

CAMECA IMS-4F 离子探针的灵敏度分析

刘 容 韩象明

(机械电子工业部第 46 研究所, 天津)

王 理

(中国科学院北京科学仪器研制中心)

[摘要]本文叙述在 CAMECA IMS-4F 离子探针上利用各种方法进行灵敏度测试的实验结果, 并与各国离子探针的灵敏度进行对比, 从而进一步证实了在国产 LT-1A 离子探针上的实验数据和分析结果是正确的^[8,12]。

关键词:离子探针, 灵敏度

一、前 言

目前, 国内外对质谱仪器技术指标的定义和检测方法很不统一, 仅二次离子质谱仪的灵敏度就有十余种不同的检测数据, 对此如何选定最理想的仪器是用户甚为关注的问题, 而且, 即使采用相同的标准样品和检测方法, 由于所用仪器和分析条件的差别, 也会得出完全不同的结果。因此, 全面分析和比较各种仪器作出的灵敏度数据是有不少裨益的。

4F 离子探针样本给出的与灵敏度有关数据是: 对硅中硼的检测能力为 10^{13} at/cm³ (0.2ppb); 其动态范围为 10^{-19} ~ 10^{-9} A (即十个数量级); 在硅中注入硼的分析中, 最低可达 $6 \sim 8 \times 10^{13}$ at/cm³ 的检测水平。

以上数据之间有何关系, 其可靠性如何, 它们是否意味着 4F 仪器的灵敏度是当今最高水平, 这些就是本文拟进一步考证的几个问题。

二、4F 离子探针的一些灵敏度实测数据分析

离子探针灵敏度的测量有四种方法: 硅中硼标样法、注入样品深度分析法、二次离子计数法和纯硅样品信噪比法。我们曾比较过几种方法的优缺点和存在问题^[1]。本工作对 4F 离子探针本身分别用这四种方法检测灵敏度, 并探讨了几种方法间的依存关系, 以便在用不同离子探针和用不同的方法标定检测灵敏度指标时有所借鉴。

1991 年 7 月 5 日收

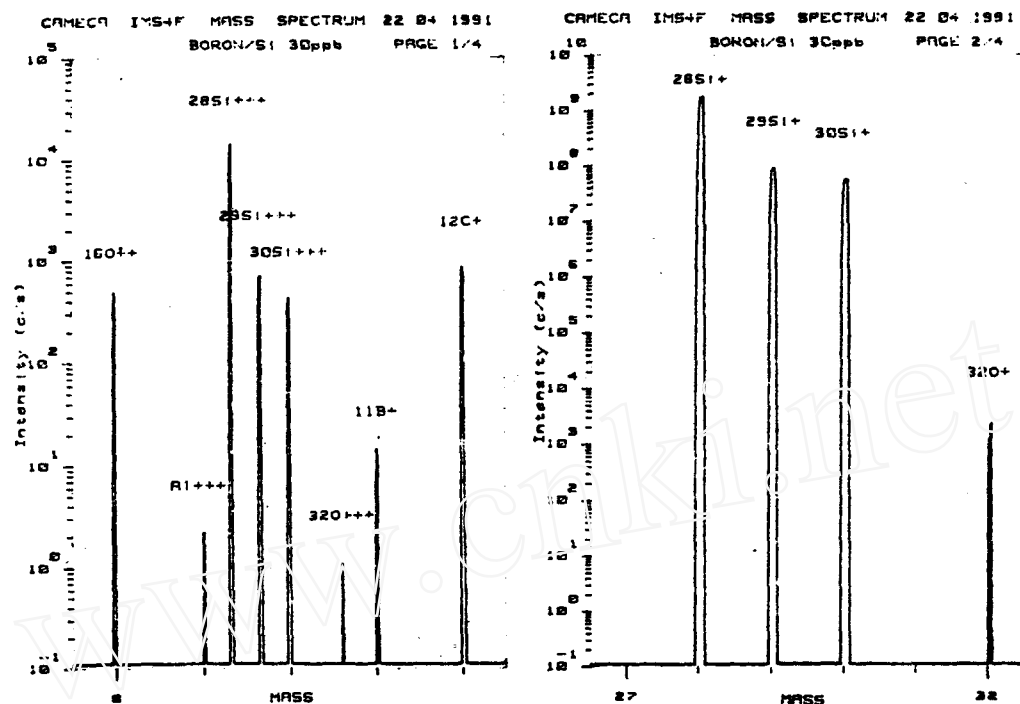


图1 4F离子探针分析硅中硼的质谱图

图1为采用硅中硼标样法检测得到的4F离子探针的灵敏度质谱图。样品为30ppb的硅中硼标样,一次离子 O_2^+ ,加速电压17.5KeV,流强 $2\mu A$,束斑约 $60\mu m$,样品室真空度 2×10^{-7} 帕。

由图1可见,不但 $^{11}B^+$ 离子明显可检,而且信噪比 $^{29}Si^+/ \Delta N$ 有3~4个数量级, $^{28}Si/ \Delta N$ 在 10^{10} 以上,尤其是氧分子的三电荷离子 $^{16}O_2^+$ 也明显可见,这在以前用其它离子探针检测时从未出现过。

图2为采用注入样品深度分析法检测得到的4F离子探针的深度分布图。样品为能量40KeV、剂量 $5 \times 10^{15} \text{at/cm}^2$ 的 $^{11}B^+$ 离子注入单晶硅得到的深度标准样品,最小可检浓度达 $8 \times 10^{13} \text{at/cm}^3$,相当于1.6ppb的检测灵敏度。

此外,我们还采用 $1 \times 10^{-9} A$ 的一次 O_2^+ 离子,加速电压17.5KV,测试了美国纯铁的 $^{56}Fe^+$ 计数值为 2.35×10^9 计数/秒。

这样4F离子探针的四种可表示灵敏度的数据已全部测出,下面分别加以分析。

1. 根据图1中 $^{11}B^+$ 的信号强度可直接计算仪器的检测灵敏度

$$D_L = \frac{2\Delta N}{S} \times C_s = \frac{2 \times 0.1}{14.3} \times 30 = 0.4 \text{ppb}$$

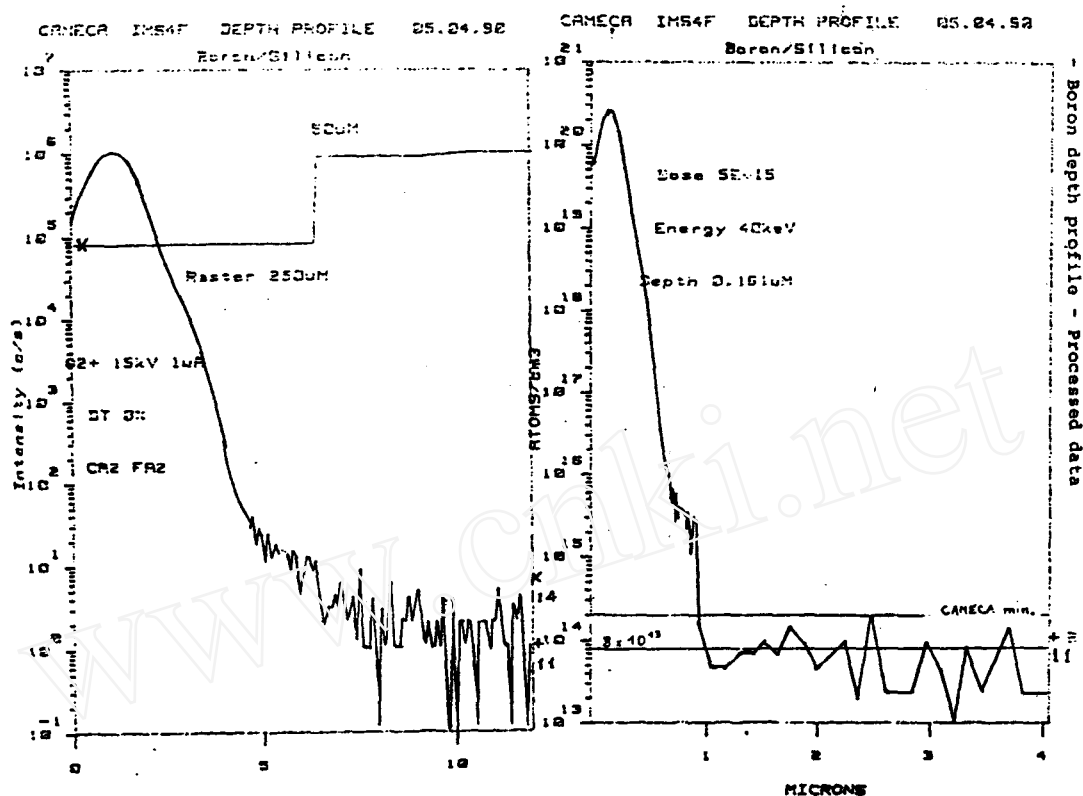


图2 4F离子探针所作硅中硼深度分布图

图1是用 $2\mu\text{A}$ 的一次离子流得出的,而4F的一次离子束强度最大可达 $6\mu\text{A}$,因此仪器达到0.2ppb的检测极限是足够的。

2. 4F离子探针的深度分析(图2)达到了 $8 \times 10^{13} \text{at/cm}^3$ 的硅中硼最低可检浓度,虽比0.2ppb大八倍,但图2的分析条件是用 $1\mu\text{A}$ 的一次束流,如用 $2\mu\text{A}$,则灵敏度可到0.8ppb。此外,在深度分析中为了得到一个平底坑,一次束是在扫描情况下作的,比定点轰击的灵敏度略低一些,因此从深度曲线看,灵敏度也能达到0.4ppb。

3. 4F仪器采用17.5KV和 $1 \times 10^{-9} \text{A}$ 的一次 O_2^+ 离子束轰击纯铁样品,得到了 $^{56}\text{Fe}^+$ 的计数为 2.35×10^9 计数/秒,而美国ARL实验室生产的IMMA离子探针采用20KV的一次 O_2^+ 离子束、束流 $1 \times 10^{-9} \text{A}$ 轰击不锈钢样品,测得 $^{56}\text{Fe}^+$ 的计数为 2.5×10^9 计数/秒^[2]。文献^[4]介绍了这种仪器检测硅中硼的灵敏度为37.5ppb。经过比较大致可知4F离子探针的 $^{56}\text{Fe}^+$ 计数值 2.35×10^9 相当于0.1ppb的硅中硼检测灵敏度。

4. 根据图1,4F离子探针的纯硅样品的信噪比 $^{29}\text{Si}/\Delta N$ 为 1.77×10^6 。按文献^[3]中的数据10ppb的硅中硼检测灵敏度,比值为 4×10^6 ,因而4F的这个比值应达到了0.23ppb的硅中硼检测灵敏度。

以上分析表明,四种方法所得4F仪器的灵敏度是很一致的,为0.2~0.3ppb,充分证实文献^[3,12]中的实验、分析是正确的,而文献^[5,6]的结论是不对的。

三、不同离子探针检测灵敏度的比较

如前所述,由于检测方法、所用仪器及分析条件的不同,或者即使方法相同而仪器不同,尤其二次离子计数法对所测样品又无严格限制(如有的测 $^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$,有的测 Mo^+ 、 Si^+ 等),因而所得的离子探针灵敏度数据完全不同,且难以比较。下将已收集到的几种不同型号的离子探针的测试条件和质谱图分别列出。

图 3^[6]为一高分辨离子探针的实验结果。其一次束采用 IMA-2 原系统,二次部分是一新设计的高分辨二级双聚焦质谱计。一次束为 8KeV 的 O^+ 离子,束流强度 $10\mu\text{A}$,真空度 1.33×10^{-4} 帕,轰击硅中硼样品(P 型 $20\Omega\text{cm}$),得到 B 信号和 Si 信号之比为 $\text{B}^+/\text{Si}^+=5\times 10^{-7}$,并由图 3 得出仪器灵敏度达到 10ppb 的结论^[6]。

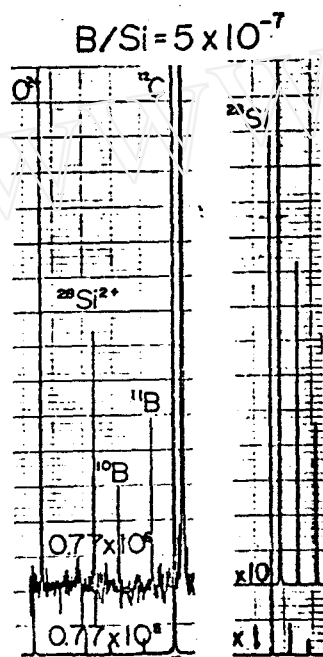


图 3 最佳检测灵敏度测试图

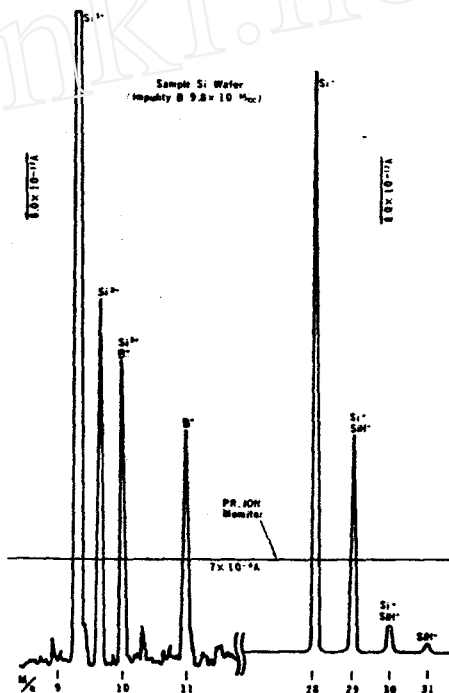


图 4 IMA-2 离子探针分析硅中硼质谱图

图 4^[6]为 IMA-2 离子探针所作灵敏度检测图。使用样品为浓度 $9.8\times 10^{14}\text{at}/\text{cm}^3$ (约 20ppb) 的硅中含硼标样,一次束流强 $6\times 10^{-6}\text{A}$ 。文中^[6]指出,从灵敏度检测看,该仪器对硅中硼的检测极限达到了几个 ppb。相似的图在文献^[7]中也作报道,文中叙述硼浓度为 $9.8\times 10^{14}\text{at}/\text{cm}^3$ 的标样,一次离子 Ar^+ , 10KeV, 真空度 $2\times 10^{-7}\text{torr}$, 一次束流强 $2\times 10^{-6}\text{A}$, 若分析极限为噪声电平的三倍,则由图可知分析极限为 $3\times 10^{14}\text{at}/\text{cm}^3$ 。若一次离子采用活性的 O_2^+ 或在氧气氛中进行分析,可望灵敏度更高。图 4 的实验和分析在文献^[8]中再次被引用说明。

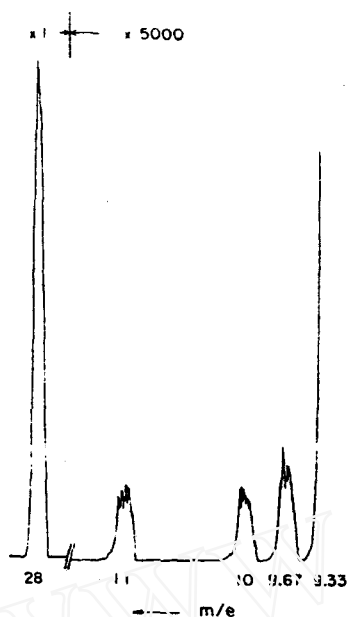


图 5 硅中硼灵敏度质谱图

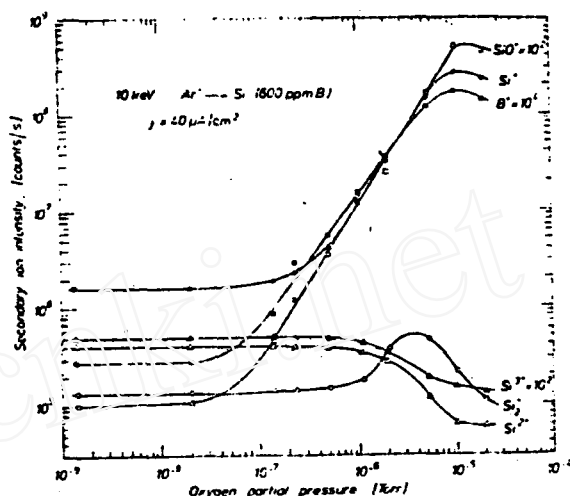


图 6 二次离子流强和氧分压关系

图 5^[9] 为一台离子探针的硅中硼灵敏度检测图。一次离子为 5KeV 的 Ar^+ 离子,束流 $2 \times 10^{-7} \text{A}$,束斑直径 0.25mm,据此给出的仪器灵敏度达 40ppb^[9]。

图 6^[10] 为一台低本底高灵敏度四极二次离子质谱仪的灵敏度检测图。样品为 600ppm 的硅中含硼样品,一次离子为加速电压 10KeV 的 Ar^+ 离子,束流密度 $j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,文献^[11]报道该仪器的最高灵敏度能达到约 50ppb。

图 7^[8] 是国产 LT-1A 离子探针的灵敏度检测图。样品为 30ppb 的硅中含硼标样,一次离子为 16KeV 的 O_2^+ 离子,束流强度 6 μA ,作者认为灵敏度已达到 10ppb。

表 1 综合列出以上各灵敏度数据相互对比。4F 离子探针所测数据和文献^[3,9,10]较一致,可以看出 4F 的灵敏度指标是当前最好的,也是可靠的。而文献^[5,6]中的灵敏度数据只考虑 $^{11}\text{B}^+$ 峰,忽略了 $^{28}\text{Si}^+/\Delta N$ 和 $^{29}\text{Si}^+/\Delta N$ 的数值,因而给出了一个有问题的结论。

四、结 论

从以上分析对比,可以得出如下结论:

1. 只要标样浓度准确可靠,并采用正确测试方法,由硅中硼标样法、注入样品标样法、二次离子计数法或信噪比法均可得到基本一致的检测灵敏度数据。当然,不同的表达式要在换算后才能一致。

表 1 灵 敏 度 数 据

文 献 项 目	CAMECA IMS-4F	[3] LT-1A	[5]	[6]	[9]	[10,11]
标 样	30ppb(Si 中 B)	30ppb(Si 中 B)	30ppb(Si 中 B)	20ppb(Si 中 B)	20ppb(Si 中 B)	600ppm(Si 中 B)
$^{15}\text{Si}^+$	1.77×10^6	8.8×10^7	6.7×10^7	1×10^7	7×10^7	2×10^4
ΔN	0.1	0.15	7	8	1	1
$^{11}\text{B}^+$	14.3	0.4	28	41	70	1.5×10^4
$^{28}\text{Si}^{++}$	724	128	2.2	65	2×10^4	76
$^{28}\text{Si}^+/\Delta\text{N}$	1.77×10^{10}	5×10^4	1×10^7	1×10^6	7×10^7	2×10^4
$^{11}\text{B}^+/\text{Si}^+$	8×10^{-6}	5×10^{-6}	4×10^{-7}	4×10^{-4}	1×10^{-4}	8×10^{-6}
$^{28}\text{Si}^+/\Delta\text{N}$	7240	1×10^5	0.3	8	2×10^5	76
$^{11}\text{B}^+/\Delta\text{N}$	143	4	4	5	70	1.5×10^4
灵敏度(文献值)	0.2ppb	10ppb	10ppb	<10ppb	40ppb	50ppb
灵敏度(本文意见)	0.2ppb	10ppb	>400ppb	>1000ppb	40ppb	50ppb

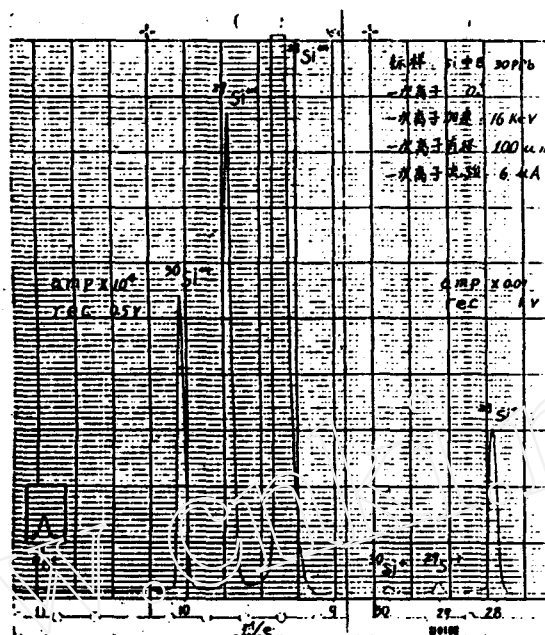


图7 LT-1A 离子探针的硅中硼灵敏度质谱图

2. 4F 离子探针的灵敏度是当前最高的,而且可靠。

3. 在 4F 离子探针上对几项灵敏度数据的严格测试,进一步证实了文献^[3,12]中的相应分析完全正确,而文献^[5,6]中的灵敏度数据是不对的。

参 考 文 献

- [1] 王理,计量学报,11(4), 315(1990)
- [2] IMMA 样本
- [3] 王理,质谱学报,8(4),15(1987)
- [4] 道山健次郎,岛津评论,昭和 50 年 3 月
- [5] Staty. M. Suzuk, H. Suyama and I. Kanomata, Int. J. Mass Spectrom Ion Phys., 27, 63~67(1978)
- [6] 田村一二三,土井絃、近藤敏郎,质量分析,19(2),88(1971)
- [7] 梁野檀,安盛岩雄,表面分析(日),郑伟谋译,科学出版社,109(1980)
- [8] 青木伸吾等,日立评论,53(12),76(1971)
- [9] H. Nishimura, T. Fujiwara and J. Okano, 质量分析,19(3),205(1971)
- [10] J. Maul and K. Wittmaack, Surface Science, 47, 358~369(1975)
- [11] K. Wittmaack, J. Maul and F. Schulz, Int. J. Mass Spectrom, Ion Phys, 11,23(1973)
- [12] 王理、叶涛、魏耀荣,“仪器仪表学报”,5(2),131(1984)

Sensitivity Analysis of CAMECA IMS—4F

Liu Rong Han Xiangming

(No. 46 Institute of Ministry of Machinery Building and
Electronic Industry, Tianjin, PRC)

Wang Li

(Beijing Research and Development Center of Scientific
Instruments, Academia Sinica, Beijing 100080, PRC)

Received 5, July 1991

Abstract

Results of experiment are given for sensitivity check by varied methods with CAMECA IMS-4F. In order to check these results, they are compared with manifold SIMS instruments. Thus, conclusions of literature [3] and [12] are verified once more.

Keywords: Ion Micro Mass Analyzer, Sensitivity