

二次离子质谱法中的一些 新装置和新仪器

游 俊 富

(上海市测试技术研究所)

〔摘要〕 本文简要介绍近年来国外二次离子质谱法中出现的一些新装置和新仪器的原理、性能及其应用的可能性。

二次离子质谱法(SIMS)在微区、微量、表面及深度分析方面正在发展成为一种十分有用的工具并广泛应用于材料分析的各个领域。为进一步改善仪器性能,提高分析精度,扩大应用范围,人们一方面对现有仪器进行了大量的改进,另一方面又在不断地研制新的仪器。本文简要介绍近年来国外对SIMS仪器的一些改进和研制工作。

一、现有仪器的改进

1. 溅射速率的在线测量

装置 在进行深度分析的同时就地精确测量被一次离子溅射而形成的凹坑深度是一个迫切需要解决的问题。为此, J. Kempf 等人设计了一种装置⁽¹⁾

(图1)。从激光器发射出来的一束偏振光经一个半透膜分解成两束光,分别照射在未经溅射的样品表面和正被溅射的凹坑底部,然后反射到光电检测器中,由于两束光所照射的表面存在高度差,因而产生光程差。根据这两束光的光程差 ϕ 与溅射坑深 δ 之间的关系,即可计算坑深:

$$\phi = 4\pi\delta/\lambda \quad (1)$$

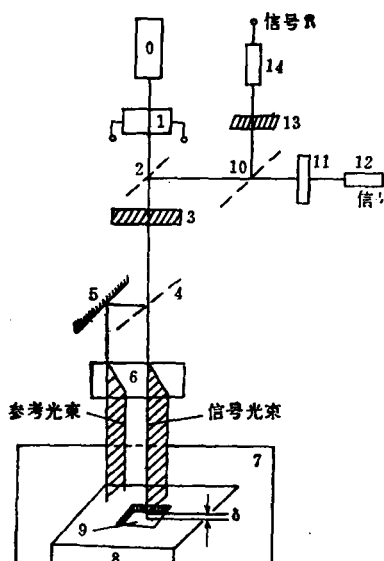


图1. 溅射坑深在线测量示意图

- 0—激光器 1—光调制器 2,4,10—一束分裂器 3—补偿板 5—反射镜 6—方解石晶体 7—真空室 8—被溅射样品 9—溅射坑 11, 13—偏振器 12, 14—光电检测器

1986年2月8日收

式(1)中, λ 为所用激光器的输出波长。这种装置的响应时间为 $1\mu\text{s}$, 深度分辨为 $10\text{\AA}$ 。其优点是可以精确地在线测量溅射坑深, 比常用的光学方法和机械方法更为适用和精确。

2. 总二次离子检测装置 为消除由于样品表面不平、表面沾污、仪器电源不稳等原因使二次离子流强波动而引起的分析误差, 日本日立公司在扇形电场与扇形磁场之间增设了一个类似火花源质谱仪中离子流监测器的总二次离子流监测器。它可随时监测总二次离子流的变化, 并可通过一个除法线路对每个待测元素的离子流进行归一化, 还可给出经过归一化的元素分布图象和深度分布曲线。采用这种装置可以减小或消除样品不平和晶格效应引起的误差, 使测量精度提高到 10% ^[2]。

3. 样品加热装置 为了对钢铁、有色金属等样品进行各种温度下的动态检测, 日本松本龙太郎等人^[2]在IMA-2型离子探针上增加了一个采用电子射线对样品加热的装置, 可将样品加热到 1000°C , 加热电流为 $200\mu\text{A}\sim 15\text{mA}$, 可对样品进行高温模拟分析。

4. 样品低温脆断装置 为减少断口与空气的接触, 避免断口被氧化或沾污, 松本龙太郎等^[2]在IMA-2型离子探针上增加了一个低温脆断装置, 可在15分钟内使样品冷却到 -1600°C , 将样品在真空状态下打断并在真空中立即进行分析。

5. 能使直接成像型离子探针的离子图象数字化的装置 M. Sapin 等人曾在直接成像型离子探针SMI-300的双筒显微镜部位安装了一个可对供仪器显象用的荧光屏瞄准的低能级摄像管, 用它既可提高显象灵敏度, 又可通过计算机存储器把图象亮度按人为划分的等级存储后以数字化的形式显示, 使图象观察方便直观。

6. 中和积累在绝缘样品表面电荷的装置 为了中和分析绝缘样品时在样品表面积累的正电荷, 日本田村一二三等人^[3]在IMA-2型离子探针样品台的上方加了一个半圆形的金属栅网屏蔽样品, 使样品附近形成一个无电场空间。当绝缘样品被一次离子束轰击产生电荷积累时, 样品表面被轰击区将成为这一范围内的电位最高处, 从而使样品表面发射出来的二次电子又反回到样品表面, 中和积累其上的正电荷, 使绝缘样品的分析成为可能。

7. 液态金属离子源的试制和使用 为缩小一次离子束斑直径, 改善仪器性能, 国外很多仪器厂商现已向用户提供铯离子源。采用此源后, 最大一次离子流密度可达 $33\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{sr}$, 最小束斑直径可达 $20\mu\text{m}$, 可使负电性元素及惰性气体元素的分析灵敏度提高100倍, 使金的灵敏度提高 10^6 倍(与 O_2^+ 作一次离子相比), 还能使仪器在较高的真空状态下工作(因它工作时蒸汽压低), 提高溅射产额(因 Cs^+ 比 O_2^+ 重四倍多), 减小干扰^[4]。

为了同样的目的, 不少人曾试制镱离子源^[5]和铟离子源^[6], 使用镱离子源可使一次束斑直径缩小到 $150\text{\AA}$ (此时 $I_p = 6 \times 10^{-11}\text{A}$), 在一次束斑直径为 $400\mu\text{m}$ 时, I_p 可达 $3.4 \times 10^{-10}\text{A}$ 。使用铟离子源时最小束斑直径可达 $100\text{\AA}$, 密度为 $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{sr}$ 。在束斑直径为

表1 最佳聚焦离子枪的特征参数比较

离子源种类	亮度 $\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{sr}$	离子流强度($\Phi_p = 1000\text{\AA}$)	离子流强度($\Phi_p = 100\text{\AA}$)
双等离子源	2×10^2	$4 \times 10^{-14}\text{A}$	$2 \times 10^{-18}\text{A}$
铯离子源	1×10^3	$1 \times 10^{-11}\text{A}$	$1 \times 10^{-14}\text{A}$
液态金属镱源	1×10^6	$1 \times 10^{-10}\text{A}$	$1 \times 10^{-15}\text{A}$

5 μ m时, $I_p = 10$ nA。液态金属离子源的优点是可以提高仪器的灵敏度和扫描成像离子图象的空间分辨率。表1列出了几种离子源的参数^[7], 从中可见液态金属离子源的亮度比通常的双等离子源高几个数量级。

8. 其它改进 除上述部件的改进外, 其它还有提高仪器灵敏度的氧漏装置, 减少样品室残余气体对C、N、O、H……等元素检测的样品冷阱装置, 消除电荷积累的电子喷射枪^[3]以及在法国CAMECA IMS-3F上已采用的沟道板离子图象显示装置等, 它们的使用已比较普遍。

二、SIMS新仪器的研制

1. 可进行离子注入的SIMS仪器 离子注入是现代半导体集成电路工艺中一项不可缺少的掺杂技术, 在半导体工业中广泛应用。为及时了解离子注入的结果并对样品进行SIMS分析, H. Bolouri等人^[9]设计了一种既可进行SIMS分析又可进行离子注入的仪器(图2)。在离子注入机中心轴上安装的反射镜 P_1 , P_2 可把被一次离子溅射出来的二次离子 Is^+ 偏转到一个四极质谱计中(但对一次离子几乎不起作用)。在作离子注入时, 因待注入离子的能量很高, P_1 , P_2 对其更无作用。图中透镜L为Winzel透镜, 可对 is^+ 初步过滤从而起到选择能带的作用。这种仪器的优点是一机两用。文献^[10]也报道了类似的装置。

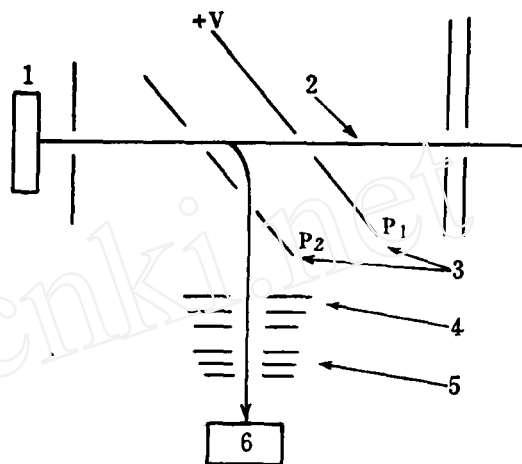


图2 可作离子注入的SIMS仪器原理示意图
1-靶 2-一次离子束 3-反射镜 电场极板 4-L透镜 5-能量分析栅网 6-四极质量分析器

2. 双通道SIMS仪器 为提高SIMS定量分析的精度, V. T. Cherepin等人设计了一台双通道SIMS仪器^[11](图3)。可以同时

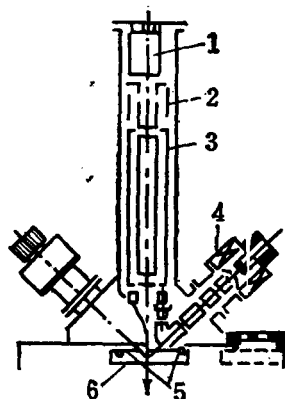


图3 双通道SIMS仪器的原理示意图
1-二次电子倍增器 2-筒镜分析器 3-质量分析器 4-离子枪 5-样品 6-样品座

工作并可相互交换的两个相同的离子源分别在同一时刻轰击标样和试样, 溅射出来的二次离子被一个外电极为管状电极(与地电位相接)而内电极为园柱的双通道单极质谱计所分离。园柱电极的直径 R 与园柱表面到方形管顶角的距离 r_0 之间的关系为 $R = 1.111r_0$, 浸透透镜的第一电极与被分析的样品相连接, 因此可以防止在分析绝缘样品时的电荷积累。仪器的质量范围为1~250, 质量分辨率500, 灵敏度可达 10^{-5} at%。由于可同时轰击和分析标样和试样, 因此分析过程中因仪器参数变化而引起的误差可以部分地得到补偿, 改善定量分析精度。

3. 采用加速器的SIMS仪器 为了探索提高SIMS灵敏度, 改善SIMS性能的途径, I. C. Kofsky等人^[12]曾讨论过采用串联加速器或迴旋加速器进行

SIMS分析的可能性(图4)。被 I_p 轰击后溅射出来的二次负离子经加速到几KeV的能量后进入

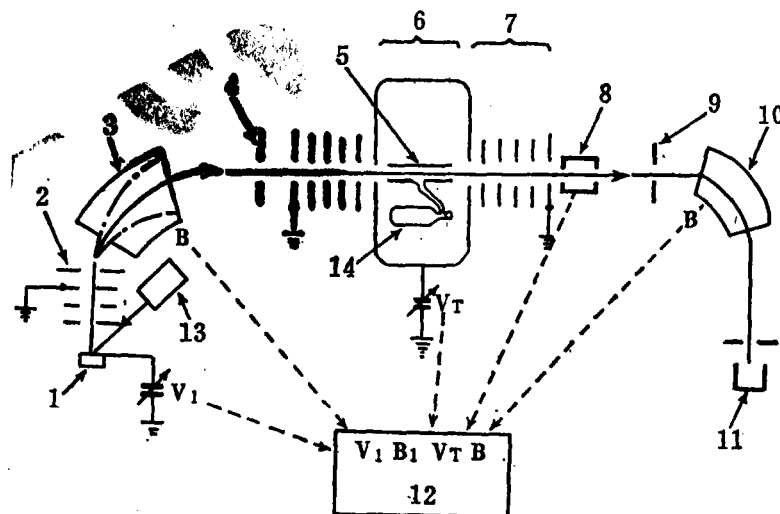


图4 采用串联加速器的SIMS仪器原理示意图

1-样品; 2-狭缝; 3-磁分析器(1^{*}); 4-定位光栅(1^{*});
5-电荷交换通道; 6-分离器; 7-电荷倍增器; 8-静电偏转板;
9-定位光栅(2^{*}); 10-磁分析器(2^{*}); 11-最终检测器或法拉第筒;
12-信息控制处理器; 13-微束离子源;
14-氮气。

一个低质量分辨率高传输效率的磁分析器, 经定位光栅1^{*}选择所需要的质荷比和所需能量范围, 接着这些负离子被加速到几MeV并在通过一个金属箔或电荷交换通道时因其上的电子被夺去而变成正离子, 然后被再一次加速到几MeV, 通过定位光栅2^{*}和磁分析器2^{*}, 最后进入检测器。由于离子经两个定位光栅选择和两次质荷分离, 多原子离子和散射离子的干扰可以大大减小。由于加速器能量高, 仪器的传输效率较高(例如对样品上的碳而言, 接收到的离子与溅射出来的碳原子相比可达0.03), 故灵敏度较高, 应用范围较广。与此同时K. H. Purser等人^[13]也曾用2 MeV的直流加速器进行SIMS分析。这种仪器的空间分辨率可达1 μm , 从样品到检测器的传输效率可达10%。由于分子离子易被打碎, 因而无分子离子的干扰, 仪器灵敏度较高。

4. 可分析气体的离子探针 J. Kiko等人试制了一种可分析固体中的气体的专用SIMS仪器。它利用被一次离子轰击后溅射出来的气体再被电子束轰击加热离化, 最后用四极质谱计分离检测。他们曾用此仪器分析月球岩石中的稀有气体和人工注入到固体中的气体分布。由于离子产额低, 灵敏度比一般的SIMS低一些。

5. 二次中性粒子质谱(SNMS)仪器 为了克服一般SIMS普遍存在的各种元素二次离子产额随样品化学环境和基体元素种类不同而相差 $10^3 \sim 10^4$ 倍给定量SIMS分析带来的困难, 简化定量分析的计算公式, 人们已试制了一些能把被一次离子轰击出来的二次中性粒子再次电离成离子并与一开始轰击就产生的二次离子一起进行检测的仪器——二次中性粒子质谱仪器。其特点是基体效应小, 定量分析简单, 检测灵敏度高。能对二次中性粒子再次离化的方法有多种, 按再次电离的方式可分为直接方式(用一高频等离子体轰击样品和电离被轰击出来的中性粒子)和分步再次电离方式(轰击样品用一次离子束, 而电离中性粒子用另外的物质如电子束、微波辐射、高频等离子体……)。

(1) **直接再次电离的SNMS仪器** Coburn和Key^[14]试制了一种装置,成功地利用在 10^{-1} 托的稀有气体下在 $f=13.56\text{MHz}$,电压200V时形成的辉光放电产生的等离子体轰击样品,并把溅射出来的二次中性粒子通过与亚稳稀有气体原子(通过彭宁过程)进行能量交换而电离成离子,再用质谱计进行分析。这种方式的优点是各种元素的离化效率差别小,便于定量。缺点是样品易被样品室的气体沾污。克服的方法是对样品加屏蔽。此外,Honig等人^[14]也做过类似的工作。

(2) **分步再次离化的SNMS仪器** 日本烟野东一等人^[15]采用一横向电子束对二次中性粒子进行再次电离(图5)。从灯丝发射出来的电子束经加速到一定能量后,在与 Is^+ 垂直的方向上与从样品表面溅射出来的中性粒子碰撞电离,离子进入四极质谱计分离检测。结果表明这种方法可使某些离化效率低的元素的离化效率提高近一个数量级。其工作条件为: $I_p=5\text{ nA}$, $E_p=5\text{ KeV}$, 电子枪电流密度 2 mA/cm^2 , 电子束加速电压40eV。

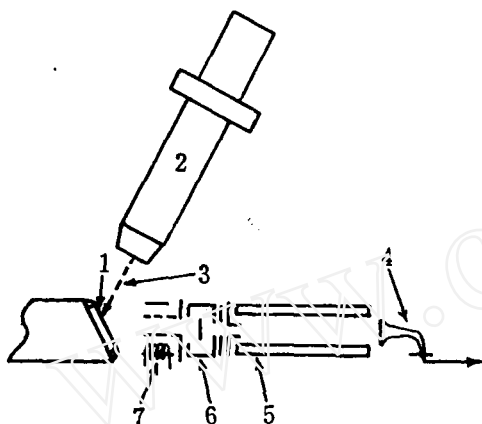


图5 用电子枪再次电离的SNMS仪器原理示意图
1-样品; 2-离子枪; 3-离子束; 4-检测器;
5-四极质量分析器; 6-能量分析器; 7-离子源。

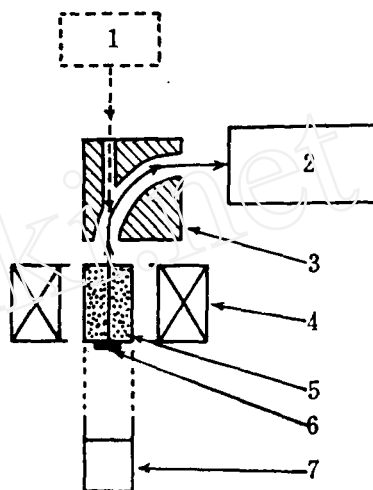


图6 用微波电离的SNMS仪器示意图
1-离子源; 2-质谱计; 3-扇形静电场; 4-线圈; 5-等离子体; 6-样品; 7-磁控管。

T. Ishitani等人^[16]采用微波等离子体对二次中性粒子电离(图6)。处于磁场 B 中的磁控管产生频率 2.45GHz 的微波辐射束通过一同轴形或矩形波导管(管壁上施加可变范围为 $+1\text{KV}$ 的直流电压)与被一次离子束溅射出的中性粒子作用并使之离化成离子,再经一小孔和扇形静电场偏转到质谱计中进行分析。在气压为 10^{-2}Pa 时产生的等离子体的电子密度为 $n_e=1\sim 4\times 10^{11}/\text{cm}^3$, 电子温度 $T=1\sim 2\times 10^5\text{K}$, 离化效率 1% 左右。用此方法对 GaAs 和 Au-Ag 合金进行分析的结果表明各元素的离化效率相差不大。缺点是有来自等离子体管壁和来自系统中的残余气体的干扰峰出现,使仪器的信噪比和灵敏度受到影响。

H. Oechsner等人^[17]设计了一种可以进行SIMS, SNMS和Auger能谱分析的综合性仪器(图7)。被离子枪轰击后从样品上发射出来的Auger电子可用筒镜分析器作Auger电子能谱分析;被一次离子溅射出的中性粒子在通过电子回旋共振产生的低气压高频率等体中所包含的Maxwellian电子云时被电离成正离子,由四极质谱计分析;在作SIMS分析时只要把高频等离子体移开即可。实验结果表明,对于 Ce , Ga , Ta 而言,SNMS的再次离化效率可达 10% , 中性粒子的离化效率不随元素种类而异,但是SIMS的离化效率随基体的不同其变化范

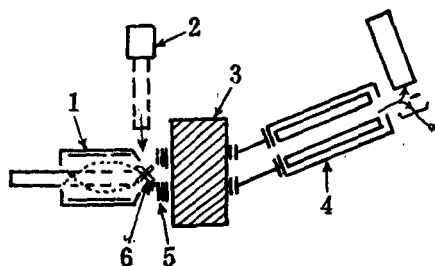


图7 带有俄歇电子能谱 (AES) 的SNMS装置原理示意图

1-AES系统; 2-离子枪; 3-高频等离子体; 4-四极质谱计; 5-电子光阑; 6-样品。

围为一个数量级。

6. 能工作在脉冲状态的SIMS仪器 为了既能对样品进行SIMS分析而又不必采用低电流密度长时间轰击, K.D.Klöppel等人^[18]曾使用一种能够工作在脉冲状态的SIMS仪器。这种仪器用磁场作用下引起的离子放电的离子源以密度为几A/cm²的高密度一次离子脉冲轰击样品, 用四极质谱计分离, 用配有快速前置放大器的电子倍增器接收信号。由于轰击时间短, 因而溅射速度仍然很慢, 而且不会过早破坏表面化学结构, 因此可作静态SIMS分析。

图8是用此仪器测出的铜表面的Cu⁺离子流强度随表面在氧气中曝露时间的长短而变化的曲线图, 从中可以看出, 用这种方法可以测定随着表面氧化层的形成而引起的Cu⁺强度变化的情况。

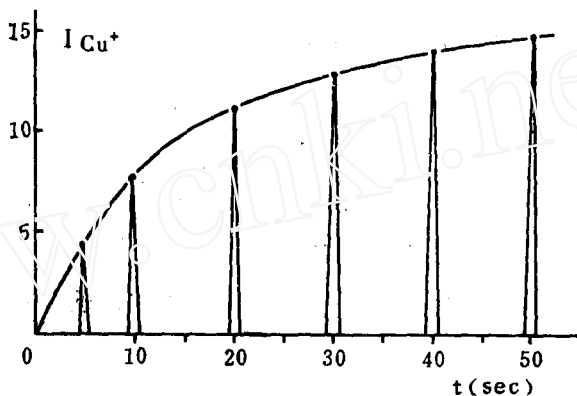


图8 用脉冲高密度 I_p 法做的铜离子流强度与铜样品表面在氧中曝露时间关系曲线

7. 激光激发的离子探针 为了解决SIMS分析中的电荷积累问题, 探索新的离化方式, B.K.Furman等人^[19]把CAMECA IMS-3f改装成一台用激光激发的直接成像型离子探针 (图9)。图中的激光器为密度10⁷W/cm²、重复频率10Hz的YAG激光器或在连续状态下工作的氦离子激光器。聚焦后的激光束以45°角通过一个窗口入射到样品表面与该仪器原有的一次离子束共同对样品激发, 二次离子用仪器原来的系统分析检测。实验结果表明此装置在消除电荷积累, 消除表面沾污, 减少仪器的本底噪声, 提高分析准确度, 扩大仪器动态分析范围具有很大的作用, 可用于研究地质样品、生物样品和样品的相互作用。

8. 具有两个离子源和磁场过滤器的离子探针 为提高分析灵敏度, 扩大仪器使用范围, 纯化一次离子, J.J.Le Goux^[20]详细介绍了IMS-3f上所安装的可以分别对两个离子源进行一次离子过滤的磁分析器以及此仪器所用的双等离子源和铯离子源。此仪器已商品化, 国内已有样机。

除上述这些新形式的SIMS仪器外, 还有一些与其它仪器如电子探针、Auger电子能谱、紫外光电子能谱 (UPS)、X光电子能谱 (XPS)、离子散射能谱 (ISS)、低能电子衍射 (LEED) 等联用的多功能、双功能和三功能仪器。

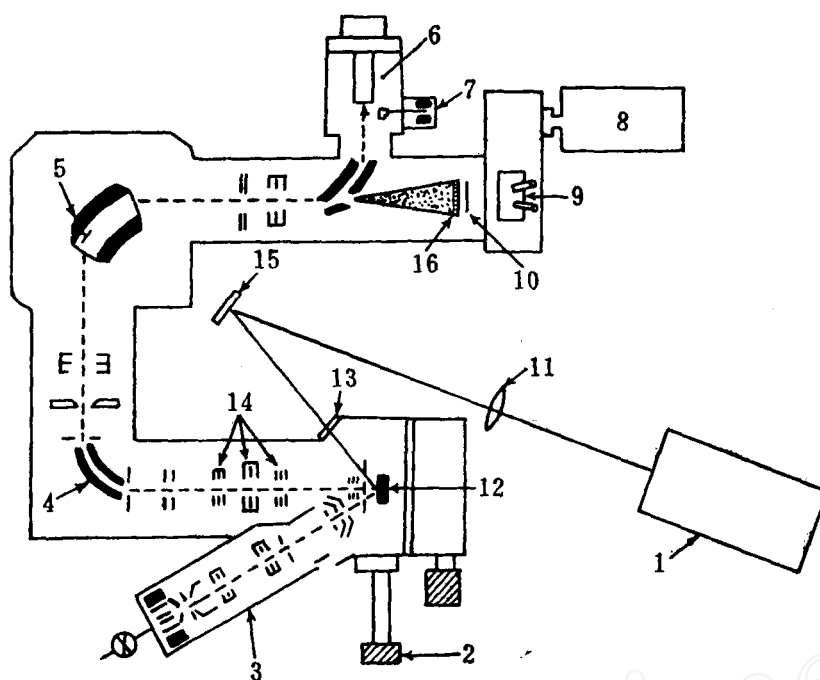


图9 激光激发的离子探针原理示意图

1—激光器；2—样品引入锁气室；3——次离子源；4—静电分析器；5—磁分析器；6—电子倍增器；7—法拉第筒；8—照相机；9—显微镜；10—荧光屏；11—透镜；12—样品；13—窗口；14—离子传递光学系统；15—反射镜；16—微通道板

综上所述，尽管SIMS分析还存在不少问题，但其发展是迅速的，而且将不断完善，获得更加广泛的应用。

参 考 文 献

1. J. Kempf, Surf. Interface. Anal., 4, 3, 116 (1982)
2. 松本龙太郎, J. Vac. Soc. Japan, 17, 11, 358 (1974)
3. 田村一二三, “二次离子质谱分析技术”, (1979)
4. B.L.Bentz, Proc. of 3rd Inter. Conf. on SIMS, Ed. A. Bennighoven et al., P30 (1981)
5. G.R.Ringo, Nucl. Instru. Method, 49, 2-3, 735 (1978)
6. M.J.Higatsberg, (同4), P38
7. F.G.Rudenauer, (同4), P2
8. 上海市测试技术研究所离子探针组, 质谱学杂志1, (1), 61 (1980)
9. H.Bolouri, Vacuum, 32, 5, 293 (1982)
10. Magee C.W., Bull Am. Phys. Soc., 27, 8, 878 (1982)
11. V.T.Cherepin, (同4), P49
12. I.C.Kofsky, Proc. of 2nd Inter. Conf. on SIMS, Ed A. Bennighoven et al., P234 (1979)
13. K.H.Putser, (同12), P263
14. Advance in Mass Spect., Vol.6, 337 (译文见“分析仪器”, No.2, P55, 1977)
15. 烟野东一人, (日本)真空, 24, 4, 234 (1981)
16. T.Ishitan, (同12), P209
17. H. Oechaner et al., (同13), P269
18. K.D.Kloppel, (同12), P212

19. B.K.Furman, (同4), P88

20. J.J.Le Caux, (同4), P52

Some New Devices and Instruments of Secondary Ion Mass Spectrometry

You Junfu

(Shanghai Institute of Testing Technology)

Received 8, Feb.1986

Abstract

A lot of improvements and developments of secondary ion mass spectrometry (SIMS) have been done in order to expand its applications to more fields. In the present paper, the principle, characteristic and the possible application of some abroad new SIMS devices and SIMS instruments developed in recent years are introduced briefly.

www.cnki.net