

# 溅射中性粒子质谱(SNMS)

罗兴华

(上海市测试技术研究所)

**〔摘要〕**溅射中性粒子质谱或称二次中性粒子质谱(SNMS)是一种新的表面分析技术。与二次离子质谱(SIMS)一样,其检测灵敏度高达ppm-ppb。由于中性粒子的溅射产额不受基体的影响,因而SNMS可简单并准确定量。直接轰击模式的SNMS作深度剖析可用能量很低的一次离子轰击源以避免级联混合效应,从而获得极高的深度分辨率。

二次离子质谱(SIMS)是应用广泛的表面分析技术。它具有极高的检测灵敏度,并可作深度剖析。但由于二次离子质谱检测的二次离子产额受基体效应的影响使定量困难<sup>〔1〕</sup>,解决定量问题一直是SIMS的主要的研究方向,但迄今未获满意结果。近年来H.Oechsner等另辟途径研究成可准确定量的溅射中性粒子质谱(Sputtered Neutrals Mass Spectroscopy)或称二次中性粒子质谱(Secondary Neutrals Mass Spectroscopy),简称SNMS的新技术<sup>〔2,3〕</sup>。

## 一、SNMS基本原理和仪器

固体受离子轰击时,表面的原子,分子被溅射脱离表面。这些溅射抛出物含有离子、电子以及电中性的原子,原子团和分子等粒子,二次离子质谱(SIMS)用质谱分析器检测表面溅出物中的二次离子。但二次离子的溅射产额受到样品表面不同化学环境的严重影响(基体效应),同一元素在不同基体内的二次离子产额以及不同元素在同一基体内的二次离子产额常会有几个数量级的变化。这使SIMS定量困难。实际上在用惰性气体离子轰击表面的溅射抛出物中二次离子仅为极小部分,而占主要的中性粒子却未被检测屏弃不用。溅射中性粒子质谱(SNMS)就是用质谱分析器检测分析表面溅射出的中性粒子。

质谱分析器只能检测电性的粒子,所以必须在质谱分析器进口前加装一个中性粒子离化装置,这是SNMS谱仪的关键部件,也是SNMS与SIMS谱仪的主要区别。中性粒子离化有电子碰撞离化<sup>〔4〕</sup>,脉冲激光离化<sup>〔5〕</sup>以及气体放电离化等<sup>〔6,7,8〕</sup>。在SNMS谱仪中采用电子碰撞将溅出的中性粒子离化成离子。必须注意SNMS和SIMS的质谱分析器检测的虽然都是离子,但有本质的区别。SIMS检测的是二次离子,它的电离是在溅射抛出表面前完成,而SNMS检测的是样品表面溅射抛出的中性粒子,它是在离化装置中被电离成为离子。这种在溅射后再电离的过程称为后电离。样品表面生成二次离子的离化产额受表面基体影响很大,而中性粒子是已经脱离表面的自由粒子,它的后电离不受表面基体的影响,因此SNMS不需要SIMS那样复杂的模型,易于定量计算<sup>〔9〕</sup>。

1986年1月6日收。

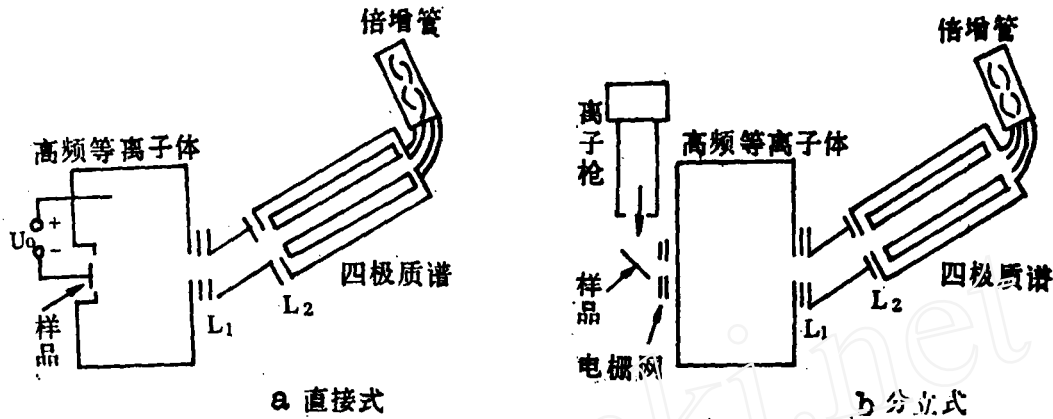


图1 SNMS 谱仪

图1是西德Leybold-Heraeus公司生产的SNMS谱仪的示意图<sup>[10]</sup>。在样品和四极质谱检测器之间的后电离装置是惰性气体放电的高频等离子体装置<sup>[11,12]</sup>。感应激发的高频等离子体发生在高频频率27兆赫的电子迴旋加速共振器中。共振的条件可由直流磁场调节。在充氩 $10^{-4}$ — $10^{-5}$ 毫巴条件下，等离子体中的电子密度随氩压升高而增大，电子的能量则随氩压升高而下降。在氩压 $5 \times 10^{-4}$ 毫巴，电子密度为 $1.5 \times 10^{10}$ 厘米 $^{-3}$ ，由电子碰撞可获得中性粒子 $\sim 10^{-2}$ 离化的最佳后电离效率。

等离子体装置中除有大量的电子外，尚有等量的 $\text{Ar}^+$ ，可以利用作为一次离子源，在图1a中样品和等离子体装置间的附加电位 $U_0$ ，使样品电压负于等离子体，在电场引力下 $\text{Ar}^+$ 直接轰击样品。这种SNMS称为“直接轰击”工作方式(DBM)<sup>[13]</sup>。在图1b中有一个外加的离子枪作为一次离子源，这种SNMS称为“分立轰击”工作方式(SBM)<sup>[14]</sup>。直接式的优点是可获得量大而且均匀的一次离子流，离子流密度可高达 $2 \times 10^{-3}$ 安/厘米 $^2$ ，在深度剖析时常用直接轰击方式SNMS。调节附加电位 $U_0$ 即改变一次离子能量可取得不同的剥蚀速率。由于等离子体直接引出的离子流密度高，所以只要数十伏的能量已有很快的剥蚀速度。低能离子流可避免级联混合，加以离子流均匀，因而可获得极佳的深度分辨率<sup>[3]</sup>。分立式的优点是可根据实验需要改变一次离子轰击的能量和束流，并不影响等离子体后电离的最佳工作状态，可获得最高的检测灵敏度。由于独立的离子枪可以聚焦成细束，能对不均匀样品作微区分析。分立轰击工作方式时调节附加电位 $U_0$ 使样品电位正于等离子体，因而等离子体中的 $\text{Ar}^+$ 受电场斥力不再向样品轰击，而电子则被电场引向样品，可起电子中和作用，适宜于分析绝缘样品。

为了避免样品溅出的二次离子对分析结果产生干扰，在分立式工作时样品与后电离室之间的电栅网可以阻止正二次离子进入后电离室，在直接式工作时正二次离子受附加电位 $U_0$ 的阻斥作用。负二次离子虽可进入后电离室，但被装在后电离室出口处的正离子加速透镜 $L_1$ 及偏转减速透镜 $L_2$ 阻止，不能进入四极质谱分析器。

## 二、定量计算<sup>[9]</sup>

在SNMS谱中检测到某一中性粒子物种X的信号 $I(x)$ ，有如下的关系式

$$I(x) = I_p Y_x \alpha_x \eta_x = I_p Y_x D_x \quad (1)$$

其中  $I_p$  为一次离子束强度,  $Y_x$  为物种 X 的溅射分产额,  $\alpha_x$  为中性粒子物种 X 的后电离效率(系数),  $\eta_x$  为谱仪对物种 X 的几何和传递因子。

谱仪在一定实验条件下,  $\eta_x$  是一个定值, 后电离效率  $\alpha_x$  由等离子体装置的工作参数所决定, 在一定实验条件下, 也是一个定值,  $\alpha_x \cdot \eta_x$  可以用仪器常数  $D_x$  代替,  $D_x$  表示物种 X 在此 SNMS 谱仪的某一实验条件下的检测灵敏度。为简化定量计算假定样品溅出的中性粒子物种均为原子, 则在溅射达到平衡的稳定条件后, 有下列关系式

$$Y_x = C_x Y_{\text{总}} \quad (x = 1 \cdots n) \quad (2)$$

$$Y_{\text{总}} = \sum_{x=1}^n Y_x \quad (3)$$

其中  $C_x$  是某一组分元素 X 在样品中的原子百分比浓度。

$Y_{\text{总}}$  是样品溅射出所有组分元素的原子溅射总产额,  $Y_{\text{总}}$  与溅射出的原子 X 的溅射分产额  $Y_x$  有 (3) 的关系。以二组分样品为例, 组分元素 A 和 B 在样品表面的相对原子百分比浓度  $C_A/C_B$  可由 (2) 代入 (1) 得下式:

$$C_A/C_B = I(A)D_B / I(B)D_A \quad (4)$$

$$\text{用归一化条件} \quad C_A + C_B = 1 \quad (5)$$

当 A, B 二元素在谱仪某一定条件下的相对仪器常数(相对灵敏度因子)  $D_A/D_B$  的值已知时, 由 SNMS 测得的信号强度比  $I(A)/I(B)$  即可从 (4), (5) 二式算出  $C_A$  和  $C_B$ 。对多组分样品的定量可以用类似的方法计算。相对灵敏度因子  $D_A/D_B$  可以用 AB 组成比已知的样品, 在相同实验条件下测得。已作的一系列实验结果表明, 各元素 SNMS 的信号强度不受基体影响。即某一元素在不同组成的状态下其仪器检测常数(灵敏度因子)  $D_x$  基本相同, 因此 SNMS 分析可用元素的普适灵敏度因子定量, 由实验测得大多数元素的灵敏度因子都十分接近, 这表示 SNMS 对各元素都有同一数量级的检测灵敏度。惰性气体离子轰击固体样品溅出的中性原子远多于二次离子, 一般为其  $10^3$  倍, 等离子体后电离装置对中性粒子的后电离效率为  $10^{-2}$ , 所以 SNMS 的检测极限灵敏度可与 SIMS 相同, 达到 ppm 级原子百分比浓度<sup>[9]</sup>。

### 三、定量分析举例

SNMS 分析 FeCr 合金, 所得各组成元素的含量与化学分析的比较见表 1

表 1 的数据表明, SNMS 定量分析与化学分析十分一致, FeCr 合金的 SNMS 谱见图 2。

SNMS 定量分析的检测极限也可根据 FeCr 合金的分析谱峰强度定出。FeCr 合金中含 Ni 约 9% (原子百分比浓度), 按  $^{62}\text{Ni}$  和  $^{58}\text{Ni}$  的同位素丰度比, 可知  $^{62}\text{Ni}$  这一物种的含量相当于 34 ppm, FeCr 合金的 SNMS 谱中测得的  $^{62}\text{Ni}$  峰强度计数率为  $2 \times 10^4$  次/秒, 其本底为  $10^2$  次/秒, 因此可认为 SNMS 定量 1 ppm 是非常可靠的检测极限。

在 FeCr 合金的 SNMS 谱中除了组成元素的单原子峰外, 尚测得一些双原子的分子峰。这与定量计算中认为溅射出的中性粒子全部是原子的简化计算有矛盾。但一般情况下分子的 SNMS 峰比原子的 SNMS 峰要弱得多, 可以在定量计算中忽略不计。表 1 的数据表明, 这种忽略的误差不大, 不致影响分析的准确性。只有在对氧化物或表面氧化的样品作分析时, 溅射出的中性粒子中, 除原子外, 还有不少的氧化物分子。不过与 SIMS 相比, 上述样品溅射出的二次离子中金属氧化物二次离子 ( $\text{MeO}^+$ ) 远比金属二次离子 ( $\text{Me}^+$ ) 来得多, 而溅射出的中

表 1. FeCr合金分析比较 (原子百分比浓度)

元 素	SNMS 分析	化 学 分 析
C	0.156	0.156
Si	0.76	0.765
Mn	1.37	1.54
P	0.051	0.043
S	0.0069	0.0086
Cr	18.2	18.9
Ni	8.73	8.91
Mo	0.13	0.16
Cu	0.128	0.104
Co	0.35	0.31
Ti	0.036	0.035
V	0.13	0.12
Fe	69.9	69.0
As	0.03	

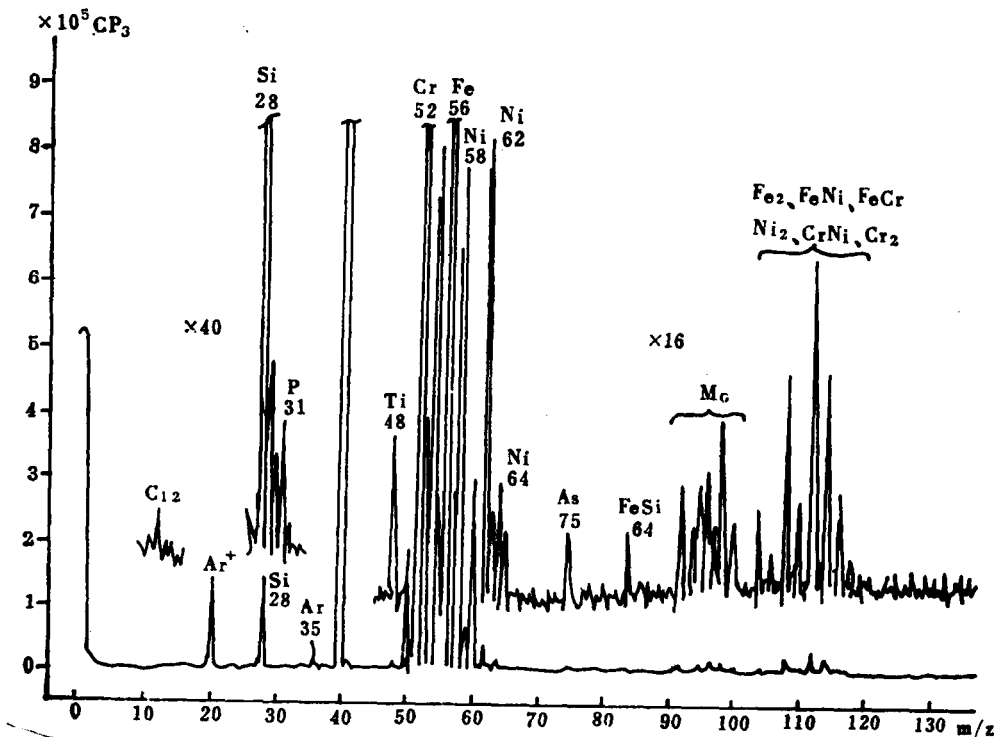


图2 FeCr合金SNMS谱

性粒子中金属氧化物分子 ( $\text{MeO}^0$ ) 则远比金属原子 ( $\text{Me}^0$ ) 少。因此按上述简化定量计算仍不会有很大误差<sup>[13]</sup>。只有在 Ta, W, Nb 等高原子序金属的氧化物样品 SNMS 谱中,  $I_{(\text{MeO}^0)}$  与  $I_{(\text{Me}^0)}$  相当, 此时不能用上述定量计算方法。解决的办法是用溅射金属氧化物分子 ( $\text{MeO}_0$ ) 生成模型, 据 SNMS 的  $I_{(\text{MeO}^0)}$  峰强度与样品表面氧含量有定量的相互关系, 测量样品表面的氧浓度作为 SNMS 定量分析氧化物样品的内部校准方法<sup>[14]</sup>。

#### 四、深度剖析

SNMS 作定量深度剖析用“直接轰击”工作方式<sup>[3]</sup>, 由等离子体后电离装置引出的一次离子流强度大, 即使以低至几十电子伏的能量轰击样品仍有相当高的剥离速率, 低能离子轰击可避免发生近表面层原子的级联混合, 由于一次离子束密度的横向不均匀度小于 2%, 溅射坑底平坦, 因而 SNMS 深度剖析几乎不存在离子轰击引起的干扰, 可获得极佳的深度分辨率。这种用几十电子伏能量轰击的深度分辨率小到只有一至二个原子距离是溅射过程统计本性所规定的自然极限。对 3360 埃  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$  样品以 202 电子伏  $\text{Ar}^+$  “直接轰击”方式垂直入射作 SNMS 深度剖析, 仅 200 秒已达  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  与 Ta 的界面层。取  $\text{TaO}^0$  (或  $\text{Ta}^0$ ) 深度分布界面过渡区曲线的强度 10% 到 90% 的间距, 测得界面宽仅 33 埃。对半导体渗杂 Si 中注 As 这类非阶跃式的深度剖析, 以 100 电子伏能量  $\text{Ar}^+$  直接轰击方式可获得二原子距的深度分辨率<sup>[3]</sup>。

#### 五、结 语

溅射中性粒子质谱或称二次中性粒子质谱 (SNMS) 是与二次离子质谱 (SIMS) 相类似, 但电离机理不同的表面微量分析技术。SNMS 有下述特点: (1) SNMS 由于溅射与电离过程分开, 其信号强度不受基体效应影响, 可准确定量 (包括氧化物样品)。(2) SNMS 对各元素有相近的检测灵敏度, 其检测极限可优于 ppm 级原子百分比浓度。(3) 直接式 SNMS 可用离子流密度均匀量大的低能离子轰击样品, 获得干扰最小的最佳深度分辨率。分立式 SNMS 由小束径离子, 经最佳后电离得到最高检测灵敏度, 并适宜于分析绝缘样品, 西德 Leybold-Heraeus 公司生产 IN3 型 SNMS-SIMS 联合谱仪, 其 SNMS 部分可作定量的表面分析、本体痕量分析, 绝缘体分析和定量深度分析, 应用于分析合金、半导体、薄膜及陶瓷等样品。SNMS 与 SIMS 互补应用将广泛地应用于表面科学研究及工业技术领域。

本文承蒙复旦大学华中一教授大力帮助和指正, A. Benninghoven 教授来沪时着重介绍了 SNMS 的发展趋势, 还和 H. Oechsner 教授作了有益的讨论, 作者在此一并表示感谢。

#### 参 考 文 献

1. A. Benninghoven and A. Miiller, Phys Lett, 40A 169 (1972)
2. H. Oechsner, Proc. of the 1X International Vacuum Congress-V. International Conference on Solid Surfaces, Madrid (1983)
3. H. Oechsner, Proc. of the 1V International Conference on Secondary Mass Spectrometry, Osaka (1983)
4. A. Benninghoven, Ann. Physik 15, 113 (1965)
5. N. Winograd, J.P. Baxter and F. M. Kimock, Chem. Phys. Lett, 88, 581 (1982)

6. J. W. Coburn, E. Taglauer and E. Kay, *J. Appl. Phys.* 45, 1779 (1974)
7. T. Ishitai, N. Sakudo, H. Tamusa and J. Kanomata, *Phys. Lett.* 67A, 375 (1978)
8. H. Oechsner, H. Schoof and E. Stumpe, *Surf. Sci.* 76, 343 (1978)
9. K. H. Müller and H. Oechsner, *Mikrochimica Acta, Suppl.* 10, 51 (1983)
10. LEYBOLD—HERAEUS GMBH. Sputtered Neutrals Mass Spectrometry (SNMS)
11. H. Oechsner, *Plasma Phys* 16 835 (1974)
12. H. Oechsner and E. Stumpe, *Appl. Phys.* 14, 43 (1977)
13. H. Oechsner, W. Riihe and E. Stumpe, *Surf. Sci.* 85 289 (1979)
14. H. Oechsner and A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* 10, 343 (1982)

## Sputtered Neutral Mass Spectroscopy (SNMS)

Luo Xinhua

(Shanghai Institute of Testing Technology)

Received 6, Jan. 1986

### Abstract

Sputtered Neutral Mass Spectroscopy or Secondary Neutral Mass Spectroscopy (SNMS) is a new surface analytical technique. Similar to secondary ion mass spectroscopy (SIMS), the detect limit of SNMS can reach to ppm-ppb. The sputtering yields of neutrals are not influenced by different matrix, therefore, the quantification of SNMS is simple and correct. Depth profile of direct bombardment mode SNMS may use low energy primary ion as bombarding source to avoid cascade effect and obtain highest depth resolution.