нм.

Первый результат измерения (рис. 5) показывает полный профиль образца по глубине. Для такого анализа потребовалось менее 50 с для достижения подложки. Разрешающая способность метода RF GD-OES показана на рис. 6. Пример отсутствия температурных ограничений может

быть показан результатами анализа пленок и стекол, покрытых ПЭТ. На рис. 7 показан кратер на образце солнечного элемента CIGS, выполненного на стекле. Присутствие натрия является критичным для процесса поглощения света и эффективности солнечного элемента.

Плазма тлеющего разряда используется для точного определения содержания Na. Режим пульсации ВЧ-источника позволяет избежать термальной диффузии этого элемента из стекла во время измерения. На рис. 8 видно, что пик наблюдается на верхних слоях и поэтому является действительным.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ПО ГЛУБИНЕ

Определение профиля изотопов по глубине образца используется при изучении коррозионных процессов. Маркировка изотопами также применяется для изучения механизмов транспорта элементов.

При использовании оптико-эмиссионных спектрометров возможно детектирование только дейтерия, но при использовании масс-спектрометрии – всех изотопов. Например, на рис. 9 показана слоистая структура Ta_2O_5 : слои, обогащенные ^{18}O , были сделаны с использованием воды, обогащенной ^{18}O . На рис. 10 проиллюстрирован профиль образца. Как видно, он состоит из двух слоев – обогащенного и необогащенного Ta_2O_5 . Толщина каждого – 50 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Horiba Scientific – всемирно известный производитель оптического оборудования. GD-PROFILER 2 (рис. 11) позволяет выполнять ультрабыстрый анализ твердых материалов и контроль качества покрытий, поверхностей и структур. Области применения оборудования: покрытия PVD/CVD, краски, гальванические покрытия, азотированные слои, лаки, смолы, ядерные материалы, оксиды, керамика, полупроводники, стекло.

Типичный профиль глубины за одно измерение составляет от единиц нанометров до 200 микрометров.

Все элементы, включая газообразные, могут быть исследованы одновременно. Кроме того, опциональный монохроматор с функцией Image позволяет проводить полную запись эмитированного спектра образца для воспроизведения анализа.

ВЧ-источник плазмы тлеющего разряда для оптико-эмиссионного спектрометра и времяпролетного масс-спектрометра обеспечивает быстрый анализ тонких и толстых, проводящих и непроводящих пленок с отличными разрешающей способностью по глубине и чувствительностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marcus K., Broeckaert J.* Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester (2003) Ch 2, 15–69.
2. *Nelis T., Payling R.* Practical Guide to Glow Discharge Optical Emission Spectrometry. RSC Analytical Spectroscopy Monographs; RSC 2003, 212 p.
3. *Escobar R. et al.* Towards nanometric depth resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES. *Anal. Bioanal. Chem.* (2010), 396: 2725–2740.
4. *Tempez A. et al.* « $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic separation in anodic tantalum films by glow discharge time-of-flight mass spectrometry», *Surface and Interface Analysis*, 41, 966–973 (2009).
5. *Le Coustumer P., Chapon P., Tempez A. et al.* «Thin and thick films analysis» chapter 26 of *Applied Handbook of Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons (2006), 72–80.
6. *Shimizu K., Mitani T.* *New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy*. Springer. 1st Edition., 2010, 182 p.

П. Чапон, О.К. Костенко

ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТНОГО РОЗПОДІЛУ ПО ГЛИБИНІ ПЛІВОК ТА ПОКРИТТІВ МЕТОДАМИ RF GD-OES ТА TOFMS™

Описані методи оптичної емісійної спектрометрії тліючого ВЧ-розряду. Наведені характеристики плазми тліючого розряду, що дозволяють виконувати ерозію поверхні з високою швидкістю.

Ключові слова: плазма тліючого розряду, елементний розподіл, тонкі плівки, аналіз поверхні.

P. Chapon, O. Kostenko

CHARACTERISATION OF ELEMENT DISTRIBUTION IN FILMS AND COATINGS WITH RF GD-OES AND TOFMS™ METHODS

Methods of optical emission spectrometry of glow HF-discharge are described. The unique characteristics of GD plasma, which allow performing very fast surface erosion, are presented.

Key words: glow discharge plasma, elemental distribution, thin film, surface analysis.

Стаття надійшла до редакції 04.01.12