

二次離子質譜儀 (SIMS)

二次離子質譜儀基於高靈敏度的雜質偵測能力，幾乎對所有元素的偵測極限可達百萬分之一原子密度 (ppma)，對於部份元素的偵測極限甚至可達十億分之一原子密度 (ppba) 的優越分析能力，而被廣泛的應用於材料分析上，在微電子元件的發展上更扮演了不可或缺的角色。

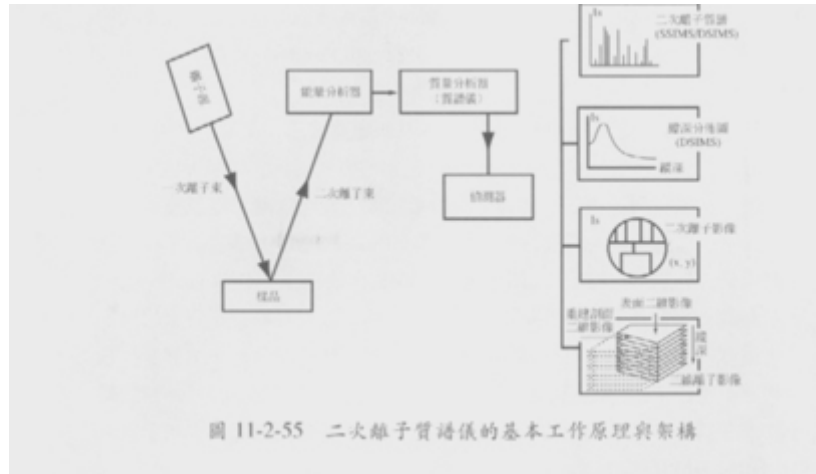


圖 11-2-55

二次離子質譜儀主要用來分析固體表面及表面以下 30 微米(mm)深度內的區域和部份液體樣品的表面。此技術乃以一帶能量 (0.5-20 kV) 的離子束撞擊試片表面，產生離子化的二次粒子，再用質量分析儀加以偵測。圖 11-2-55 簡單描述SIMS的分析原理。常用於二次離子質譜儀的一次離子物種包括 O_2^+ 、 Ar^+ 、 Xe^+ 、 Ga^+ 等，另有少數離子物種也有被利用於較特殊分析應用。目前最常用的一次離子為： O_2^+ 具有較大的陰電性，故主要用在二次正離子的偵測； Cs^+ 有較低的電子親和力，故多用在二次負離子的偵測；以及 Ga^+ 則是因為它可以被聚焦成極小的離子束半徑，因此用在高側向解析 (High Lateral Resolution) 分析。一次離子束的入射角多在 60 度 (與試片表面的法線夾角) 以內，而由於二次離子質譜儀分析是利用具有能量的粒子撞擊試片表面，因此有部份一次離子佈植 (Implantation) 於試片中，並將其能量傳遞給試片，使其表面粒子脫離試片。在離子撞擊產生的二次粒子中，大多數是為不帶電荷的中性粒子，可用來作二次中性粒子質譜 (Secondary Neutral Mass Spectrometry) 法分析，而帶正、負電荷的二次離子才是 二次離子質譜儀所偵測的，這些二次離子被電場(汲取電極，Extraction Electrode) 吸出後，進入分析器由電場、磁

場來選擇特定質量的正或負離子加以分析，最後由偵測器測定，常用的偵測器有電子倍增器 (Electron Multiplier, EM)、法拉第杯 (Faraday Cup, FC) 及離子影像偵測器。圖 11-2-55 同時也表示了利用二次離子質譜儀技術可以得到三種型式的資料：質譜圖 (Mass Spectra)、縱深分佈圖 (Depth Profiles) 及離子影像 (Ion Images)。各資料所提供訊息及特性簡述如下。

質譜圖，與一般的有機質譜圖近似，其圖譜型式為二次離子種類(質量)相對於訊號強度(相對強度)的分佈圖。其測定的方式為當二次離子產生後，以質譜分析器利用連續磁場掃描一定質量範圍。由一次離子電流強度的不同，又可以分為低劑量的靜態二次離子質譜(Static SIMS)作表面分析用，以及高劑量的動態二次離子質譜(Dynamic SIMS)作總量分析(Bulk analysis)。

縱深分佈圖與質譜圖不同的是偵測訊號的方式乃針對特定質量的離子(可選擇一個或數個)以非連續式的磁場掃描，依序測定其訊號強度。在一次離子束持續撞濺的過程中反覆偵測這些特定質量的離子，可得到該離子物種在試片中縱深方向的分佈情況。此分析方式屬於動態二次離子質譜 (Dynamic SIMS)。

離子影像的分析形式類似掃描式電子顯微鏡以電子束掃描試片表面並偵測二次電子，二次離子質譜儀的離子影像則為利用離子束掃描並偵測二次離子(也可以測二次電子)，由於二次離子質譜儀有質量分析器，因此可以選擇特定的離子物種來成像。

上述三種二次離子質譜儀分析法可彼此互補，以得到更準確的試片訊息，如先利用質譜圖的分析得到目的物種的含量與可能干擾，以做為縱深分佈分析時，偵測物種選定的參考，再者結合縱深分析與離子影像法，更可得到三維的影像分佈。

定量分析一直是二次離子質譜儀分析技術的最大困擾及缺點。由二次離子質譜儀分析產生的二次離子產生率(Secondary Ion Yield) 深受分析物種(或元素)所在的環境影響，除了各元素的離子產生率不同，有可能高達 6 個數量級的差異外，即使同一元素在不同的基質環境中，其離子產生率亦可能有極大的差異，這些差異仍無法用準確的理論模型求得。目前定量的方式主要為利用已知濃度的標準品(多用離子佈植法製備)求得訊號強度與濃度間的相對感度因子(Relative Sensitivity Factor, RSF)，作為未知試片的濃度轉換用。然而許多試片基質不同，不易取得標準品以求得 RSF 值進行定量工作。RSF 的定義為：

$$r_i = \text{RSF} (I_i/I_m)$$

其中 r_i 為摻雜物(分析物)的原子密度 (atoms/cm³) , I_i 為摻雜物的二次離子強度(counts/s) , I_m 為基質的二次離子強度 (counts/s) , 而 RSF 的單位則為 atoms/cm³。RSF 值可用離子佈植標準品求得。

$$\text{RSF} = (\text{EM/FC}) (j C I_m t) / (d I_i - d I_b C)$$

其中 j 為離子佈植流量也就是佈植劑量 (cm⁻²) , C 為訊號的點數 , EM/FC 為電子倍增器對法拉第杯的計數效率比 , d 是坑洞深度(cm) , I_i 為所有不純物同位素的二次離子訊號總和 , I_b 為背景訊號 , t 為分析時間。上式已對試片分析位置不同造成離子訊號的小幅影響作了常態化 (Normalization) , 式中並假設撞濺速率不變 , 以及二次離子訊號與濃度關係為線性 , 另外 , 若只用電子倍增器偵測則 EM/FC = 1。由上式求得的 RSF 值與量測的坑洞深度可將測得的訊號強度對時間的原始縱深分佈結果轉換成濃度對深度的結果 , 如 圖 11-2-56。

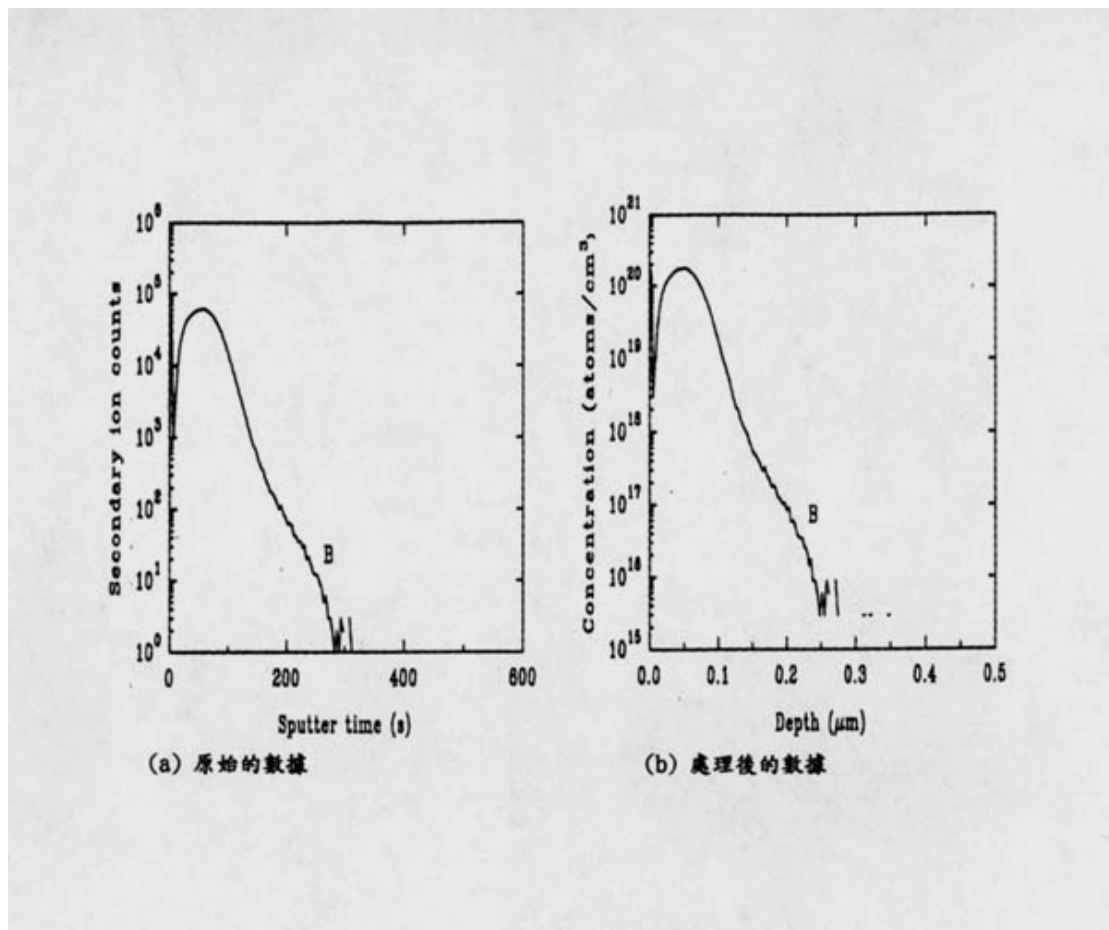


圖 11-2-56

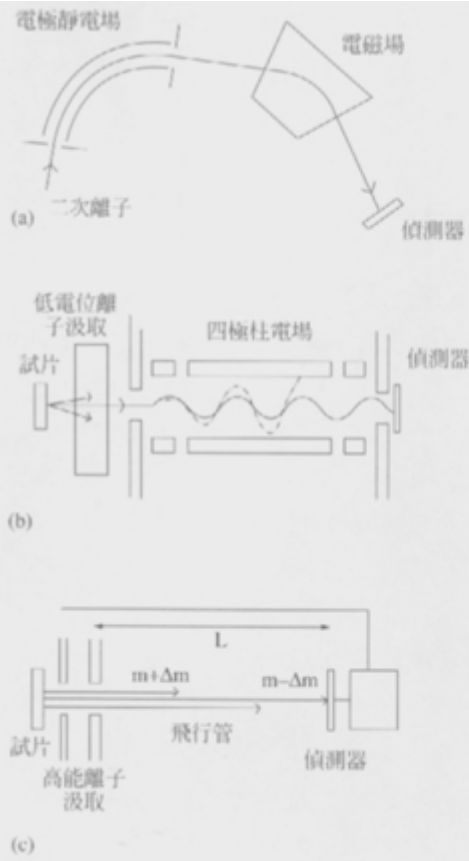


圖 11-2-57 二次離子質譜儀的三種質量分析器的基本架構，(a)雙聚焦扇形磁場式，(b)四極柱式，(c)飛行時間式