

二次离子质谱学的最新进展

——第9届国际二次离子质谱学会议评述

邹庆生 查良镇
(清华大学 北京 100084)

[摘要]二次离子质谱学(SIMS)以其很高的灵敏度、很宽的动态范围和优良的深度分辨已逐步发展成为一种重要而有特色的表面分析手段。本文结合第9届国际二次离子质谱学会议(SIMS-IX)对SIMS的最新进展作一个简要评述,范围包括SIMS的各个方面:基础研究、仪器发展、定量分析、应用以及后电离技术等。

关键词:二次离子质谱学 最新进展 评述

二次离子质谱学(Secondary Ion Mass Spectrometry,简称SIMS)通过用质谱法分析一次离子溅射产生的正、负二次离子获得样品表面元素、同位素、化合物组分和分子结构以及一定的晶体结构信息,扫描一次离子束或直接成像可以得到各种成分的面分布图象,逐层剥蚀还可以得到各种成分的深度分布,从而得到三维成分分布信息。SIMS以其很高的灵敏度、很宽的动态范围和优良的深度分辨已逐步发展成为一种很有特色的表面分析手段。

国际二次离子质谱学会议是一个专业性很强的国际学术会议,自1977年以来,每两年召开一次,及时而生动地反映这一学科领域的最新发展。会议议题包括全部二次离子质谱学领域,即溅射和离子形成机理、定量分析、仪器发展、应用以及相关复合技术等。会议出版的论文集已成为SIMS工作者的重要参考文献。历届国际二次离子质谱学会议概况如表1。本文主要结合第9届国际二次离子质谱学会议(SIMS-IX)作一个简要评述,力图反映SIMS的最新进展。

SIMS-IX于1993年11月8日至12日在日本横滨市举行。参加会议的有21个国家和地区的代表约350人,共发表论文约280篇。会议期间世界上主要生产SIMS仪器的厂家和有关公司展示了仪器和相关技术的最新发展。

学术报告由A. Binnighoven教授题为“SIMS的过去、现在和未来”的报告拉开序幕,然后是4个大会演讲,分别就目前SIMS的一些基础研究和热点话题作了报告。20个邀请报告分别介绍了SIMS最活跃领域的最新进展。为纪念已去世的日本SIMS先驱、大阪大学Okano教授,会议专门组织了一个“Okano纪念会”,安排了7个邀请报告。此外,还组织了关于SIMS信息库和定量分析中参考物质(标样)的专题讨论会,这些议题都是有关目前SIMS所面临的挑战和需要迫切解决的问题,对SIMS的广泛应用有重要意义。

1994年7月8日收

其余提交会议的约 250 篇论文分别以分组报告和张贴的形式发表。

表 1 历届 SIMS 会议情况

名称	年份	国家	地点	论文集出版单位
SIMS-I	1977	德国	Munster	
SIMS-II	1979	美国	Stanford	Springer-Verlag(1980)
SIMS-III	1981	匈牙利	Budapest	Springer-Verlag(1982)
SIMS-IV	1983	日本	Osaka	Springer-Verlag(1984)
SIMS-V	1985	美国	Washington	Springer-Verlag(1986)
SIMS-VI	1987	法国	Paris	John Wiley & Sons(1988)
SIMS-VII	1989	美国	California	John Wiley & Sons(1990)
SIMS-VIII	1991	荷兰	Amsterdam	John Wiley & Sons(1992)
SIMS-IX	1993	日本	Yokohama	John Wiley & Sons(1994)

1 基础研究

SIMS 作为一种正被日益广泛应用的有特色的分析手段,其溅射及离子形成等物理过程至今尚未得到清楚的解释。这次会议有关基础研究的论文有 37 篇(包括两篇大会综述报告),占会议论文总数的 13%以上。

美国 IBM-Watson 研究中心的 M. L. Yu 博士作了题为“二次原子离子发射机理”的综述报告^[1],对从 60 年代的 LTE 模型到现已存在的各种模型,如断键模型、电子隧道模型、电子激发模型以及表面电子态的扰动和其他碰撞效应等进行了综述。他强调各种理论的并行性,指出不同模型适用于不同的材料和不同的实验条件,同一过程的不同阶段也往往由不同的发射机理占主导地位。

计算机模拟仍然是基础研究的主要方法之一,重点在于用 Monte Carlo 方法模拟运动离子在体内可能发生的碰撞及其运动轨迹,同时考虑出射粒子和固体表面的电子态对电离过程的影响。计算机还用于模拟离子混合效应、溅射表面重新平衡等过程的研究。

二次离子发射的氧效应一直是重要的 SIMS 基础研究课题,在 Ar^+ 、 O_2^+ 和 Cs^+ 轰击下的研究继续深入,会上还发表了 Ga^+ 源轰击下正二次离子产额随氧增强的结果。

二次离子能量分布提供越来越多的信息,它除用于解释发射机理模型外,还用于克服质量干扰提高检测限、减小基体效应、观察样品荷电情况、提高同位素比测量精度等实用方面。

2 SIMS 仪器

SIMS 仪器是一种复杂的高科技仪器,其发展历来是二次离子质谱学发展的核心。

2.1 飞行时间 SIMS(TOF-SIMS)

自 70 年代以来,反射能量聚焦技术的采用大大提高了飞行时间质谱的质量分辨本领,TOF-SIMS 得到了引人注目的发展,德国 Munster 大学 A. Binnighoven 教授领导的研究所在发展 TOF-SIMS 方面起了重要作用,他们最近推出的 TOF-SIMS_N 型,由法国 CAMECA 公司负责国际销售。美国 CE & A 公司推出的 TOF-SIMS 采用 TRIFT 质谱计,用三个球形静电分析器可进行很宽范围内的能量补偿,流通率很高。最近美国 Φ 公司又成功地推出了激光电离 TOF-SIMS-SALI,仪器厂家的竞争相当激烈。

美国 CE & A 公司的 D. F. Reich 博士作了题为“TOF-SIMS 深度剖析能力的新进展”的邀请报告^[2]。其深度剖析通过分析期和溅射期交替进行来实现,由计算机控制可在分析期和溅射期采用不同的一次束流,如在溅射期采用低能量离子束连续轰击以提高深度分辨,而在分析期采用高轰击能量脉冲离子束来提高有效二次离子产额。用这台 TOF-SIMS 进行深度剖析的独特之处在于能同时检测 16 种元素,然后在感兴趣的深度进一步检测,获得高质量分辨和高检测灵敏度的全质谱图。TOF-SIMS_{III} 也获得了类似的结果。TOF-SIMS 主要是静态表面分析仪器,最近发展的一定程度的深度剖析能力值得引起注意。

2.2 精确同位素比测量 SIMS

SIMS 精确同位素比测量越来越多地应用在地质、星际科学、材料研究以及生物分子的识别等领域。它要求仪器有高质量分辨率、高传输率以及高稳定性。CAMECA SIMS 仪器发明者、法国 Paris-Sud 大学的 G. Slodzian 教授通过静电峰选择开关使²⁹Si 与³⁰Si 同位素比测量重复性达 10^{-4} 。另一种实现精确同位素比测量的方法是并行测量,其代表如 CAMECA IMS 1270,该仪器已在美国加州大学 Los Angeles 分校地学与空间科学系运行使用。

2.3 亚微米成像 SIMS

美国 Chicago 大学 R. Levi-Setti 教授介绍了他们 1985 年以来在高分辨扫描离子探针成像方面的成果^[3]。目前他们用双聚焦磁分析器代替四极分析器,在 $M/\Delta M=1000$ 时,传输率达到 20%,比原来提高了两个量级,实现了 20nm 分辨本领下无畸变(像差)成像。另外,CAMECA 公司的扫描离子显微镜“NANOSIMS 50”通过 4 个可在真空中移动的检测器并行检测磁场中不同偏转半径的离子,能同时得到 4 种元素的二次离子像和 1 种元素的二次电子像。

2.4 CAMECA IMS 系列近期的一个重要进展是降低引出极电压,其最新型号 CAMECA IMS 6F 的 Cs^+ 源入射能量可调低到 2keV,提高了深度分辨本领,一些实验室也在 5F 和 4F 型号上作了类似改进。6F 的另一个特点是二次引出电压可调到 10keV,以提高传输效率。

2.5 其它方面仪器的进展

乌克兰科学院 V. T. Cherepin 博士介绍了他们采用“自溅射 SIMS(self-sputtering)”的结果。用与样品基体成分相同的离子进行溅射,溅射效率高,且几乎不引起样品表面化学变化。目前 Cu、Ag、Au、Si、Sb、In 等液态金属离子源(LMIS)可由一个 $M/\Delta M=100$ 的 Wien 过滤器选择使用。

基于等离子体溅射的负离子源 SIMS 得到了越来越多的发展,日本 Tsukuba 大学和

国家高能物理实验室设计的负离子源能产生 20 多种一定束流强度的负重离子。负离子轰击有利于电荷补偿,有助于绝缘体分析。该源还能进行在线低能离子注入,这将是下一代 SIMS 仪器的发展方向之一。此外, V. T. Cherepin 提出了一种新的球形质量分析器。日本 H. Yurimoto 等人提出了一种可能的新型光电二极管增强 MOS 成像器。

2.6 SIMS 专家系统(SIMS Expert System)

它是一种计算机软件,能帮助选择合适的仪器参数(一次离子类型、入射能量、入射角、二次离子类型等),且通过数据库里存储的经验数据(RSF 值、干扰谱图等),给出模拟 SIMS 结果,帮助操作人员确定优化分析条件,这是 SIMS 技术广泛推广应用的必然趋势。CAMECA 仪器公司等介绍了这方面的工作。

3 定量分析和 CsM^+ -SIMS

3.1 定量分析

定量分析一直是 SIMS 工作者追求的目标。近几年采用相对灵敏度因子(RSF)的实验标样校准法使 SIMS 定量分析精度可达 10%~20%。

为了使 SIMS 定量分析更广泛、更常规化,人们主要在两个方面做了大量工作。一方面不断给出各种基体中越来越多元素的 RSF,努力寻找影响 RSF 的因素,为此做了大量巡回检测工作。日本 NTT 实验室的 Y. Homma 博士^[4]报告了他们 5 年来在半导体材料巡回检测中 RSF 的长期稳定性结果,证实了同一类型仪器间 RSF 稳定性在 50%内的可能性,并全面讨论了一次离子入射角、传输率以及能量带宽等仪器因素的影响。目前,他们又在进行另一次新的 GaAs 样品巡回检测实验,以进一步研究各因素的影响程度。

定量分析的另一方面是关于参考物质(标样)。定量分析重复性和精度的要求对 SIMS 标样提出了越来越苛刻的条件。德国 W. H. Gries 博士报告了国际标准化组织(ISO)中“有关先进材料和标样的凡尔赛项目”的状况,就离子注入标样问题征求与会专家的意见。会议还专门组织了“参考物质”专题讨论会^[5]。另外,在 SIMS-IV 后召开的第一届 SIMS ISO 会议上,参考物质问题也是代表们争论的一个主要焦点(关于 ISO 会议情况另有专文报导)。

在应用方面,在有机物或聚合物杂质定量分析是一个活跃话题,克服多层结构以及界面定量分析中的基体效应是一个难点。

3.2 CsM^+ -SIMS

Cs^+ 离子轰击下检测 CsM^+ 分子离子近几年引起了人们很大的兴趣,它有许多优点:(1)对某些成份 CsM^+ 具有较高的灵敏度(如 GaAs, InP 中的 Zn 和 Cd);(2)利用 CsM^+ 能有效地分析半导体材料中的稀薄气体;(3)基体效应小,能进行定量分析,是一种有吸引力的新的组份分析方法,在 III-V 族化合物及其合金化合物分析中得到了成功的应用^[6]。这次会议专门安排一个“ CsM^+ -SIMS”专题,共发表有关文章 14 篇。不少论文给出了应用 CsM^+ -SIMS 成功地分析表面镀膜、多层结构以及化合物半导体异质结构等方面的例子。

现在一般认为 CsM^+ 主要由再溅射 Cs^+ 和溅射产生的中性原子 M 结合而成。因为离子在体外形成,基体效应小,但对 CsM^+ 的研究还在深入。德国 K. Wittmaack 博士观察到

对低溅射率的材料(如 Al、Si 和 Ti)CsM⁺ 信号强烈依赖于离子入射角度,而对高溅射产额材料,则与入射角度关系很小。日本 NTT 研究实验室的 Y. Homma 等人分析了注氧 Si 以及 SiO₂/Si 基体中的不同杂质元素,明显观察到了 CsM⁺ 的氧效应。TiSi 材料分析也表现出基体效应。CsM⁺ 的形象机理尚待进一步研究。

CsM⁺ 轰击下二次离子检测类型的发展是一个相当活跃的领域。卢森堡国立中央大学 Y. Gao 博士认为 MCs₂⁺ 对电负性元素具有较高的检测灵敏度,同时具有 CsM⁺ 的许多特征。日本 Fujitsu 公司的 Y. Katooka 博士等人通过检测 CsOSi⁺ 得到 Si 中氧的检测限为 5×10^{16} at/cm³。此外, Y. Yoshioka 在给出成功应用 CsM⁺ 的例子同时提到 O₂⁺ 轰击下检测 OM⁻ 对电负性元素可能有类似特点。

4 SIMS 的应用

4.1 深度剖析及在半导体材料分析中的应用

深度剖析是 SIMS 的一个最基本同时也是最重要的应用,尤其近年来随着亚微米集成半导体器件的发展, SIMS 已被广泛应用于多层结构、 δ 掺杂、浅层注入(Shallow implantation)、镀膜层分析等方面,美国 CE & A 公司 R. W. Odom 博士作了题为“SIMS 深度剖析综述”的邀请报告,回顾了深度剖析发展中的重要进程。

提高深度分辨率是目前 SIMS 遇到的主要困难之一。在美国、日本和欧洲 30 多个 SIMS 用户间进行了一次 GaAs 中 Si- δ 掺杂层深度剖析的巡回检测,研究影响深度分辨的诸多因素,包括:预先存在的样品表面粗糙、溅射诱导粗糙、溅射离子注入过渡过程、择优溅射、离子束混合、加速扩散以及离子束诱导偏析等。深度分辨强烈依赖于元素-基体-一次离子束类型的组合,是一个综合而又复杂的问题。法国 Paris-Sud 大学的 M. Aucouturier 等人提出一个统一定义的物理参数来定量描述有关因素的影响。比利时 W. Vandervorst 教授在题为“氧束深度剖析”的邀请报告中,详细介绍了他们对氧源轰击下 Si III-V 族半导体中各种物理过程的考虑。

人们已经采取了一些有效措施来提高深度分辨,如降低一次离子入射能量、增大入射角、分析时使样品台转动等。日本 ISO 深度剖析工作组用 AlAs/GaAs 超晶格进行了深度分辨巡回检测。俄罗斯科学院的 V. G. Mokerov 采用低入射能量、大入射角分析 GaAs 中 Si- δ 掺杂层,测得半高宽为 4.0nm。此外, Y. Marie 等人报告分析时注入活性气体(氧、CCl₄ 等)会影响深度分辨。日本 M. Hatoda 等人发现电子束照射也会对深度分辨造成影响。

4.2 SIMS 成像

材料研究中需要知道元素的空间三维分布信息, SIMS 特别适于这项任务。前述仪器方面已经对 SIMS 成像仪器的进展进行了介绍。正如 R. Levi-Setti 教授认为的那样,“SIMS 成像将再次开辟一个令人兴奋的 SIMS 探索新时代”。

奥地利 Vienna 技术大学的 M. Grasserbauer 教授介绍了利用计算机图像信息处理技术,结合电子探针进行材料三维分析的结果。

卢森堡国立中央大学的 H. N. Migeon 博士指出对空间非均匀样品检测的限制最终将主要与基体效应有关,迫切需要将 SIMS 成像和后电离结合起来。

SIMS 成像被广泛地用于各种材料分析。美国 NIST 的 J. Bennett 博士用 TOF-SIMS 像观察 STM 改性半导体材料表面(如 H 钝化表面)。SIMS 成像还用于共聚物、催化剂、生物样品等有机样品分析。

4.3 SIMS 在有机物、聚合物和生物样品分析中的应用

静态 SIMS 已成功地用于有机高分子样品分析。TOF-SIMS 的高传输率、高质量分辨本领、很大的质量范围以及优良的空间分辨能力等优点,特别适合于这方面的应用。

美国 North Carolina 大学最近与德国 Munster 大学 A. Benninghoven 实验室合作进行了大量有机和聚合物表面的 SIMS 分析研究。Munster 大学的 B. Hagenhoff 讨论了有机样品分析中制样、信息深度、样品厚度对二次离子形成的影响、电离稳定性等关键问题,还给出了有机 SIMS 分析真实样品的例子。

值得一提的是静态 SIMS 往往通过与标准谱图比较来识谱,需要收集大量各种材料的标准谱图。1989 年 Wiley 出版社曾出版了一本包括 60 种材料的“静态 SIMS 手册(Handbook of Static SIMS)”。由于近年来 TOF-SIMS 的迅速发展,Wiley 出版社将于 1994 年出版另一本更完善的有关手册。该手册由静态 SIMS 专家委员会(包括 A. Benninghoven, D. H. Hercules, W. Van Ooij, C. A. Evans, A. Brown 和 M. Seah)主编,编入 400 种材料的正、负离子谱图约 1000 张,范围包括聚合物、生物聚合物、药物、添加剂、润滑剂、表面镀膜、表面活性剂、玻璃、无机氧化物、硫化物、卤化物、金属、合金和半导体。这本手册将成为静态 SIMS 工作者的有用工具。

4.4 SIMS 在地质和空间科学中的应用

由于高灵敏度、能检测轻元素、能提供同位素信息等优点,SIMS 越来越多地应用到矿业、地质、星际空间科学上,为地球和宇宙空间其它星球上的大气变化、气候变迁以及生物演化等提供有力证据。

美国 Arizona 州立大学 P. Williams 教授作了“Arizona 州立大学的同位素比测量”的邀请报告。法国 P. Holliger 博士等人介绍了用 SIMS 分析抛光切片探索 OKLO 铀矿沉积的主要年代和核裂变反应过程中的一些细节。

奥地利 F. G. Rudenauer 博士题为“空间科学中的 SIMS”的邀请报告^[7]引起了与会者的很大兴趣。他介绍了迄今为止人们为使 SIMS 仪器应用到地球外空间所作的各种努力。曾装在前苏联飞船上一个已建成的工作距离最大的 SIMS 仪器,其等离子枪发射束流强度为 2.5mA、能量为 3keV 的 Kr 离子束从 30m 高的地方轰击星球表面,来自星球表面的二次离子将在飞船上用四极质谱计分析。遗憾的是,由于飞船失踪,这台仪器未能工作。另外,一台高质量分辨的 TOF-SIMS 仪器曾计划在 US CRAF 任务中用于分析慧星尘埃粒。最新进展是一台工作在俄罗斯空间站 MIR 上的 SIMS 仪器,它将用于在 MIR 上对空间暴露材料和在失重条件下生成的材料进行常规分析。仪器体积 $90 \times 60 \times 21 \text{cm}^3$,重量 52 公斤,功耗 150 瓦,整台仪器将于 1995~1996 年完成。关于空间科学中的 SIMS 仪器,人们下一步的想法是发展小型手持式 SIMS 仪器。

4.5 其它应用

SIMS 的应用越来越广泛,在环境科学中,SIMS 用于分析沉积在树叶上的尘埃,以及钢铁厂内微小灰尘中的金属元素成份等。

东京技术研究所的 O. Odawara 博士等用 CAMECA IMS-4f 研究了碳的同素异形体:金刚石、石墨和 C_{60} (结构介于金刚石和石墨之间)。这个例子说明, SIMS 除了给出元素组分、同位素等信息外,还能在一定程度上给出同素异形体信息。

5 后电离(post-ionization)技术

后电离技术最重要的特点在于其溅射和电离过程分离而带来的灵活性。可以根据样品的化学性质采用不同的溅射-电离组合来优化分析。目前采用最多的后电离方式有激光后电离和电子轰击后电离。

当前激光后电离主要向两方面发展,一方面是关于生物化学和合成聚合物的表面分析,着重研究不同溅射机理和光电离方法所产生的分子碎片效应;另一方面是使用高能量密度 ns 或 ps 激光非谐振多光子电离进行元素分析。

德国 K. Wittmacck 作了题为“电子轰击溅射中性离子后电离”的邀请报告。有 3 种电子轰击后电离方法:远电子束法(remote-beam)、匹配电子束法(matched e-beam)和电子气法(e-gas)。

目前,一般把溅射中性粒子质谱(SNMS)看作 SIMS 的一种补偿技术。SNMS 的机体效应小,定量性能好,特别适合于分析多层结构,并且对绝缘体的表面荷电及表面形貌等不太敏感,但与 SIMS 相比,灵敏度不高。不过,近些年 SNMS 在兼顾好的定量分析与高灵敏度方面进展很快。德国 Kaiserslautern 大学 H. Oechsner 教授作了“二次中性粒子微探针”的邀请报告,他们最近完成的 SN 微探针,把电子气后电离和一个双聚焦高通率磁质谱计结合在一起,检测灵敏度已达到 10^{-9} 量级^[8]。

6 我国参加会议的情况

我国由清华大学和中国科学院各派 1 人参加会议,此外在各国访问的学者以及来自香港和台湾省的学者共 9 人参加了 SIMS-IX。清华大学发表了“关于 GaAs 正二次离子产额和能量分布的进一步详细研究”的论文。清华大学还与电子部 46 所共同发表了论文“ Si^- 和 $AsSi^-$ 在 GaAs 中 Si 定量分析中的比较”,本文第一作者同该文第一作者此次以清华大学博士生的身份参加了会议并荣获“学生成员优秀论文奖”,共有 6 个国家的 9 名博士研究生获得此奖。中国科学院表面物理实验室发表了题为“ O_2^+ 和 Cs^+ 轰击下 GaAs 二次离子发射研究”的论文。会上还发表了海峡两岸五家 SIMS 用户 Si 中 B 巡回检测结果。这样,我国已连续在 6 届国际 SIMS 会议上共发表论文 10 余篇,均被编入论文集发表。这表明我国 SIMS 在基础研究、仪器研制和应用研究等方面开展的工作已得到了国际上的肯定。

参 考 文 献

- 1 M L Yu. Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1994, 10~14
- 2 D F Reich, B W Schueler. Presented in the 9th International Conference on Secondary Ion Mass

Spectrometry 1993

- 3 R Levi-Setti *et al.* Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1994, 233~237
- 4 Y Homma. Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1994, 135~139
- 5 W H Gries. Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, 1994, 971~974
- 6 Y Gao. J Appl Phys, 1988, 64, 3760
- 7 F G Rudenauer. Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley & Sons 1994, 900~905
- 8 H Oechsner. Appl Surf, 1993, 70/71, 250

The Latest Developments on SIMS

—A Review of the 9th International Conference on SIMS

Zou Qingsheng, Zha Liangzhen

(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Received 1994-07-08

Abstract

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is becoming a unique and important surface analysis tool due to its high sensitivity, wide dynamic range and excellent depth resolution. Based on the 9th International Conference on SIMS held in November 1993, some latest developments on SIMS are reviewed in this paper. The scope covers all aspects of SIMS: fundamentals, instrumentation, quantification, applications and related techniques.

Key Words: SIMS, latest developments, review