

# 電子氣體式二次中性粒子質譜分析儀

二次中性粒子質譜分析儀，具有超靈敏 (1 ppm) 的微成分檢測能力、超高解析的多層薄膜縱深成份分佈鑑別能力 (depth profile resolution < 1 nm)、二維的元件成份圖型掃描檢測能力 (lateral resolution < 1  $\mu\text{m}$ )，同時亦擁有快速的檢測速度與高精確度 (without matrix effect)。本文介紹 SNMS 檢測原理、檢測功能，並與二次離子質譜儀 (SIMS) 比較其在微成份檢測、縱深成份分佈檢測以及二維成份圖型掃描的檢測分析性能。

謝立宜

## 一、前言

對於薄膜成份檢測、材料表面成份檢測以及縱深成份分佈的檢測，質譜檢測技術 (如 SIMS、SNMS) 扮演著重要的角色。<sup>(1,2)</sup> 此文將介紹二次中性質譜分析儀 (secondary neutral mass spectrometer, SNMS) 其中的電子氣體式，並與 SIMS 做性能上的比較。

利用離子轟擊樣品表面，使樣品表面濺射出中性原子、分子及其相關離子。若是直接檢測被濺射出的離子訊號，是目前二次離子質譜儀 (secondary ion mass spectrometer, SIMS) 的檢測方式<sup>(3)</sup>；如果將樣品表面被濺射出的中性粒子經過游離後再利用質譜儀讀取訊號，則是二次中性粒子質譜儀 (SNMS) 的檢測方式<sup>(1)</sup>，(如圖 1)。依據其後游離化 (post-

ionization) 的方式，又可分為電子氣體式 (electron gas)、電子束 (electron beam) 與雷射束 (laser beam) 等三種方式。其中電子氣體式二次粒子質譜儀 (e-gas SNMS) 是本文介紹的重點。

## 二、e-gas SNMS 主體

e-gas SNMS 主體包括真空腔及附設的設備，使其產生雷達頻率電漿 (r.f.-plasma)、離子鏡片系統 (ion optical system)、質譜儀及電子倍增管等設備 (圖 2)。由於 e-gas SNMS 是用電漿作為後游離化的來源，連帶的其主離子轟擊模式也大不相同。以下將先簡介電漿後游離化方式，再介紹主離子轟擊模式及質譜儀。

### 1. 後游離化方式

e-gas SNMS 與其他 SNMS 最大不同處在於利

謝立宜先生為美國伊利諾大學物理博士，現任工業技術研究院材料工業研究所尖端材料實驗室研究員。

用電漿方式作為後游離化的來源。其方式是將真空腔內通入惰性氣體 Ar，利用電子同步波共振<sup>(4)</sup> (electron cyclotron wave resonance, ESWR) 的原理使得氣體 Ar 離子化，產生電子氣體和 Ar<sup>+</sup> 離子氣體，即一般所稱的雷達頻率電漿 (r.f.-plasma)。其電子氣體部份與自樣品表面濺射出的中性粒子發生碰撞，而造成中性粒子的游離化。游離後的離子被導入四極質譜儀 (quadrupole mass spectrometer) 做質譜的分析，最後到電子倍增管。其後離子化率 (post-ionization probability)  $\alpha_x^0$  多在  $10^{-2}$  左右。

電子束及雷射束 SNMS 的後游離化是藉著分別射入電子束或是雷射束，與濺射出的二次中性粒子發生碰撞，而造成此中性粒子游離為離子。表 1 是對不同的 SNMS 的游離能力作個比較。但是，被濺射出的中性原子或分子被游離的總數還必須考慮作用截面積大小與作用時間長短。因此，雖然雷射游離化 (laser-ionization) 有較高的游離能力，但是一乘上作用時間及截面積大小的因子，其總游離能力就比不上 e-gas 游離化的效率。<sup>(5,6)</sup>

## 2. 主離子轟擊模式

### (1) 直接轟擊態

用於後段離子化電漿中的離子部份 (大多為 Ar 電漿) 不僅可作為電子氣體的正電背景，且可用於轟擊樣品表面的離子源。經由離子鏡片系統 (ion optical system) 控制與適當的電壓與電漿參數的調整與搭配，可使 (例如) Ar<sup>+</sup> 離子直接垂直轟擊樣品表面。此種方式有別於電子束與雷射數 SNMS 利用離子槍作為主撞擊離子源。好處是造成的平面均勻度非常高，再加上可將 Ar<sup>+</sup> 離子的入射能量降低至 100 eV 數量級，就可以達到非常高的縱深解析度 (~ 1 nm)。此即 e-gas SNMS 的直接轟擊態 (direct bombardment mode, DBM)。當電漿密度達到  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup> 時，其轟擊離子的電流密度可達 1 - 2 mA cm<sup>-2</sup>。

以上方式適用在導體樣品上，對於非導體樣品，由於入射的離子電荷會在非導體樣品表面累積，阻擋以後正離子的入射，使得濺鍍率 (sputtering yield) 因此改變。所以 DBM 不適用在非導體樣品上。

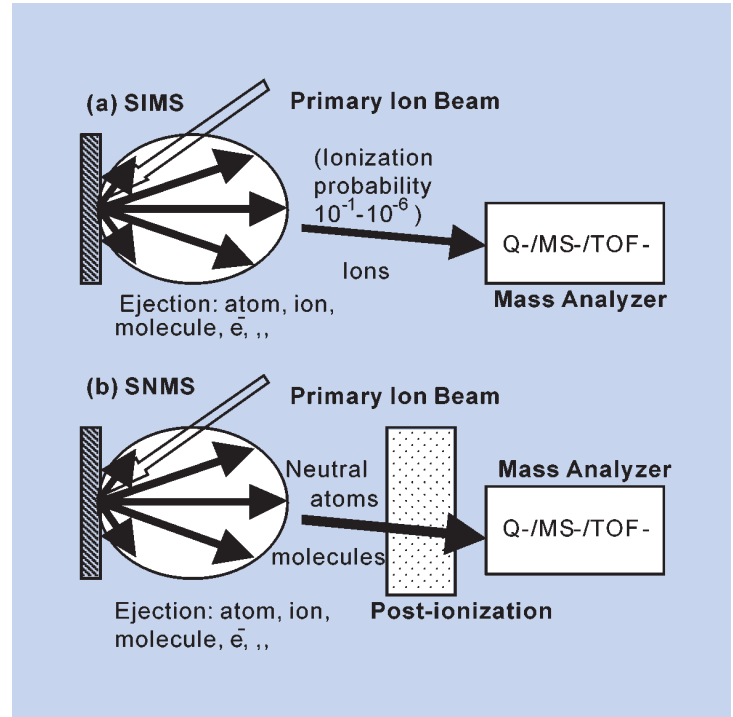


圖 1. (a) SIMS, (b) SNMS。

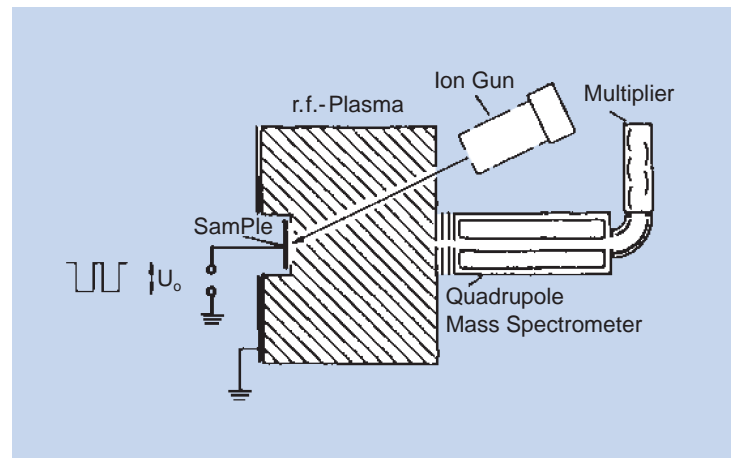


圖 2. e-gas SNMS 簡單構照圖。

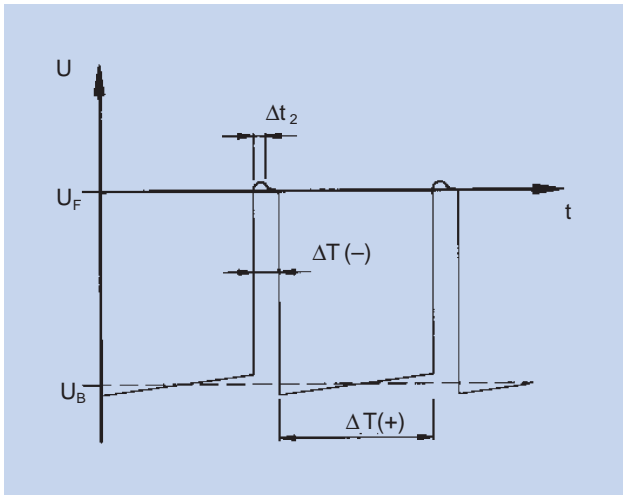
### (2) 高頻態

SNMS 有高頻態 (high frequency mode, HFM)<sup>(5,7)</sup> 專門設計用於非導體樣品，其方式是將在 DBM 供應樣品的直流電壓  $U_0$  改為雷達頻率的方形波電壓  $U_{HF}$  (圖 3)。此種電壓形式基本上可看為直流電壓，只是有週期性的關閉，讓電子脈衝能在短時間內撞擊非導體樣品，以中和滯留其表面的正電荷。

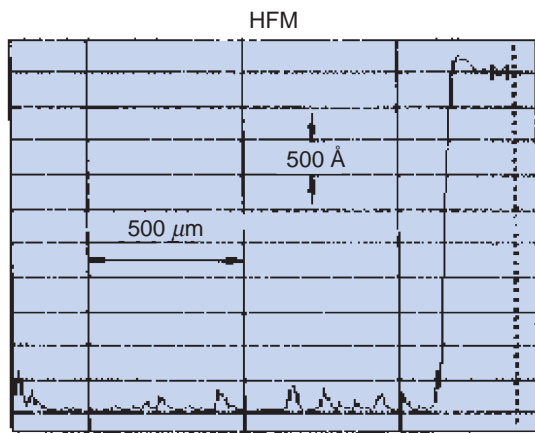
表 1. 各類 SNMS 的後游離率。

Post-ionization SNMS Ionization probability	
e-gas	$10^{-2}$
e-beam	$10^{-4}$
Laser	$10^{-2} - 10^{-1}$

\* Table by IFOS



(a)



(b)

Silicate glass

圖 3. (a) SNMS 的高頻態。  $\Delta T(\pm)$  是離子和電子流的時距，  $\Delta t_2$  是電子飽和電流的時距， (b) 矽玻璃經 SNMS 的高頻態轟擊後的情形。

圖 3(b) 是利用高頻態技巧 480 eV  $\text{Ar}^+$  離子直接轟擊矽玻璃 (silicate glass)。矽玻璃受轟擊底部的表面殘餘粗糙度似乎是矽玻璃具有小結晶結構 (grainy structure)，此現象常見於一般介電材料樣品。

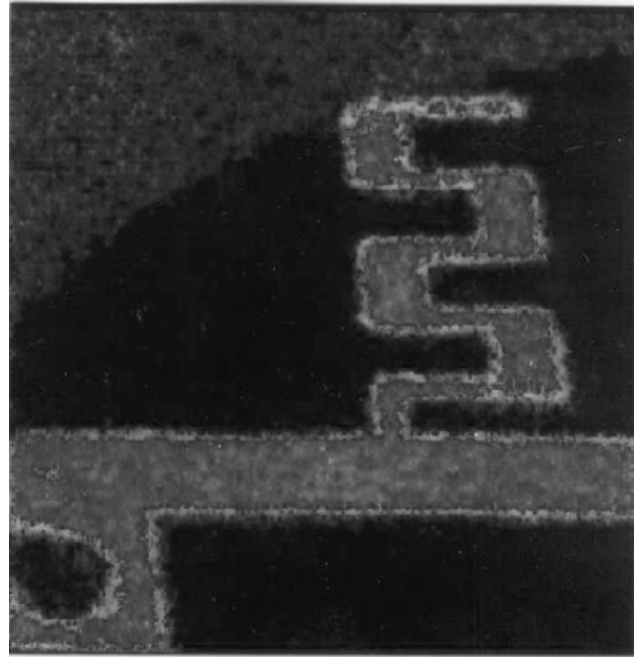


圖 4. 金原子在 CdTe 二極體的分佈圖，影像大小是  $830 \times 830 \mu\text{m}^2$ 。

### (3) 分離轟擊態

分離轟擊態 (separate bombardment mode, SBM)<sup>(5)</sup> 是在電漿之外架設一支掃描式離子束槍 (見圖 2)。樣品表面是受到由離子束槍來的離子轟擊，濺射出的中性離子經電漿後游離化，進入質譜分析儀。離子束槍主體是 Ga 液體金屬離子源 (liquid metal ion source)，操作電壓多在 20 keV。  $\text{Ga}^+$  離子束的半徑在  $1 \mu\text{m}$  左右。加上好的離子束聚焦與掃描系統，即可作為二次粒子質譜顯微鏡。為了使信號強度加強，此系統必須改採用雙聚焦質譜儀 (double focusing mass spectrometer)，取代四極質譜儀，以增加粒子通過率 (transmission)。圖 4 是用電子氣體式二次中性粒子質譜顯微鏡所作 Au 原子在 CdTe 二極體的分佈圖。  $\text{Ga}^+$  離子束的能量是 20.5 keV、電流是 2 nA。其影像大小是  $830 \times 830 \mu\text{m}^2$ ，由  $256 \times 256$  單點 (pixel) 所組成，若雜質解析度要求達  $10^{-3}$ ，則掃描需大約 2500 秒。

### 3. 質譜儀

質譜分析的部份常為四極質譜儀、time of flight、或是磁場的質譜儀。表 2 針對上述三類質

表 2. 各類質譜儀的特性。

Mass Spectrometers	Transmission	Mass Resolution
Quadrupole (Q-)	$10^{-3}$	$10^2 - 10^3$
Double focusing magnetic Sector (MS-)	$10^{-1}$	$> 10^4$
Time of Flight (TOF-)	$\leq 1$	$> 10^4$

\* Table by IFOS

表 3. 離子和中性原子的濺鍍率。

target	Sputtering yields	
	*atoms / primary ion	**ions / primary ion
Mg	3.3	$1 \times 10^{-2}$
Al	1.9	$7 \times 10^{-3}$
Si	0.7	$8.4 \times 10^{-3}$
Ti	1.1	$1 \times 10^{-3}$
V	0.9	$1 \times 10^{-3}$
Cr	1.7	$1.2 \times 10^{-3}$
Fe	1.5	$1.5 \times 10^{-3}$
Ni	2.1	$6 \times 10^{-4}$

\* "Sputtering Yield Measurements", Anderssen, H, (1981).

\*\* Surface Sci. 53, Benninghoven, A. (1975) 596-625.

譜分析的特性作個比較，其中四極質譜儀有較快的反應速度，但 TOF 或磁場質譜儀則有較佳的質量解析度。若要達到 1 ppb 的濃度解析度，就必須使用磁場質譜儀，但相對的真空腔的乾淨度必須極高，否則雜訊會掩蓋信號，其濃度解析度就大大降低。一般 e-gas SNMS 使用四極質譜儀，就可達到 1 ppm 的濃度解析度。

### 三、e-gas SNMS 的特性與能力與 SIMS 比較

因為質譜檢測技術在成份量測的靈敏度達百萬分之一 (ppm)，甚至十億分之一 (ppb)，其縱深成份檢測的解析度可小於 10 nm (SNMS 達 1 nm 的縱深解析度)。在 SIMS 檢測上，絕緣態樣品電荷累積的問題以及「matrix effect」<sup>(1,2,3)</sup> 影響了 SIMS 的

表 4. 各類 SNMS 的優劣。

	e <sup>-</sup> -beam	e <sup>-</sup> -gas	Laser
Quantifiability	+	+	-
Detection power	-	+	+
Depth resolution	-	+	-
Lateral resolution	+	-/+	+
Insulating samples	-	+	-
Instrumentation and handling	+	+	-

\* Table by IFOS

應用，目前 SIMS 利用「MCs<sup>+</sup>」<sup>(3)</sup> 的量測分析技巧可以大大降低「matrix effect」，但必須損失檢測的速度。至於 SNMS 的檢測應用，不受樣品導電度的干擾，亦沒有「matrix effect」的問題<sup>(1,5)</sup>，在樣品檢測速度上通常僅需數分鐘或數十分鐘的測量時間(相同樣品 SIMS 需要數小時)<sup>(5)</sup>。

利用離子轟擊樣品表面，樣品表面所濺射出來的中性原子數量，一般是離子的 100 倍，甚至是 10000 倍(見表 3)。也就是這原因，使得 SNMS 對樣品的成份檢測的靈敏度優於目前的 SIMS。對於 SIMS，不同元素以離子形態被濺射出的機率差異非常大；而 SNMS，不同元素以中性的原子或分子的形態被濺射出的機率差異不大，這也就是 SNMS 比 SIMS 容易建立檢量線的原因。同樣是利用被濺射出的中性原子，其原子游離的方式又可分為利用 electron-gas 游離<sup>(1,4)</sup>，electron-beam 游離<sup>(2)</sup>，或是 laser beam 游離<sup>(6)</sup>，這三類的 SNMS 的技術比較如表 4 所示。在這三種原子游離方式中，原子游離效率最好的是利用 electron-gas 游離原子的方式。

SNMS 嚴謹的將被濺射的產物與過渡游離的程序分開，這使得發生在 SIMS 裡的 matrix effect 在 SNMS 中大大降低<sup>(1,5)</sup>。如圖 5 所示，SIMS 在不同氧分壓對 InP 的檢測結果<sup>(2)</sup>，「oxygen matrix effect」對 In<sup>+</sup> 有非常顯著的影響，對 SIMS 的定量檢測需要格外小心。

#### 1. 微成份檢測

在薄膜成份檢測與材料表面的成份檢測，成份檢測的靈敏度與定量的精確度是我們同時要注意的

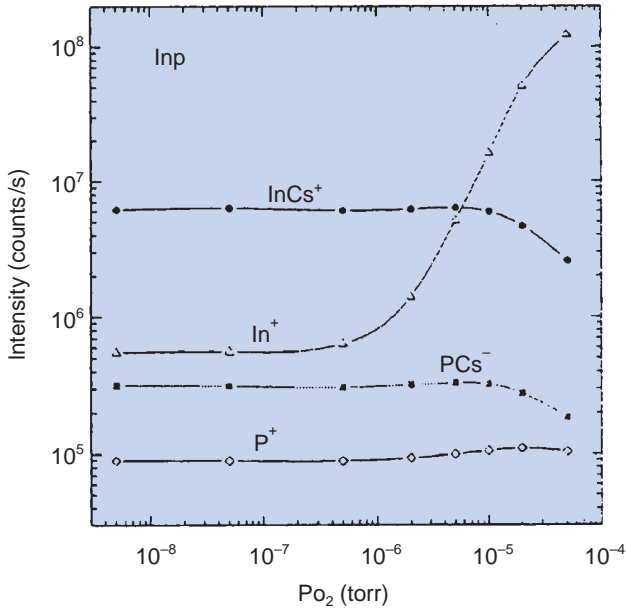


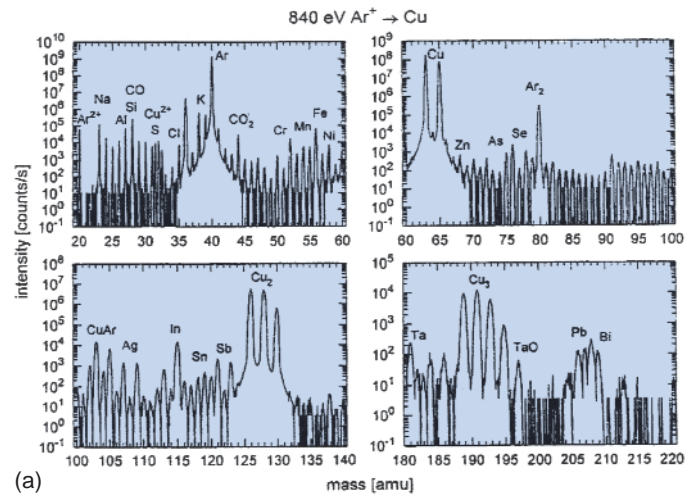
圖 5. SIMS 在不同氧分壓對 InP 的檢測結果。

事項。SNMS 與 SIMS 之成份檢測的靈敏度分別為 1 ppb 與 1 ppb；在定量的精確度上，SIMS 面對絕緣態樣品電荷累積的問題以及「matrix effect」影響其成份定量的精確度，目前可以利用「MCs<sup>+</sup>」的檢測分析方法來克服「matrix effect」，但是在檢量線的建立與維護上依然是非常的複雜<sup>(8)</sup>。SNMS

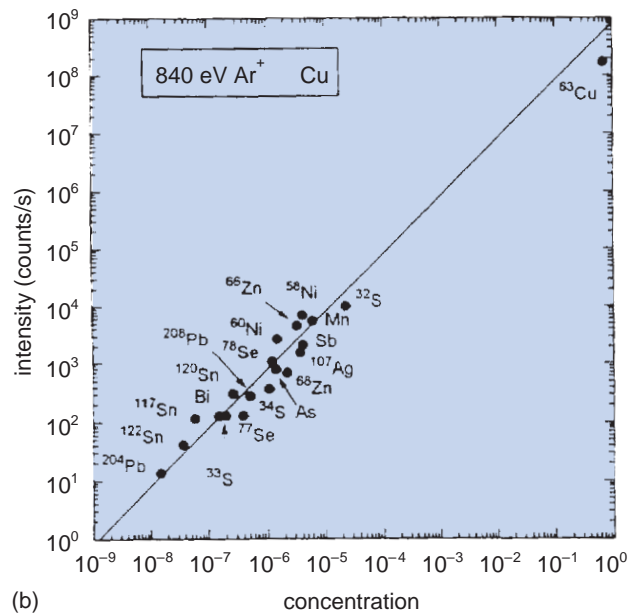
表 5. RSF (relative sensitivity factor)。

Element	Concentration	DC <sub>u</sub> /D <sub>x</sub>
S	$2.5 \times 10^{-5}$	0.38
Cr	$7.3 \times 10^{-6}$	0.53
Mn	$6.1 \times 10^{-6}$	0.45
Ni	$5.9 \times 10^{-6}$	0.91
Cu	0.99993	1
Zn	$1.2 \times 10^{-5}$	0.82
As	$1.4 \times 10^{-6}$	0.45
Se	$5.1 \times 10^{-6}$	0.74
Ag	$7.2 \times 10^{-6}$	0.61
Sn	$8.0 \times 10^{-7}$	0.22
Sb	$4.2 \times 10^{-6}$	0.28
Pb	$9.8 \times 10^{-7}$	0.61
Bi	$1.5 \times 10^{-7}$	0.29

\* Ref. (10)



(a)



(b)

圖 6. (a) SNMS 對標準 Cu (NBS 495) 樣品的檢測結果，(b) SNMS 對標準 Cu (NBS 495) 樣品質譜訊號強度與成份濃度的關係。

以隔離「被檢測的樣品」與「post-ionization」的設計以及「低電壓的離子轟擊方式」來克服「matrix effect」，同時再以「high frequency mode」解決絕緣態樣品電荷累積的問題，<sup>(7)</sup> 因此 SNMS 有相當優越的微成份定量能力。

圖 6 為標準 Cu (NBS 495) 樣品，利用 SNMS 的檢測結果<sup>(9,10)</sup>，圖 6(a) 中由  $10^9$  至  $10^0$  的訊號檢測範圍顯示出 SNMS 具有 1 ppb 的解析能力。圖 6(b) 繪出 SNMS 質譜訊號強度與成份濃度的關係。定

義「relative sensitivity factor  $D_{Cu}/D_X$ 」： $D_{Cu}/D_X = c_X I_{Cu}/c_{Cu} I_X$ ，其中「 $c$ 」代表濃度，「 $I$ 」為量測訊號的強度，表 5 是由圖 6 的實驗結果導出的 RSF (relative sensitivity factor)，RSF 是 SNMS 建立檢量線的基本資料。如圖 6 所示 Pb 的總濃度為  $10^{-6}$ ， $^{204}\text{Pb}$  為 Pb 的同位素， $^{204}\text{Pb}$  的比例為 Pb 的 1.5%， $^{204}\text{Pb}$  的濃度清楚的量測出為 15 ppb。

## 2. 縱深成份分佈檢測

多層薄膜的分析及超薄薄膜的檢測分析上，縱深成份檢測技術是相當重要的工具。在多層薄膜的樣品中若含有介電膜，這介電膜累積電荷的性質常使檢測受到干擾與阻礙。對於 SNM，多層薄膜中含有介電膜，SNMS 可利用「high frequency mode」進行樣品檢測<sup>(7)</sup>。如圖 7 所展示的<sup>(5)</sup>，可以清楚的分辨出每周期深度僅為 3.5 nm 的 W/Si 的多層薄膜，並且 240 nm 的 69 層 W/Si 層狀超薄膜樣品在短短 600 秒內就完成檢測，這是 SIMS 所無法比擬的功能。在速度即是成本的檢測應用技術裡，SNMS 快速的縱深成份量測能力是其競爭的優勢。

目前積體電路的製造技術對「CMOS gate oxide」厚度的要求已到 3 - 4 nm，文獻 (8) 顯示面對如此薄的介電膜，利用 SIMS「 $\text{MCs}^+$ 」檢測與 XPS 的檢測結果相互比對，SIMS 已經降低「matrix effect」，但尚無法完全避免。

## 3. 成份影像掃描檢測

元件表面成份的二維掃描技術或是表面污染的分佈鑑定技術，在薄膜元件製程分析上具有相當貢獻。SNMS 分離轟擊態的離子束橫向解晰能力約 1  $\mu\text{m}$ 。文獻 (10) 中所展示的 SNMS 與 SIMS 的二維成份影像掃描檢測比對，SIMS 的「matrix effect」容易造成成份分佈分析的誤判，相對於 SNMS 就無此顧慮。在文獻 (11) 中，利用 SIMS「 $\text{MCs}^+$ 」及「stylus profilometer scans」的協助判斷，已成功的進行三度空間的成份分佈鑑別分析。

## 四、後語

由文中比較可知，e-gas SNMS 在檢測速度、

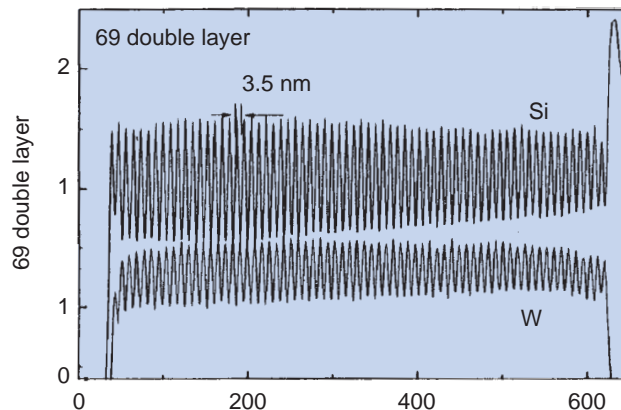


圖 7. SNMS 對 240 nm 的 69 層 W/Si 層狀超薄膜樣品在 600 秒內的檢測結果。

超薄的多層薄膜的成份檢測以及微成份的檢測上，皆有相當優越的能力。若能善用 e-gas SNMS 的檢測特性，可期待的，在積體電路的閘極製程分析、通訊用的多層磊晶膜分析，以及奈米材料微成份與介面表面的成份結構分析上，皆會有相當大的幫助。

新型的 e-gas SNMS 機型 INA-X (請參見圖 8) 是包括二次中性粒子質譜儀及 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)。這種機型不單包括表面和薄膜分析所需的成份分析、深度成份解析度 (depth profile resolution) 及平面解析度外，更加上 XPS 的化學鍵分析。此兩儀器可當場 (*in situ*) 測量，可同時了解膜層內部的成份及鍵結。本文雖未介紹，卻值得讀者注意。

## 參考文獻

1. H. Oechsner, *Thin Film and Depth Profile Analysis*, chapter 4 (1984).
2. A. Wucher, *Surface and Thin Film Analysis in Glass Coating - Surface and Thin Film Analysis with Electron and Mass Spectrometric Techniques*, <http://www.ilp.physik.uni-essen.de/wucher/tatf98/tatf98.html>
3. A. Benninghoven, F. G. R denauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry* (1987).
4. E. H. Oechsner, *Plasma Phys.*, **16**, 835 (1974).
5. H. Oechsner, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **143**, 271 (1995)
6. Y. Higashi, *Spectrochimica Acta, Part B*, **54**, 109 (1999).
7. H. Oechsner, *Thin Solid Films*, **341**, 105 (1999).

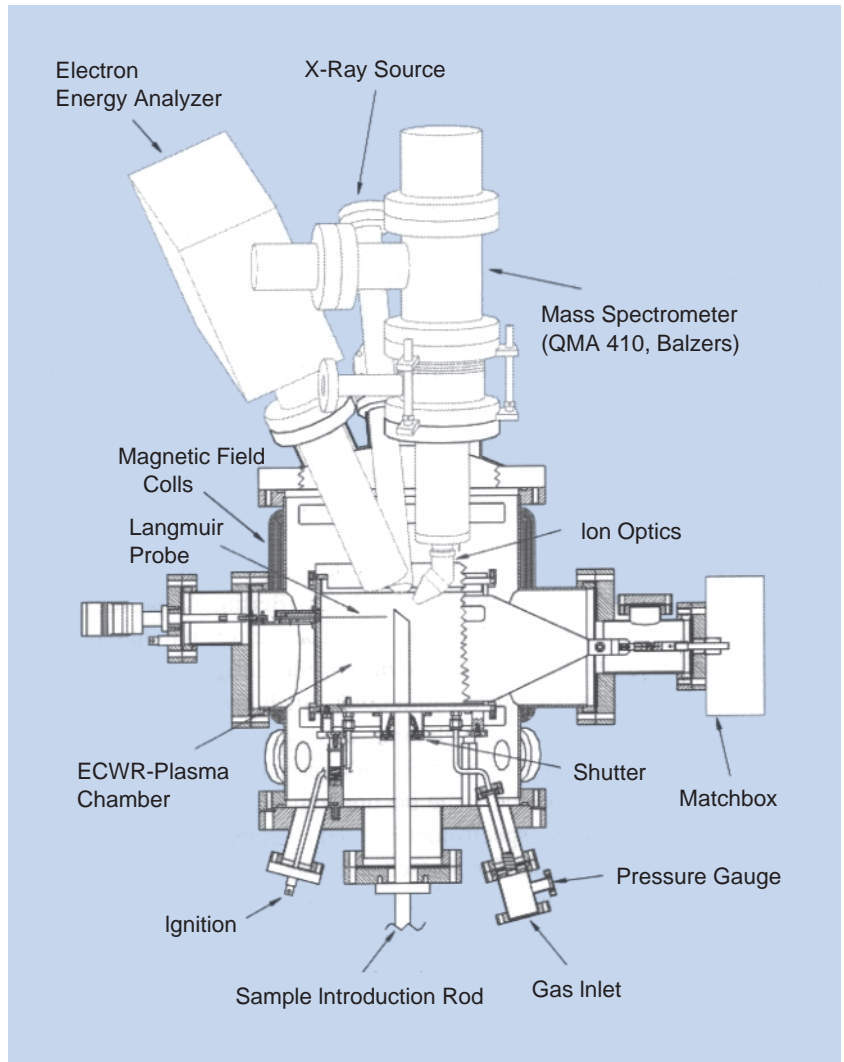


圖 8.  
INA-X 的結構，包括 X-ray source 及 electron energy analyzer 所組成的 XPS。

8. C. A. Bradbury and C. Blackmer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18** (4), 1056 (2000).  
9. H. Gnaser, H.-J. Schneider, and H. Oechsner, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **136**, 1023

(1998).  
10. H. Gnaser, H. Oechsner, and H.-J. Schneider, *Applied Surface Science*, **120**, 220 (1997).  
11. Hubert Gnaser, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15** (3), 445 (1997).