**Сапрыкин, Анатолий Ильич.**
Масс-спектрометрический анализ материалов электронной техники с использованием радиочастотных искрового и тлеющего разрядов : автореферат дис. ... доктора технических наук : 02.00.02. - Новосибирск, 1999. - 64 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор технических наук в форме науч. докл. Сапрыкин, Анатолий Ильич

Актуальность проблемы. Развитие современного материаловедения основано на разработке технологий глубокой очистки веществ и создания на их основе новых материалов, обладающих заданными электрофизическими или оптоэлектрическими свойствами (проводимостью, квантовыми характеристиками, энергетическим разрешением, радиационной стойкостью и др.) Известно, что эти свойства в значительной степени определяются содержанием легирующих и фоновых примесей и их распределением по объему материала. Влияние большинства элементов-примесей на электрофизические и оптоэлектрические свойства материалов изучено далеко не полно. Прогресс в этой области во многом определяется аналитическими возможностями современных методов химического анализа, которые должны обеспечивать:

• получение наиболее полной информации о химическом составе исследуемых материалов;

• возможность изучения пространственного распределения легирующих и фоновых примесей в тонких пленках и слоистых структурах;

• определение химического состава поверхности и влияния различных видов обработки на ее состав.

Комплексный характер проблемы ставит перед специалистами, работающими в области аналитической химии, задачу разработки новых и совершенствования существующих методов анализа применительно к десяткам наименований индивидуальных веществ и соединений (типа АШВУ, АПВУ1, керамик, стекол и др.), а также химических реактивов (вода, кислоты, травители), которые используются в технологическом процессе.

Среди многоэлементных методов анализа одно из ведущих мест занимают масс-спектрометрические методы, развитие которых началось в начале 60-х годов с появлением серийных приборов и интенсивно продолжается в настоящее время. Эти методы подразделяют по типу источника ионов, который используют для атомизации и ионизации анализируемых проб. Для химического анализа твердых веществ используют искровую и лазерную масс-спектрометрию и масс-спектрометрию с ионизацией в тлеющем разряде, для анализа растворов - масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. Успех этих методов обусловлен прежде всего высокой абсолютной (до 10-12 г) и относительной (до I (Г7 %) чувствительностью, низким уровнем влияний матричных элементов на аналитический сигнал микропримесей, узким диапазоном коэффициентов относительной чувствительности химических элементов, что позволяет выполнять полуколичественный химический анализ твердых веществ без использования стандартных образцов. Однако для реализации потенциальных возможностей масс-спектрометрических методов остается актуальным совершенствование плазменных источников и исследование процессов атомизации и ионизации веществ в широком диапазоне их физических и химических свойств.

Целью работы является:

• исследование характеристик различных вариантов радиочастотного вакуумного разряда, как способа распыления (атомизации) и ионизации твердых и жидких веществ для их элементного масс-спектро-метрического анализа;

• создание и исследование аналитических возможностей новых ионных источников, обеспечивающих снижение пределов обнаружения элементов-примесей за счет увеличения отношения сигнал/шум, повышения эффективности масс-спектрометрической регистрации и использования методов предварительного концентрирования микроэлементов;

• разработка новых методик масс-спектрометрического анализа для решения комплекса материаловедческих задач, включающего: контроль примесного состава высокочистых веществ, в том числе по газообрзую-щим примесям; изучение послойного распределения легирующих и фоновых примесей в полупроводниковых материалах; анализ поверхности.

Научная новизна работы. Проведено исследование физических процессов, протекающих в радиочастотных тлеющем и искровом разрядах при распылении (атомизации) и ионизации анализируемого материала и формировании ионного пучка. В результате разработаны новые источники ионов для масс-спектрометрического анализа твёрдых веществ и растворов и предложены оригинальные методические приемы, позволяющие существенно расширить аналитические возможности известных методов масс-спектрометрического анализа.

В рамках работы:

• проведено изучение состава и энергораспределения ионов плазмы радиочастотного тлеющего разряда и показано, что средняя кинетическая энергия ионов материала образца на 10-15 эВ выше средней энергии ионов разрядного газа и слабо зависит от давления разрядного газа в диапазоне 500-100 Па;

• разработан ионный источник радиочастотного тлеющего разряда для масс-спектрометров высокого разрешения (с двойной фокусировкой), обеспечивающий выполнение прямого объемного и послойного анализа твердых материалов во всем диапазоне проводимости (металлов, полупроводников, изоляторов);

• предложено использовать магнитно-усиленный радиочастотный тлеющий разряд при пониженном давлении (пленарный магнетрон) для повышения эффективности распыления и ионизации стекол и керамик. Показано, что состав плазмы и энергораспределение ионов планарного магнетрона существенно меняется в диапазоне давлений 50-5 Па, что обусловлено изменением преобладающего механизма ионизации;

• выполнено исследование и модернизация радиочастотного искрового ионного источника, в схему серийного источника введены дополнительные элементы, обеспечивающие возможность управлять энергией и полярностью разрядов и осуществить компрессию (фокусировку) ионного пучка;

• установлено влияние физико-химических свойств анализируемых материалов (температуры плавления и давления паров) на уровень фонового сигнала по газообразующим примесям и предложен экспериментальный критерий оценки требуемой степени откачки камеры искрового ионного источника при определении газообразующих примесей;

• предложены новые методы масс-спектрометрического анализа растворов и концентратов микропримесей, основанные на принципе жидко-металлических ионных источников; возбуждении тлеющего разряда в парах замороженного раствора; выпаривании на подготовленной поверхности кремниевой пластины с последующим анализом тонкого слоя, содержащего сухой остаток, методом искровой масс-спектрометрии. Изучен ионный состав фоновых масс-спектров и проведено сравнение аналитических характеристик предложенных методов анализа растворов.

Практическая значимость. На основании проведенной модернизации и оптимизации параметров ионных источников радиочастотного искрового и тлеющего разрядов удалось существенно улучшить основные аналитические характеристики (эффективность новообразования и регистрации, отношение сигнал/шум, пределы обнаружения примесей, воспроизводимость и правильность результатов) масс-спектро-метрических методов анализа. Разработаны методики прямого и комбинированного, включающего стадию предварительного концентрирования, масс-спектрометрического определения примесного состава материалов и реактивов электронной техники. Эти методики использованы при решении широкого круга материаловедческих задач:

• изучении процессов глубокой очистки основных материалов электронной техники (кремния, германия, кадмия, теллура, мышьяка, сурьмы, олова, индия, висмута) разными методами (дистилляция, направленная перекристаллизация, зонная плавка, электроперенос);

• отработке технологии получения монокристаллов (арсенида галлия, антимонида индия, теллурида кадмия, иодида ртути, теллуридов кадмия-ртути и др.), полупроводниковых структур (эпитаксиальные слои кремния, германия, соединения типа AmBv и AnBvl с заданными электрофизическими параметрами;

• выяснении влияния примесного состава на электрофизические параметры полупроводниковых структур и обоснование зависимости этого влияния от химического состояния и формы вхождения в матрицу легирующих и фоновых примесей;

• отработке эффективных способов очистки поверхности при подготовке подложек к эпитаксиальному выращиванию и в технологическом процессе получения больших интегральных схем;

• характеризации примесного состава вспомогательных реактивов для электронной техники (высокочистых воды, кислот и травителей).

Использование разработанных методик анализа в технологии электронного материаловедения и внедрение их в практику работы ряда НИИ и предприятий подтверждено актами об использовании и внедрении.

Автор защищает:

1. Результаты исследования состава и энергораспределения ионов образующихся в плазменных источниках различных типов.

2. Результаты исследования аналитических характеристик ионного источника радиочастотного тлеющего разряда для послойного и объемного масс-спектрометрического анализа металлов, полупроводников и изолирующих защитных покрытий.

3. Конструкцию и результаты исследования аналитических характеристик магнитного усиленного ионного источника радиочастотного тлеющего разряда для обзорного (объемного) анализа стекол и керамик (Патент WO 96/37905).

4. Элементы усовершенствования конструкции искрового ионного источника, обеспечивающие контроль и стабилизацию основных параметров искрового разряда и методические приемы, позволяющие реализовать анализ слоев и поверхности материалов электронной техники.

5. Способ оценки уровня фона остаточных газов при масс-спектро-метрическом определении газообразующих примесей (A.c. 1795321 SU).

6. Способы масс-спектрометрического анализа легкоплавких металлов и растворов хлористоводородной кислоты, основанные на ионизации жидких проб под действием радиочастотного напряжения (A.c. 1644685 SU).

7. Способ масс-спектрометрического анализа замороженных растворов, основанный на возбуждении радиочастотного тлеющего разряда в парах пробы (Патент 2009570 RU).

8. Метод анализа концентратов микропримесей, основанный на технике искрового масс-спектрометрического анализа тонких слоев, позволяющий реализовать определение элементов-примесей с пределами обнаружения до 10"" %.

9. Результаты использования разработанных методик анализа широкого круга материалов микро- и оптоэлектроники, совершенствования методов глубокой очистки веществ и получения композиционных материалов, полупроводниковых структур и защитных покрытий с заданными свойствами.