Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM)

Wasserstoff in einer amorphen Siliciumschicht

BAM-S110

ausverkauft / out of stock

U. Reinholz, H.-P. Weise
K.-W. Brzezinka, W. Bremser
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

Zertifizierungsbericht

In diesem Bericht werden die Arbeiten beschrieben, die zur Herstellung und Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-S110 durchgeführt worden sind [1]. Bei dem Referenzmaterial BAM-S110 handelt es sich um eine wasserstoffhaltige, amorphe Siliciumschicht auf Siliciumsubstrat mit zertifiziertem Wasserstoffanteil (s. nachstehende Tabelle) für die zerstörende Wasserstoffanalytik.

Zertifiziertes Referenzmaterial	Beschichtete Substrate	Wasserstoff-anteil X_H [%]**	Erweiterte Unsicherheit $U(X_H)$* [%]**
BAM-S110	2, 4, 5	11,9	0,8

* Unsicherheit, erweitert mit dem Faktor $k = 2$, beinhaltend die Unsicherheit der Charakterisierung (ausgedrückt als Standardabweichung des Mittelwertes der Mittelwerte des Wasserstoffgehaltes der drei beschichteten Substrate (Wafer)), den Inhomogenitätsbeitrag nach ISO Guide 35, sowie den Unsicherheitsbeitrag der Rückführung der Messergebnisse auf den Urtiter 3-Phenylalanin

** Teilchenzahlanteil nach DIN 1310 (früher auch als at.% bezeichnet)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis... 3

1 Einleitung..... 4

1.1 Anwendung..... 4

1.2 Zertifizierungsstrategie 4

2 Beteiligte Arbeitsgruppen..... 4

2.1 Probenherstellung 4

2.2 Homogenität und Stabilität 4

2.3 Chemische Bindung 4

2.4 Zertifizierung..... 5

3 Verwendete Abkürzungen 5

4 Herstellung des Materials..... 5

4.1 Ausgangsmaterial..... 5

4.2 Konfektionierung..... 6

4.3 Chemische Bindung 6

5 Bestimmung des zertifizierten Wasserstoffanteils X_H..... 8

5.1 Bestimmungsverfahren..... 8

5.2 Messergebnisse..... 8

5.3 Richtigkeit der Messergebnisse..... 8

5.4 Unsicherheit des Wasserstoffanteils U(X_H) 10

5.5 Stabilität des Materials 11

6 Anweisungen zum Gebrauch des Referenzmaterials..... 13

6.1 Anwendungsbereich..... 13

6.2 Hinweise zur korrekten Handhabung 13

6.3 Hinweise zur korrekten Lagerung..... 13

6.4 Ende der Nutzung..... 13

7 Literatur..... 14

8 Anlage Messergebnisse..... 15

1 Einleitung

1.1 Anwendung

Bei dem Referenzmaterial BAM-S110 handelt es sich um eine wasserstoffhaltige, amorphe Siliciumschicht auf Siliciumsubstrat mit zertifiziertem Wasserstoffanteil X_H. Es ist für den Einsatz als Standard für die zerstörende Wasserstoffanalytik mittels Glimmentladungs-Spektrometrie (GDOES) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) vorgesehen.

1.2 Zertifizierungsstrategie

Es wurden 3 Siliciumsubstrate mit amorphem Silicium beschichtet. Daraus wurden die Proben gewonnen. Die zertifizierten Werte des Wasserstoffanteils X_H für die vorliegenden Proben wurden mittels Kernreaktionsanalyse (NRA) [2] bestimmt. Die **Rückführbarkeit** der Messungen auf den Urtiter 3-Phenylalanin wurde über einen Transferstandard durch elementare CHN-Analyse nachgewiesen.
Die Langzeit**stabilität** der Proben wurde untersucht. Sie bestimmt die Nutzungsdauer des Referenzmaterials. Die ermittelte **Homogenität** geht in dessen Messunsicherheit ein.
Zusätzlich wurden die Proben bezüglich der chemischen Bindung des Wasserstoffs beschrieben.
Die Ergebnisse der Anwendbarkeitsuntersuchungen für das Referenzmaterial -insbesondere für die GDOES- sind in [3] dargestellt.

2 Beteiligte Arbeitsgruppen

2.1 Probenherstellung

Ausgangsmaterial waren drei amorphe Siliciumschichten auf Siliciumsubstrat. Die Herstellung erfolgte durch die AXO Dresden GmbH. Dort wurden die beschichteten Substrate auf Probengröße (18 x 18) mm^2 vereinzelt.

2.2 Homogenität und Stabilität

Die Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen wurden in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.3, AG Synchrotronstrahlanalytik, mittels Kernreaktionsanalyse durchgeführt.

2.3 Chemische Bindung

Die chemische Bindung des Wasserstoffs wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.3, AG Röntgenstrukturanalytik, mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

2.4 Zertifizierung

Die Zertifizierung wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.3, AG Synchrotronstrahlanalytik, durchgeführt.

3 Verwendete Abkürzungen

ANOVA	Analysis of Variance (Varianzanalyse)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Chemische Dampfphasenabscheidung)
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (Glimmentladungs-Spektrometrie)
NRA	Nuclear Reaction Analysis (Kernreaktionsanalyse)
PE	Plasma Enhanced (plasmaunterstützt)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (Sekundärionen-Massenspektrometrie)
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

4 Herstellung des Materials

4.1 Ausgangsmaterial

Ausgangsmaterial waren drei mittels plasmaunterstützter, chemischer Dampfphasenabscheidung (PE-CVD) hergestellte amorphe Siliciumschichten auf 3“ Siliciumsubstrat der Kristallorientierung [100] mit den Bezeichnungen: 2, 4 und 5. Dabei wird Silicium aus einem Silan (SiH_4)/Wasserstoffgemisch in einer Hochfrequenz-Plasmaentladung abgeschieden. Die wichtigste Gasphasenreaktion ist dabei die Zersetzung des Silans in SiH_3, SiH_2 und SiH. Die Silanfragmente werden auf dem Substrat, das sich auf einer von zwei Elektroden befindet, deponiert (vgl. Abbildung 4.1) [4].

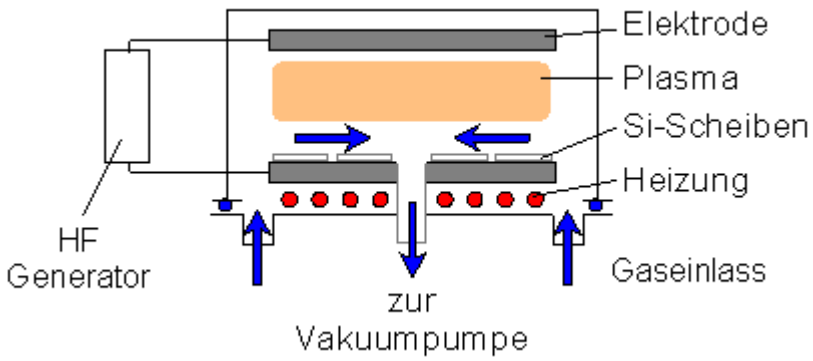

Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau einer PE-CVD

4.2 Konfektionierung

Die Substrate wurden auf Probengröße (18 x 18) mm^2 vereinzelt. Das Schema gibt Abbildung 4.2 wieder.

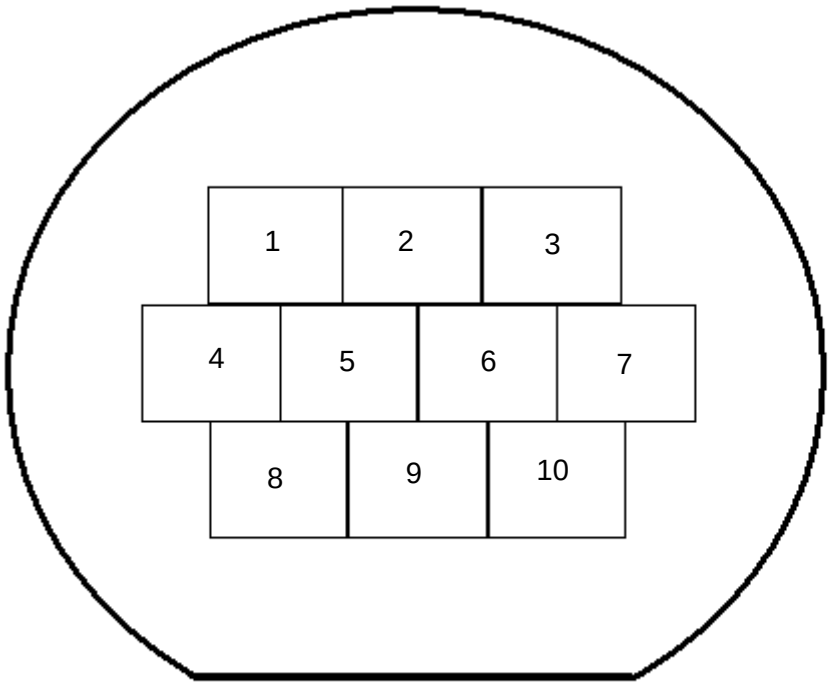

Abbildung 4.2: Vereinzelungsschema der beschichteten Substrate 2, 4, 5

4.3 Chemische Bindung

Schwingungsspektroskopische Messverfahren sind geeignet, die Struktur der Siliciumschichten aufzuklären. Ramanspektroskopisch wurden die Si-Si, Si-H, Si-OH und H-H – Bindungen untersucht.
Der Wasserstoff liegt als SiH gebunden vor. Abbildung 4.3 zeigt die SiH – Bande der amorphen Siliciumschicht mit einem möglichen Bandenfit für die Streckschwingungen SiH „bulk“ (1999 cm^{-1}) und SiH „surface“ (2076 cm^{-1}) [5,6].

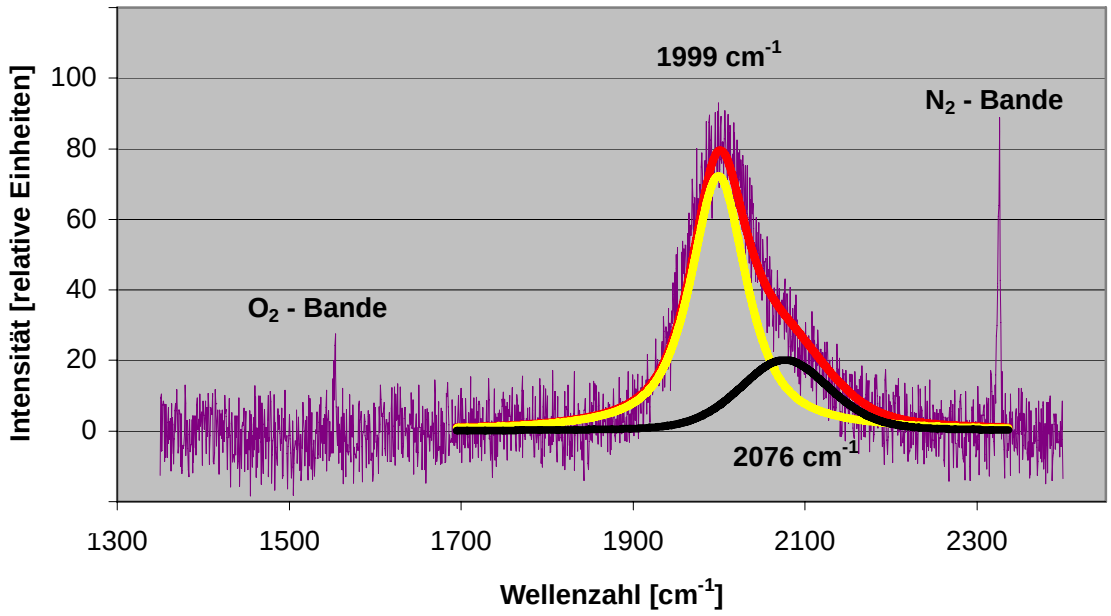

Abbildung 4.3: SiH–Bande der amorphen Si–Schicht mit Bandenfit für die Streckschwingungen SiH „bulk“ (1999 cm^{-1}) und SiH „surface“ (2076 cm^{-1}) (O_2 - und N_2 - Bande siehe Text)

Die Peaks bei 1554 cm^{-1} und 2327 cm^{-1} in Abbildung 4.3 sind Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Streckschwingungen zuzuordnen, die auf Ramanstreuung des O_2 und N_2 der Luft zwischen Mikroskopobjektiv und Probenoberfläche zurückzuführen sind. Sie dienen der Qualitätssicherung der Ramanmessungen.
Es konnten bei gleichen Registrierbedingungen weder Ramansignale des molekularen Wasserstoffs bei ~4165 cm^{-1} noch Si-OH-Streckschwingungen bei ~3650 cm^{-1} detektiert werden.

5 Bestimmung des zertifizierten Wasserstoffanteils X_H

5.1 Bestimmungsverfahren

Die ^{15}N-Methode ist ein Kernreaktionsanalyseverfahren aus dem Bereich der Ionenstrahlanalyse zur Bestimmung von Wasserstoff in oberflächennahen Bereichen von Festkörpern.
Genutzt wird die Reaktion $^{1}H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$, deren Wirkungsquerschnitt bei 6,4 MeV eine Resonanz besitzt. Die in das Probenmaterial eindringenden ^{15}N-Ionen reagieren mit Wasserstoffkernen (Protonen) zu ^{16}O. Der angeregte Sauerstoffkern emittiert ein Alphateilchen. Der resultierende ^{12}C-Kern regt sich unter Emission von durchdringender 4,4 MeV – Gammastrahlung ab. Die Gammastrahlung wird mit einem geeigneten Spektrometer gemessen. Die Zahl der nachgewiesenen Gammaquanten pro Anzahl der ^{15}N-Ionen ist ein Maß für den Wasserstoffanteil.
Bei bekanntem Bremsvermögen von Standard ($S_{Standard}$) und Probe (S_{Probe}) [7], sowie bekanntem Wasserstoffanteil $X_{H,Standard}$ des Standards, hier des Polyimids Kapton® (DuPont) $C_{22}H_{10}N_2O_5$, wird der Wasserstoffanteil in der Probe $X_{H,Probe}$ nach folgender Formel berechnet:

$$X_{H,Probe} = \frac{S_{Probe}}{S_{Standard}} \cdot \frac{Y_{Probe}}{Y_{Standard}} \cdot X_{H,Standard} \qquad (5.1)$$

wobei Y die auf die Ionenzahl normierte und bezüglich Untergrund und Off-Resonanz-Beitrag korrigierte γ-Pulszahl für Probe bzw. Standard angibt.

5.2 Messergebnisse

In der Anlage sind die an der BAM gewonnenen Messergebnisse der Wasserstoffanteile der einzelnen Proben enthalten. Der zertifizierte Wert ist der Mittelwert der Mittelwerte des für die drei Substrate bestimmten Wasserstoffanteiles.

5.3 Richtigkeit der Messergebnisse

Zur Kontrolle der Richtigkeit der eigenen Messungen des Wasserstoffanteils wurde die elementare CHN-Analyse benutzt und die Werte auf den Urtiter 3-Phenylalanin zurückgeführt. Der Standard Kapton® wurde dabei als Transferstandard benutzt.

Es wurden drei mal fünf CHN-Analysen an drei unterschiedlichen Chargen des Polyimids durchgeführt. Dabei wurden die jeweiligen Proben in Zinnkapseln bei 960 °C im O_2-Strom verbrannt. In den Verbrennungsgasen wird Wasserstoff als H_2O und Kohlenstoff als CO_2 auf Säulen adsorbiert und nach Thermodesorption nacheinander in einer Wärmeleitzelle gemessen. Der Stickstoff wird direkt in der Wärmeleitzelle bestimmt [8]. Die Kalibrierung des Gerätes (Firma ELEMENTAR) erfolgt mit der Substanz 3-Phenylalanin mit einer Reinheit von $\geq$ 99% [9].

Tabelle 5.1: Ergebnisse der CHN-Analyse von Kapton

Charge	Einwaage in mg	Massenanteil w_C [%]	Massenanteil w_H [%]	Massenanteil w_N [%]
1	70-80	68,56	2,718	7,459
2	70-115	68,32	2,727	7,337
3	90-110	67,73	2,730	7,269
Mittelwert		68,20	2,725	7,355
Standardabweichung		0,43	0,006	0,096
Theoretischer Wert		69,10	2,636	7,327

Grundsätzlich wird angenommen, dass die Verunreinigungen des 3-Phenylalanin nicht Wasserstoff sind. Das wird von der relativ guten Übereinstimmung zwischen theoretischem und bestimmtem Wert gestützt.
Die Ergebnisse der CHN-Analyse ergeben nicht 100 %, so dass keine Normalisierung durchgeführt werden kann. Der CHN-Analysator wird mit 3-Phenylalanin in einem Punkt kalibriert ($w_{H,Phen}$ = 6,712 %). Der Wasserstoffgehalt des Kapton wird nach

$$w_{H,Kapton} = \frac{y_{Kapton}}{y_{Phen}} \cdot w_{H,Phen} \tag{5.2}$$

aus dem Verhältnis der gemessenen Signale und dem bekannten Gehalt des Urtiters ermittelt. Für die relative Unsicherheit dieses Wertes ergibt sich

$$u_r^2(w_{H,Kapton}) = u_r^2(y_{Kapton}) + u_r^2(y_{Phen}) + u_r^2(w_{H,Phen}) \tag{5.3}$$

Die Beiträge der am Kapton und am Urtiter gemessenen Signale sind teilweise miteinander korreliert. Ihre Größe wird deshalb als Standardabweichung des ermittelten $X_{H,Kapton}$ geschätzt (Tabelle 5.1). Der durch die nicht vollständige Reinheit des Urtiters bedingte Unsicherheitsbeitrag $u_r^2(w_{H,Phen})$ ist unter Annahme einer Rechteckverteilung

$$\frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,29\%_{rel} \tag{5.4}$$

Prozent relativ. Daraus ergibt sich die Unsicherheit des für Kapton experimentell ermittelten Wasserstoffgehaltes als Massenanteil zu

$$u_{H,Kapton} = \sqrt{0,006^2 + (2,725 \cdot 0,0029)^2} = 0,01\% \tag{5.5}$$

Damit besteht weiterhin ein signifikanter Unterschied zwischen experimentell ermitteltem und theoretischem Gehalt. Da letzterer für die Auswertung der NRA-Messungen benutzt wurde, ist ein Bias-Term u_{bias} zu berücksichtigen, der mindestens so groß ist, dass

$$\frac{|x_{theor} - x_{\exp}|}{\sqrt{u_{bias}^2 + u_{\exp}^2}} \le 2 \tag{5.6}$$

gilt. Dieser wird dann als Unsicherheit der Rückführungskette dem theoretischen Wert zugeordnet und beträgt ausgedrückt als Massenanteil

$$u_{bias} = 0{,}0434\% \,. \tag{5.7}$$

Aus der relativen Größe des Terms

$$u_{bias,\,rel} = 1{,}646\%_{\mathrm{rel}} \tag{5.8}$$

ergibt sich der Beitrag zur Unsicherheit des zertifizierten Wertes als Massenanteil zu

$$u_{bias,\,zert} = 11{,}9 \cdot u_{bias,\,rel} = 0{,}196\% \tag{5.9}$$

Mit den Ergebnissen der CHN-Analyse ist die Wasserstoffanalytik mittels Kernreaktionsanalyse unter Berücksichtigung eines Beitrages der Rückführungskette zur Messunsicherheit auf ein elementares Messverfahren zurückgeführt.

5.4 Unsicherheit des Wasserstoffanteils U(X_H)

Entsprechend [10] ist die Messunsicherheit des zertifizierten Wertes die Kombination allen signifikant beitragenden Unsicherheitsquellen. Diese sind: die Standardabweichung des Mittelwertes der Mittelwerte des Wasserstoffanteils der drei Substrate, dem aus der Varianzanalyse (ANOVA) gewonnenen Schätzer u_{bb}, der die aus Inhomogenitäten des Wasserstoffanteils über alle Substrate entstehende Unsicherheit wiedergibt, sowie der Beitrag $u_{bias,zert}$ der Rückführung der Messergebnisse auf den Urtiter.

$$u(X_H) = \sqrt{\frac{s^2}{n} + u_{bb}^2 + u_{bias,zert}^2} \tag{5.10}$$

Der Beitrag einer evtl. nicht detektierten Instabilität wurde abgeschätzt und erwies sich als vernachlässigbar klein (vgl. Abschnitt 5.5). Die Werte sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Ergebnisse

aSi:H auf Substrat	**Wasserstoffanteil X_H [%]***	**Standardabweichung des Mittelwertes [%]***	**Unsicherheitsbeitrag der Inhomogenität [%]***	**Unsicherheitsbeitrag der Rückführbarkeit [%]***	**Messunsicherheit $u(X_H)$ [%]***
2, 4, 5	11,927	0,197	0,272	0.196	0,389

* früher auch als at.% bezeichnet

Die Rundungen in Tabelle 5.3 erfolgten nach DIN 1333. Die Messunsicherheit wurde mit k=2 erweitert.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der nach DIN 1333 gerundeten Ergebnisse

aSi:H auf Substrat	**Wasserstoffanteil X_H [%]***	**Erweiterte Messunsicherheit für *k=2* $U(X_H)$ [%]***
2, 4, 5	11,9	0,8

* früher auch als at.% bezeichnet

5.5 Stabilität des Materials

Für das zu zertifizierende Material ist eine Langzeitstabilität von mindestens 1,5 Jahren nachgewiesen. Dieser Wert wurde repräsentativ anhand von jeweils 2 Messungen an 5 zufällig ausgewählten Proben im zeitlichen Abstand von 1,5 Jahren mittels NRA verifiziert. Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Werte zusammen mit der linearen Regressionsfunktion über diese Werte. Achsenabschnitt und Steigung der Gerade sind angegeben, ebenso das Bestimmtheitsmaß der Regression. Die Korrelation ist nicht signifikant (P-Wert 0,641).

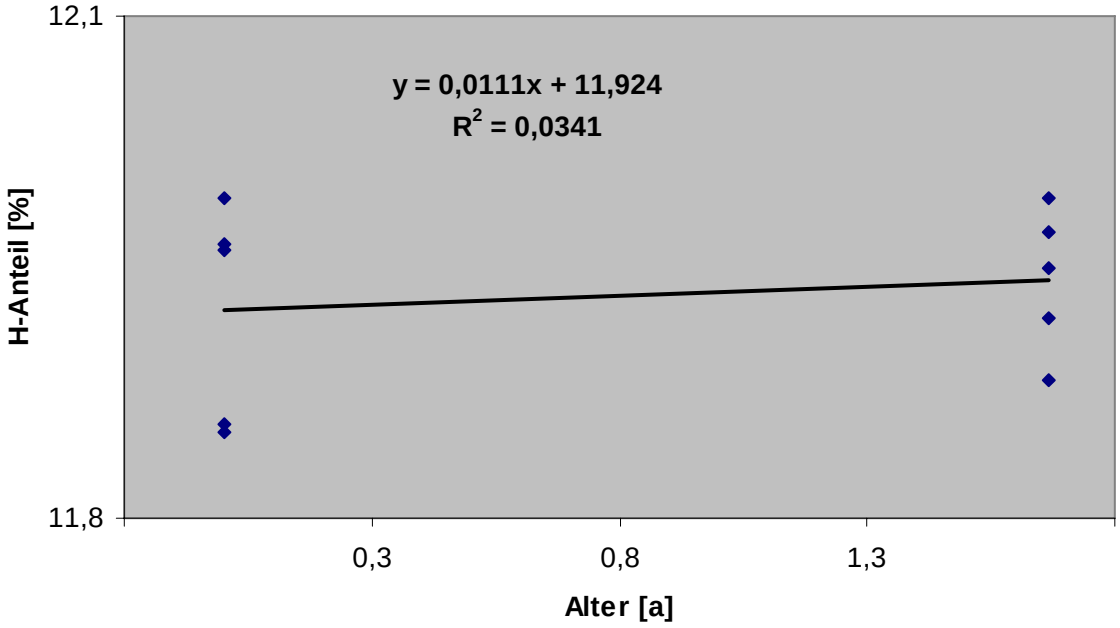

Abb. 4.4: Messdaten und Regressionsgerade zur Untersuchung der Stabilität des Materials

Im Zeitraum von weiteren 3 Jahren ist auf Grund der Messergebnisse von innerhalb der Methodenstreuung stabilen Materialeigenschaften auszugehen. Der aus der Unsicherheit der Steigung auf eine Gesamthaltbarkeit von 4,8 Jahren entsprechend [10] hochgerechnete Beitrag der Stabilitätsprüfung des Materials zur Gesamtunsicherheit beträgt 0,1 % und ist mit weniger als 33 % Anteil an der (nicht erweiterten) kombinierten Unsicherheit des zertifizierten Wertes vernachlässigbar. Als Haltbarkeitsdauer werden 3 Jahre abgeschätzt.

6 Anweisungen zum Gebrauch des Referenzmaterials

6.1 Anwendungsbereich

Richtigkeitskontrolle in der Wasserstoffanalytik mittels GDOES und SIMS.

6.2 Hinweise zur korrekten Handhabung

Die Proben sollten nur mit einer Teflonpinzette gehandhabt werden. Eine Oberflächenkontamination ist auszuschließen.

6.3 Hinweise zur korrekten Lagerung

Die Lagerung soll unter Normalbedingungen erfolgen.

6.4 Ende der Nutzung

Das ZRM ist mindestens bis April 2010 nutzbar.

7 Literatur

[1] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien, Berlin, 2006

[2] Reinholz, U., Dissertation, Dresden, 2007, http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:swb:14-1176198574703-16051

[3] Hodoroaba, V.-D., Klemm, D., Reinholz, U., Strub, E., Bohne, W., Hoffmann, V., Wetzig, K., Potential candidates of Certified Reference Material for determination of hydrogen concentration with GD-OES – a feasibility study, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, in Vorbereitung

[4] Lips, K., Nast, O., Birkholz, M., W. Fuhs, W.: Kristallines Silicium auf Glas: Herstellung und Materialeigenschaften, FVS Themen 2000 (2000) 109-115

[5] Lavrov, E.V., Raman scattering by hydrogen centers in silicon, J. Commun. Techn. And Electron, 49, No. 5 (2004) 479-492

[6] Tuyen, L.T.T., Tam, N.T.T., Quang, N.H., Nghia, N.X., Khang, D.D., Khoi, P.H.: Study on hydrogen reactivity with surface chemical species of nanocrystalline silicon, Materials Science and Engeneering C 15 (2001) 133-135

[7] Ziegler, J.F.: SRIM-2003, NIM B 219-220 (2004) 1027-1036

[8] Lohse, H., Prüfbericht Ermittlung des Elementgehalts von Kapton, BAM-I.2/2004-AA 186, 18.02.2004

[9] Sigma-Aldrich Datenblatt 162612 „D-Phenylalanine“

[10] ISO Guide 35: Certification of reference materials - General and statistical principles. , ISO Geneva, 2006.

8 Anlage Messergebnisse

aSi:H auf Substrat	Wasserstoffanteil X_H [%]
02.01	12,2
02.02	12,0
02.03	12,4
02.04	12,0
02.05	12,0
02.06	12,1
02.07	12,3
02.08	12,4
02.09	12,0
02.10	12,4
04.01	11,9
04.02	11,9
04.03	12,0
04.04	12,3
04.05	11,9
04.06	12,3
04.07	11,8
04.08	12,3
04.09	12,1
04.10	12,1
05.01	11,2
05.02	11,3
05.03	11,6
05.04	11,3
05.05	11,4
05.06	11,7
05.07	11,6
05.08	11,6
05.09	12,0
05.10	11,7