

HORIBA

Explore the future

HORIBA France SAS

Agnès Tempez, PhD

Profil chimique en Profondeur par Décharge Luminescente

**Journées Pédagogiques, GN-MEBA, Paris,
3 décembre 2019**

HORIBA Ltd.

Siège Social
Secteur d'activité

Kyoto, Japan
Fabrication et Vente d'Instruments de
Mesure & d'Analyse

- ✓ Scientific
- ✓ Automotive Test Systems
- ✓ Environmental & Process
- ✓ Medical/Diagnostics
- ✓ Semiconductor

] **HORIBA France**
(~360)



Ventes 1.9 B\$
Employés dans le Monde 7,900 (*France 950*)
Dépenses en R&D 7.1 % des ventes nettes

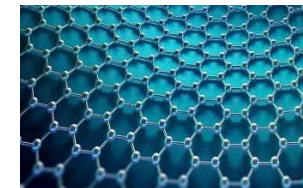


HORIBA Scientific dans le monde



Technologies Vs applications

	Systèmes VUV	Spectroscopie optique	Raman	Fluorescence	AFM	Ellipsometrie	GD-OES	Plasma Profiling TOSMS	MEB-Cathodoluminescence-Raman	Micro fluorescence X
Science des surfaces		•	•	•	•	•	•	•	•	•
Semiconducteurs	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Procédés industriels		•	•	•						•
Photovoltaïque / Cellule Solaire		•	•	•	•	•	•	•	•	•
Pharmacie/ Cosmétiques	•	•	•	•	•	•			•	•
Pétrochimie		•	•	•						•
Peinture / Poudres / Revêtements	•	•	•		•	•	•			•
Nanotechnologie	•	•	•	•	•	•			•	•
Métallurgie					•	•	•			•
Minéralogie / Géologie		•	•	•	•				•	•
Criminalistique		•	•	•					•	•
Agroalimentaire		•	•	•						•
Technologie d'affichage		•	•	•	•	•	•	•		•
Environnement	•	•	•	•						•
Chimie / Polymères	•	•	•	•	•	•	•			•
Industrie de la Chimie			•	•						•
Biologie / Science du vivant	•	•	•	•	•				•	•
Art / Musée		•	•	•	•				•	•



Principaux instruments

Spectroscopie Raman

- Morphologie et analyse de phase (amorphe vs. cristallin)
- Changement de structure (contrainte, T) e.g. contrôle de croissance épitaxiale...
- Localisation de défauts



Ellipsométrie

- Mesures d'épaisseur et d'interface d'une monocouche à plusieurs μm
- Propriété optique de films minces
- Absorption et bande interdite

Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)

- Composition élémentaire (H à U) pour optimisation rapide de procédé
- Profil rapide avec une résolution jusqu'au nm
- Mesure directe de la profondeur par interférométrie différentielle



Plasma Profiling Time of Flight Mass Spectroscopy (PP-TOFMS)

- Profil rapide des éléments de dopage et en faible teneur
- Analyse semi quantitative directe sans étalonnage
- Compréhension et contrôle de problématiques de contamination, diffusion...



Principaux instruments

AFM / Nano Raman

- Imagerie de surface
- Résolution nanométrique
- Rugosité, topographie et épaisseur
- Propriétés Electriques, mécaniques & de magnétométrie
- Chimie echelle nano



SEM-add-on Cathodoluminescence

- Mesures colocalisées MEB – autres détecteurs
- Détection dopants et impuretés
- Localisation et quantification des défauts
- Propriétés optiques et électroniques

Microfluorescence X

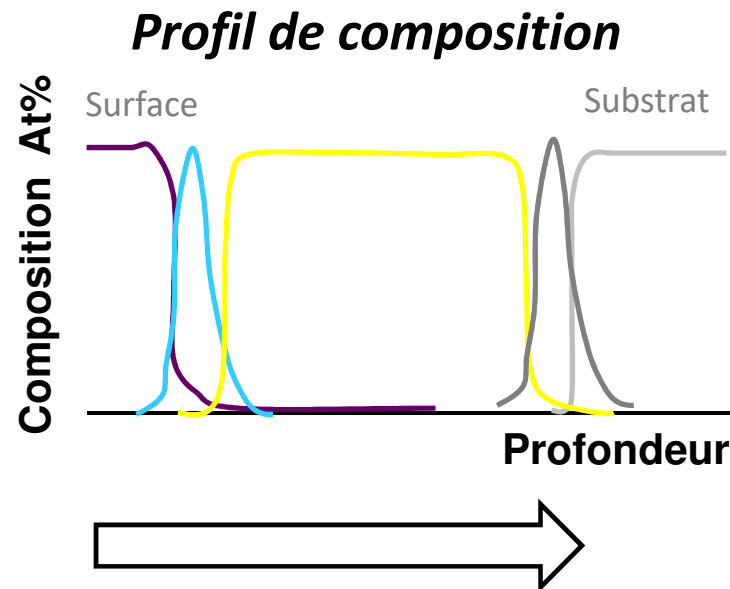
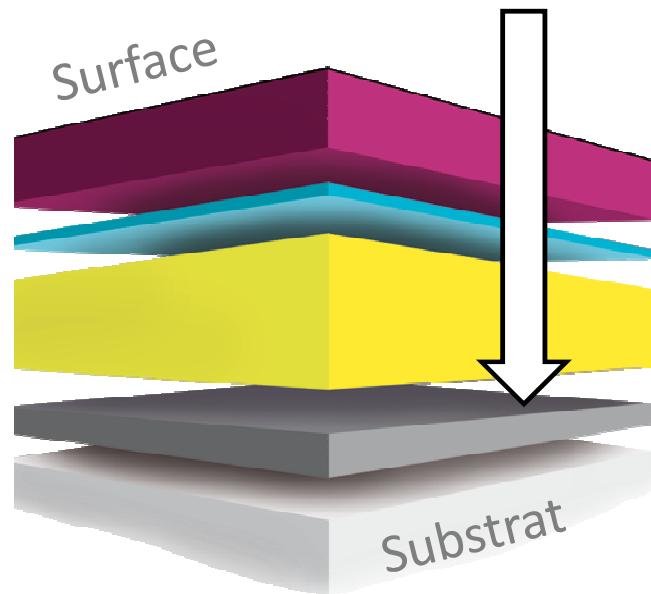
- Caractérisation élémentaire
- Résolution Micrométrique
- Détection des corps étrangers
- Mesures d'épaisseur
- Imagerie



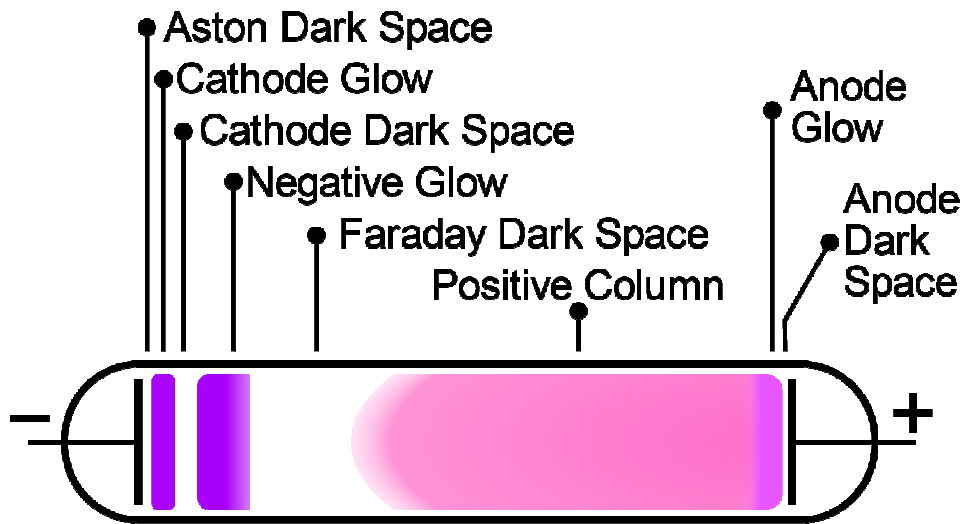
Composition Élémentaire vs Profondeur

PROFIL RAPIDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE:

- Propriétés physiques des matériaux
- Performances des dispositifs

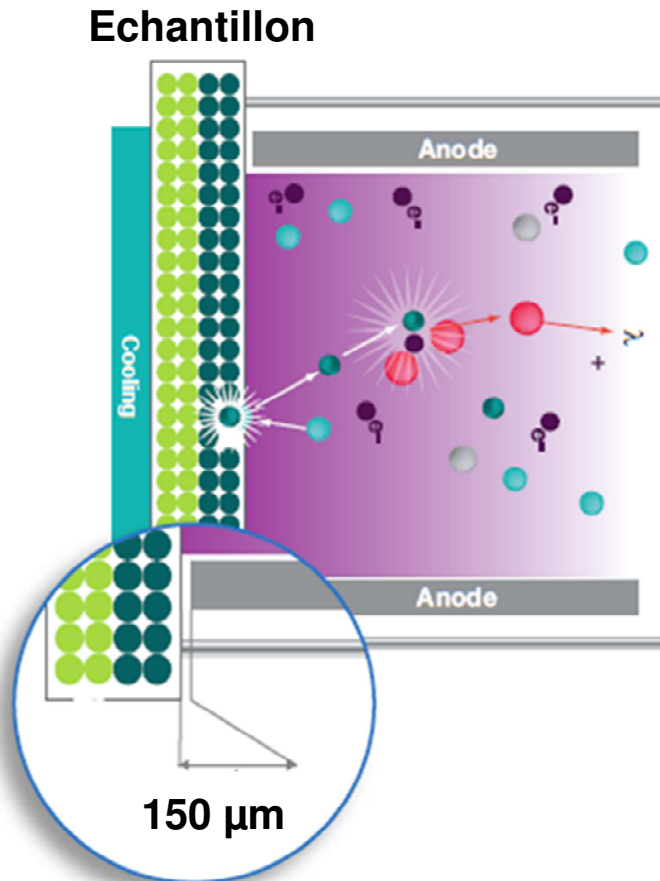


La décharge lumineuse - GD

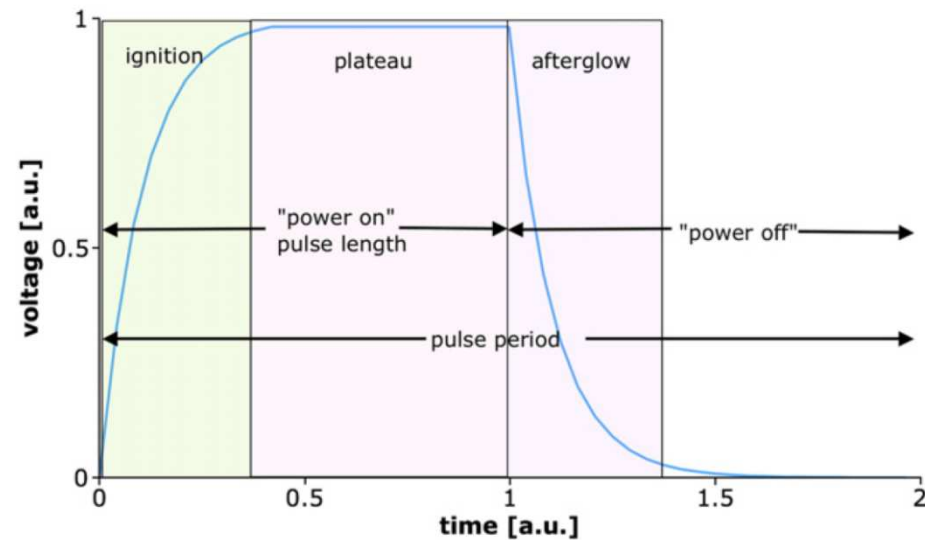


- **Décharge lumineuse** = plasma généré par le passage d'un courant électrique à travers un gaz.
- Le plasma est créé en appliquant une tension entre deux électrodes, à l'intérieur d'un tube contenant du gaz à basse pression.
- Quand la tension dépasse le "striking voltage" (~1 kV), le gaz est ionisé et un plasma se forme.
- Le terme "luminescent" est lié à la lumière émise par la désexcitation des atomes.

« Notre » source GD



- Le plasma est confiné à l'intérieur d'une anode cylindrique de quelques mm de diamètre
- L'échantillon est appliqué contre l'anode et vient refermer la chambre d'analyse
- Une puissance RF est appliquée à l'échantillon
- Possibilité de pulser la source RF



Nos solutions pour la détection

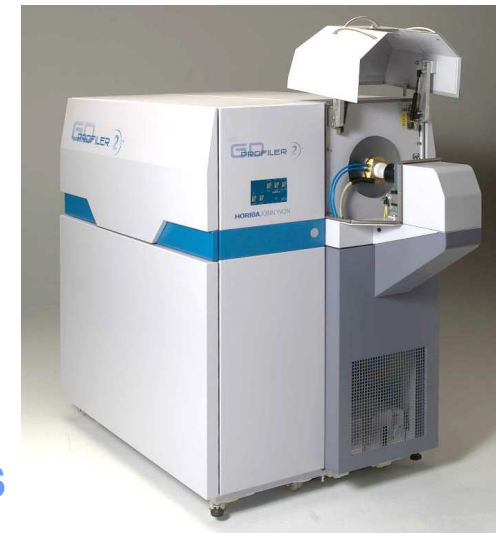
PP-TOFMS



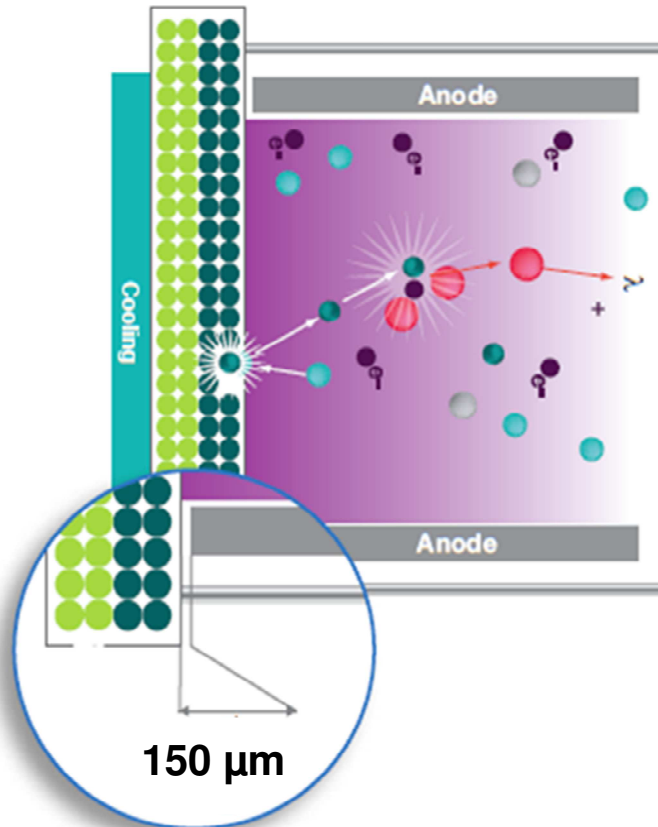
Spectroscopie de masse
par temps de vol

Spectroscopie optique

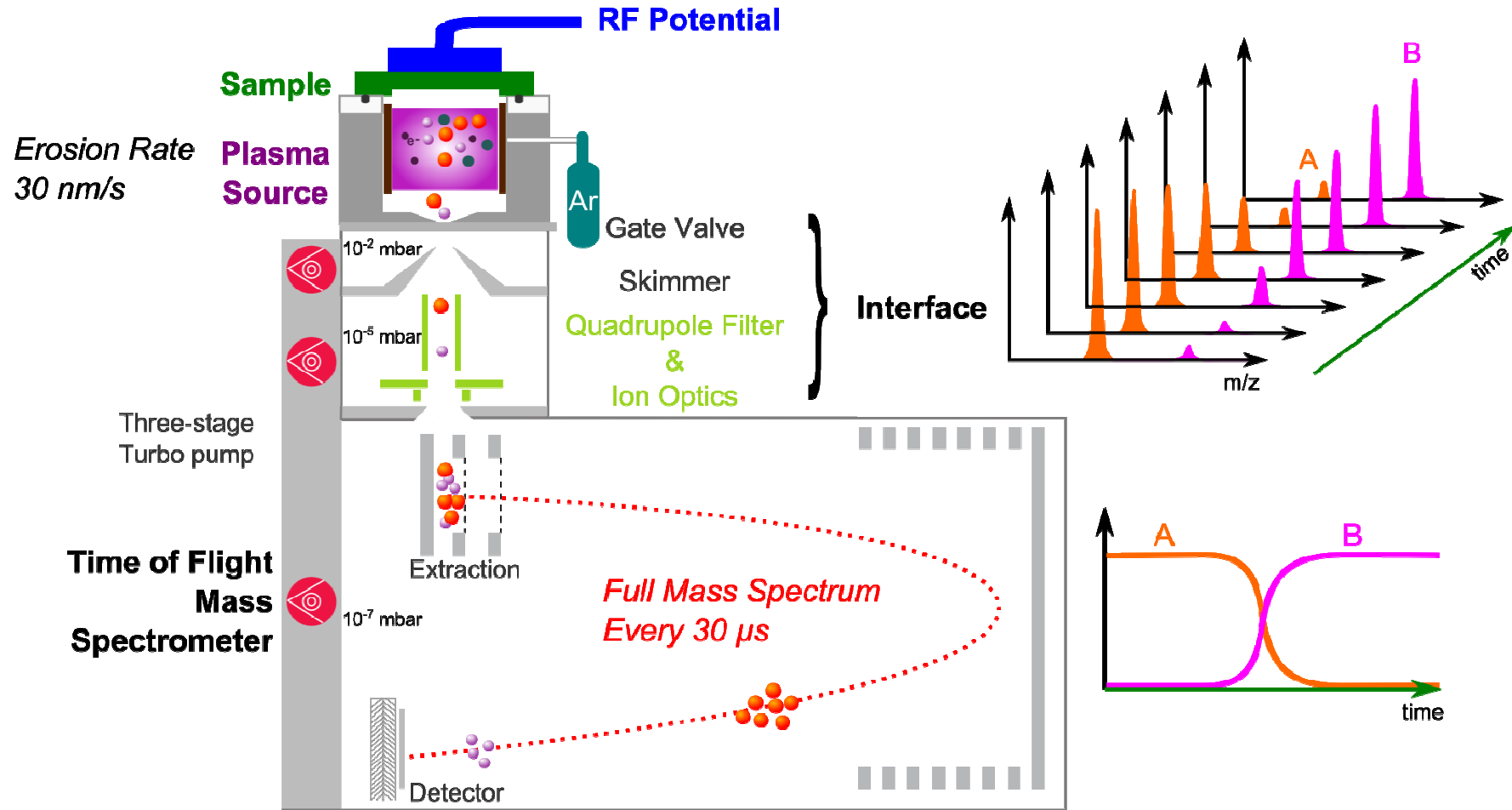
GD-OES



Echantillon



Le principe de la détection TOF-MS



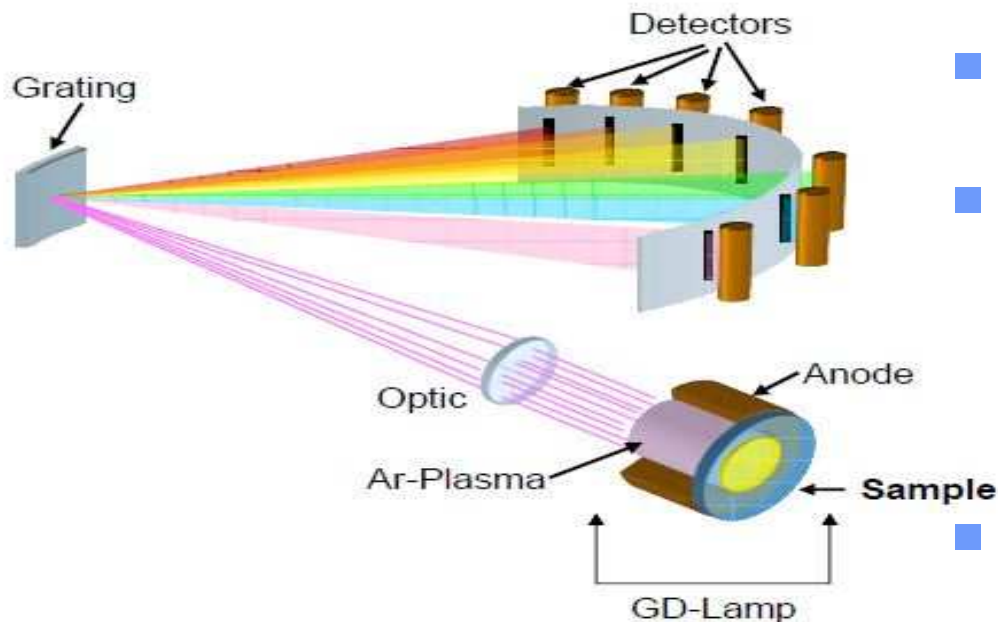
REAL-TIME VIDEO

HORIBA

20 YEARS
HORIZON
HORIZON



Le principe de détection en GD-OES



- La lumière émise est focalisée sur un réseau
 → séparation en différentes longueurs d'onde
- Chaque longueur d'onde est mesurée avec un détecteur indépendant, High dynamic range detector (HDD)
 → HDD = PMT + ajustement automatique et ultra rapide du gain
- Possibilité d'ajouter un monochromateur pour avoir un canal supplémentaire

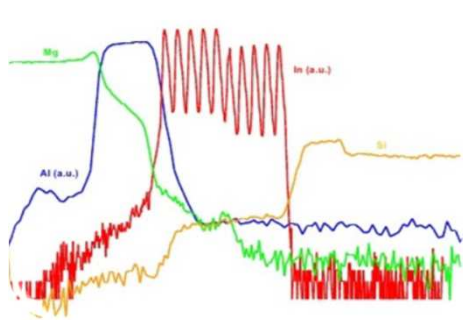
Les différences – PP-TOFMS Vs GDOES

	PP-TOFMS	GD-OES
Sensibilité	1 ^{e17} atomes/cm ³ , H, C, N, O exclus	Dépendant de l'élément, la matrice et les conditions utilisées
Résolution en profondeur	nm	nm
Quantification	Semi-quant. immédiate, H, C, N, O exclus	Nécessite un étalonnage
Mesure directe de la profondeur	Non	Oui, avec DiP
Eléments	Tous	Dépend de la configuration
Interférences	Peu	Nombreuses
Polymères/Bulk	Non/Non	Oui/Oui
Couches transparentes	OK	Artéfacts liés aux interférences optiques
Positionnement de l'échantillon	horizontal	vertical

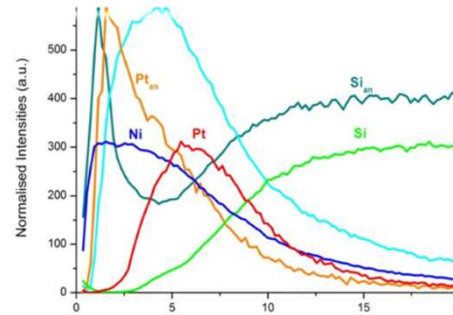
Les points forts

PP-TOFMS	GD-OES
Une seule configuration – accès à tous les éléments	Meilleure sensibilité pour les éléments légers
Semi-quant. sans calibration	Possibilité d'analyser des matériaux organiques
Meilleure sensibilité	Mesure en direct de la profondeur du cratère
Détection simple des contaminants	Anodes spéciales pour l'analyse d'échantillons non plan
Aucun artéfact lors de l'analyse des échantillons transparents	Prix

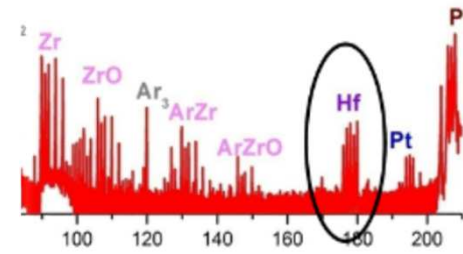
Applications possibles



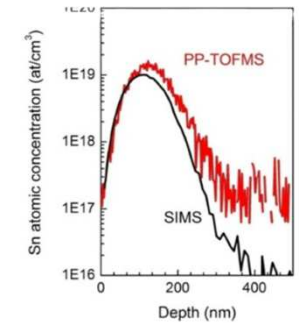
Composition



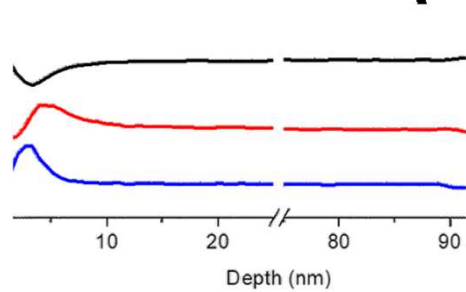
Optimisation de procédés



Contamination



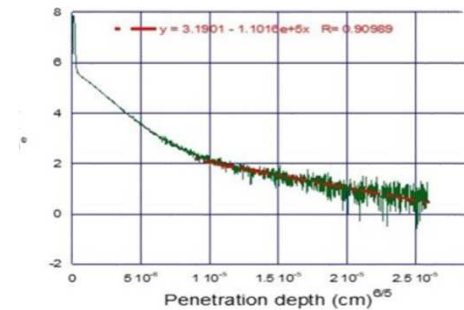
Dopage



Extrême Surface



Reverse Engineering

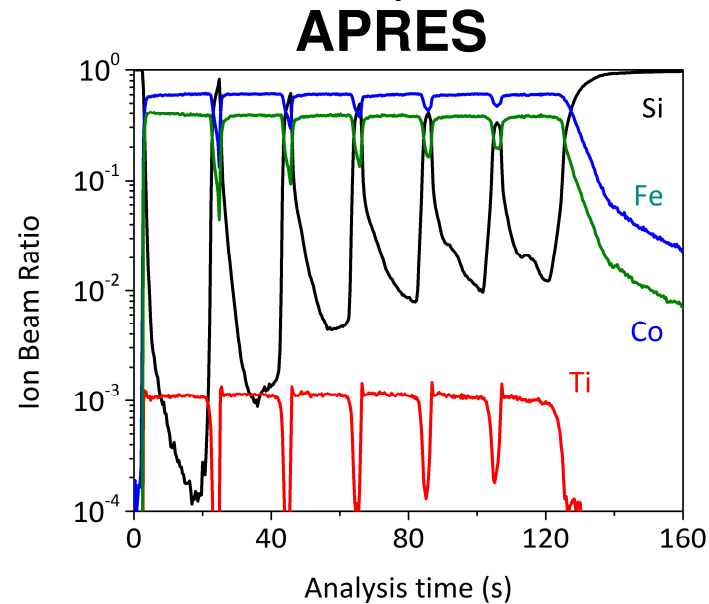
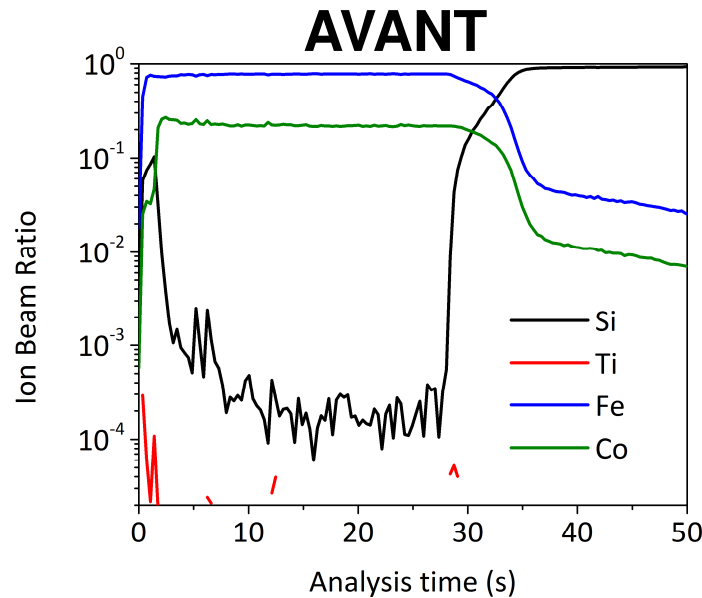


Diffusion

Les applications – Capteurs magnétiques

ECHANTILLON: Multicouche **FeCo sur Si**

PROBLEME: suite au changement d'un collimateur dans la chambre de dépôt, observation de la détérioration du comportement électrique



Analyses par
PP-TOFMS

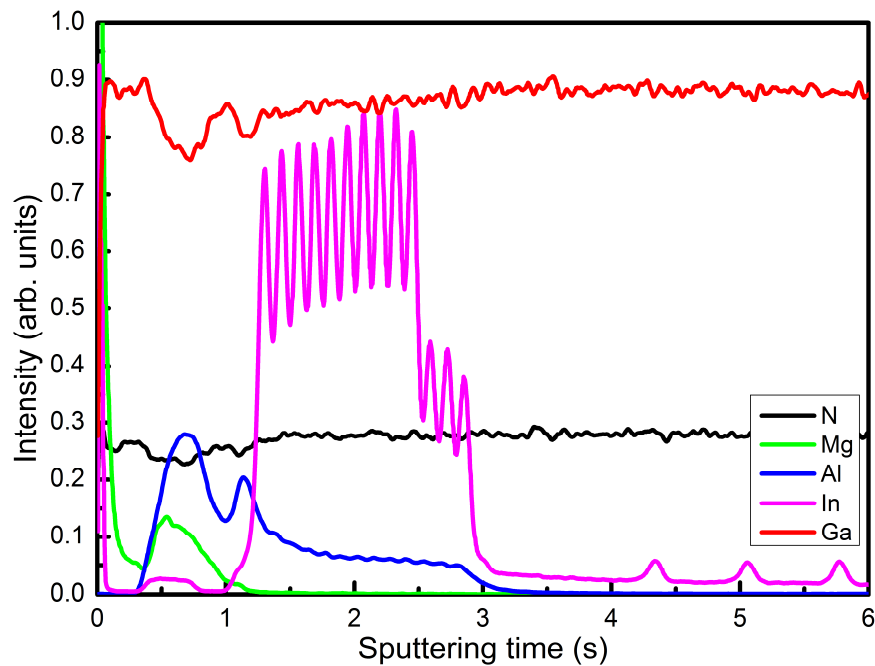
SOLUTION: possibilité d'adapter les conditions de dépôt afin de limiter la contamination

Les applications – LEDs

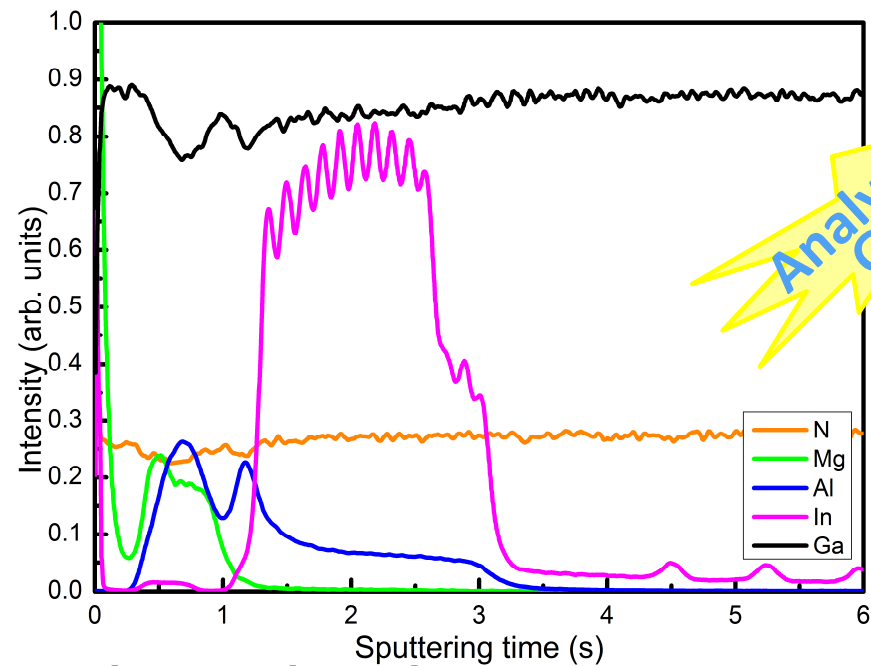
ECHANTILLON: LED déposé sur wafer de saphir

PROBLEME: nécessité d'effectuer un contrôle qualité rapide

ECHANTILLON BON



ECHANTILLON MAUVAIS



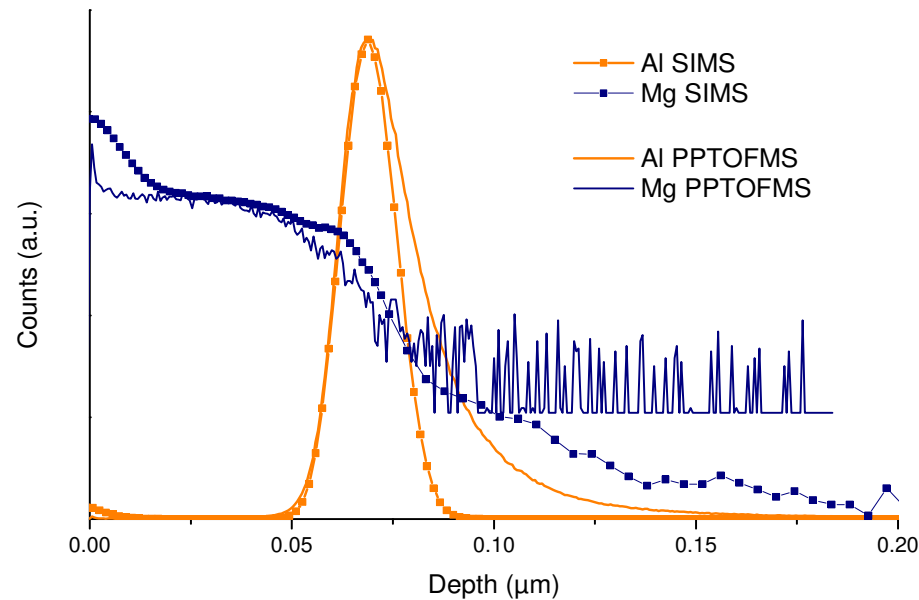
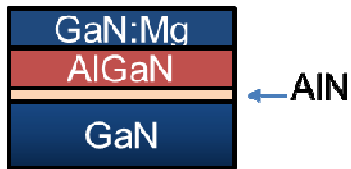
Analyses par
GDOES

SOLUTION: éch. avec puits quantiques mal définis détectés en moins de 6 s

Les applications – Electronique de puissance

ECHANTILLON: Couche de matériaux III-V pour l'électronique de puissance

PROBLEME: nécessité de détecter le niveau de dopage



Analyses par
 PP-TOFMS

Suivi des éléments majeurs et du dopant (Mg)

Bon accord avec le SIMS, mais avec un temps d'analyse 10 fois plus court

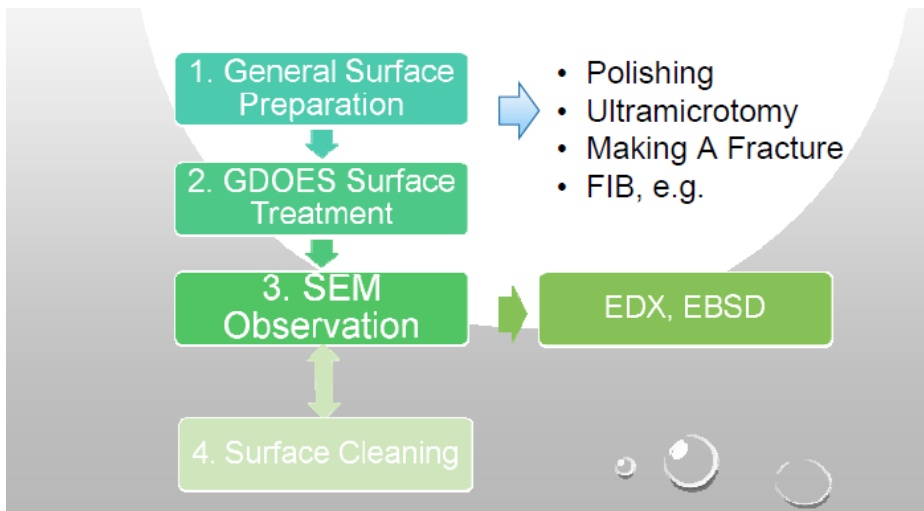
CONCLUSION

Composition chimique rapide et facile

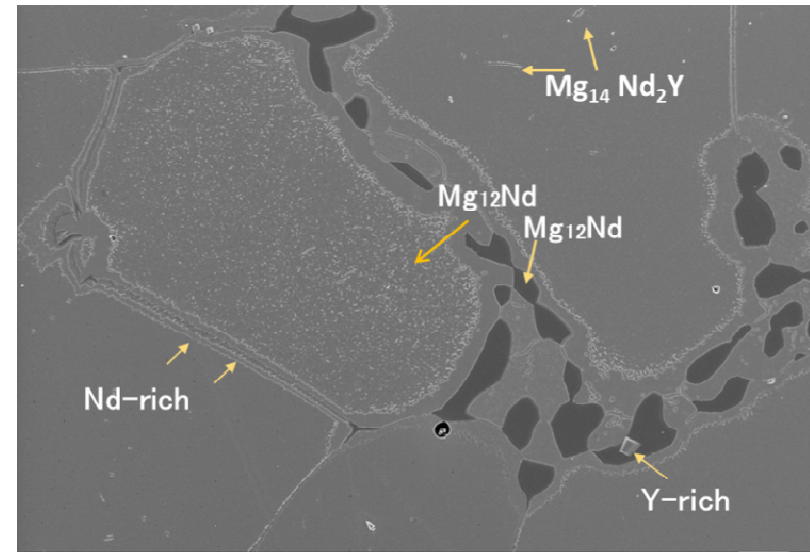
- GD-OES
 - ✓ Tout type de matériau (revêtements, bulk, polymères)
 - ✓ Mesure de la profondeur
 - ✓ Configuration liée à l'application

- PP-TOFMS
 - ✓ Très versatile pour les applications microélectronique et opto-électronique
 - ✓ Idéal pour l'optimisation rapide de procédés (dépôt, etching, recuit...)
 - ✓ Semi-quantitatif, détection des contaminants non-attendus

Préparation d'échantillon pour observation MEB



Source: K Kawano @ GD Day



1 μ m

Image of SE1 and SE2

Echantillon à matrice magnésium : des détails très fins de la microstructure sont observables après décapage plasma: $Mg_{14}Nd_2Y$, $Mg_{12}Nd$, précipités riches en Nd et particules riches en Y

Thank you

Thank you

Omoshiro-okashiku
Joy and Fun

おもしろい
おかし



감사합니다 Cảm ơn

ありがとうございました

Dziękuję धन्यवाद Grazie

Merci 谢谢 நன்ற

ขอบคุณครับ Obrigado

Σας ευχαριστούμε

Tack ska ni ha

شُكْرًا

Большое спасибо

Danke

Gracias