

國立臺灣大學工學院材料科學與工程研究所



碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以 $\text{Ar}_{2500}^{+}\text{-O}_2^{+}$ 共濺射增強軟材料之二次分子離子質譜

Enhancement of molecular ion intensity by $\text{Ar}_{2500}^{+}\text{-O}_2^{+}$
cosputtering for depth profiling of soft materials in secondary ion
mass spectrometry

朱怡璇

Yi-Hsuan Chu

指導教授：薛景中 博士

Advisor: Jing-Jong Shyue, Ph.D.

中華民國 104 年 7 月

July, 2015



致謝

本論文能夠完成，需要要感謝的人太多了.....那就一一來說吧！

首先要非常感謝我的指導教授---薛景中博士，每當在我研究過程中遇到困難、無法解釋的現象時，給予我思考方向的指導，而當儀器出狀況時，**老大**您也是比我們任何人都還著急，不管時間多晚、人在那兒，都會親自趕到事發現場，馬上動手處理，積極的替我們狂 line 工程師，在此，也要非常感謝 **Wensly** 經理及 **Ice** 工程師的大力相挺與幫助，辛苦您們了，有您們的幫忙實驗才能順利進行！

而在碩士生涯的最後時期，能夠有這珍貴的機會遇到 shyue lab 的實驗大老---**煒淳**學長，真心覺得這是上帝的安排呀！感謝您日常的叮嚀，教導我在學習上以及面對問題時，所應抱持的態度，另外，我也會記住您給予我的八字箴言：「不急不徐，氣定神閒」，真的是一千兩百萬的感謝啦，你懂得！接著當然還有我們 shyue lab 偉大的廖爸比---**華揚**學長，能夠跟著華揚學長學習，真的感到很幸運，因為經由學長的訓練，功力真的是大增，感謝您提供許多寶貴的建議，使我的研究才能更加順利完成。

另外，在我寫 poster 期間，謝謝**熊爺**大力的幫忙修改我這台式的英文，也要感謝熊爺您耐心的教導我儀器方面之問題，而遇到 T5 狀況不佳時，感謝能夠有您陪我共患難，度過鬱悶的日子，且從熊爺您的身上也讓我學到如何有效率的做事，實驗室沒有您不行呀！在這一路上也要非常感謝**小岡**學長，不僅熱心的幫忙我解決實驗過程中所遇到的困難，也不厭其煩的為我解惑，你真的是問不倒耶，超牛的！在此，也要感謝"小岡學長輔助我製造了許多小故事"，帶給實驗室許多的歡樂！感謝**麥哥**的默默關心，雖然僅僅只是平日中隨口的問候：「這個 GUN 真的很難調吼、論文快寫好了嗎、AFM 掃得如何呀、口試加油唷！」但每次聽到時，內心都有一股熱熱的氣息在流動，超級感動的！還有我們實驗室的暖男---**偉倫**學長，每當我實驗

做得很晚時，總是會叮嚀並監督我要記得吃晚餐，此外，您也時常熱心的與我討論實驗，分享您的想法，謝謝您!

感謝鈞浩、小捲在我碩一時，就開始督促我要趕快進行實驗，你們也分享許多研究過程中所得到的經驗，也要感謝丁丁，當時跟隨你養成了良好的生活習慣，早起運動讓我舒緩了許多研究上的壓力，咱們一同運動、讀書、努力做實驗的日子，真的過得很充實、很滿足，更要感謝遠在美國的您，也不忘為我加油打氣。感謝我的 lab 情人---昱璇，每次一見到我就往我身上撲，相信身邊的人都能感受到妳對我濃濃的愛與關心，在我沮喪、沒有自信時，你總是鼓勵我、讓我依靠，愛你唷!還有那跟我超搭的好同學、好夥伴---國瑞，不論是課業、研究、或生活上，感謝都能夠有你罩著，彼此一起討論、一起奮鬥、也一起發牢騷，培養出了革命情感，能夠與你當同學真的很開心!感謝貞儀在 LAB 陪我大聲唱歌、抒發情緒，你總是非常細心的幫我注意身邊的小細節，使得在準備碩士論文與口試過程中，可以放一百萬個心，能夠順利的完成真的要感謝妳!謝謝鵬仁你每天激勵我，對任何事情也替我想得很周到，我兩彼此之間真是坦誠相見，有話就說，所給的建議也是恰到好處，你真的是我的顧問!感謝在口試過程中柏鈞、成功、奕緯幫忙錄音、做記錄，以及感謝你們滿滿的支持。

接著也要謝謝中山十人公投所的成員，感謝你們遠在南部的關心，時常打電話來呼喚我趕快畢業、別再偷懶、快去與你們同在，使我不感到孤單。感謝寶哥對我的支持與陪伴，謝謝你這一路上包容我的壞脾氣，體諒我無法喬出更多的時間給你，謝謝你時常與我一起想辦法想到深夜，即使工作再忙也是我第一。最後非常感謝我的家人一直以來對我的支持與鼓勵，有你們這強而有力的後盾，使我能有動力繼續下去!

因為有你們大家，研究生活才得以充滿活力，由衷感謝一路上陪伴的你們，僅將此論文所得到的喜悅與各位分享。

中文摘要



氣體簇離子團 (gas cluster ions)是由許多原子共同組成的離子團，做為濺射離子源時，由於其在相同電壓下，濺射能量會分散於各粒子且集中於分析物表面，可使表面飛濺出的二次離子產率增加，亦不易形成小片段分子，因此近年來引起廣大的研究，已被證明是分析生物樣本及軟性材料頗具發展潛力的一項技術。但一般而言，分子量大的訊號通常較弱，將不利於分析，因此，若可以增強這些分子離子訊號，則可使 SIMS 的應用更為廣泛。

本研究以聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET)為基板，使用時間飛行二次離子質譜 (ToF-SIMS)偵測表面二次離子，比較 Ar_{2500}^+ 簇離子源與使用低能量 O_2^+ 離子源共同濺射 PET 基板時，觀察其特徵破片的訊號強度變化，主要目的為在作濺射的同時，不僅可以保存其化學結構不受破壞，也能增強其飛濺出的二次正離子產率，在最後，也分別使用表面輪廓儀與原子力顯微鏡，量取濺射速率及濺射後的表面形貌。

研究過程中觀察到，單獨以 Ar_{2500}^+ 或 O_2^+ 濺射時，分子離子訊號強度均隨濺射時間有降低的現象，但當利用共濺射技術，由於濺射速率的提升，以及表面受氧化所形成的 OH 可促進質子之交換，因此整體的訊號強度達到穩定，實驗也顯示與低電壓的 O_2^+ 做共濺射時，隨著 O_2^+ 電流密度的增加，氧增益的效應逐漸顯現出來，相對的於高電壓下，越高電流密度的 O_2^+ 做共濺射時，反而因有額外的表面損傷未能完全移除，訊號增益的強度因此受壓抑。

綜合以上討論，本實驗發現使用 $10\text{ kV } 2 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ Ar_{2500}^+ 與低電壓、高電流密度 ($200\text{V } 32 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$) 或高電壓、低電流密度 ($500\text{V } 2 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$) 的 O_2^+ 進行共濺射時，可得到理想的縱深分布分析。

關鍵字： Ar_{2500}^+ - O_2^+ 共濺射，縱深分布分析，表面分析，靜態二次離子質譜術，聚對苯二甲酸乙二酯

Abstract

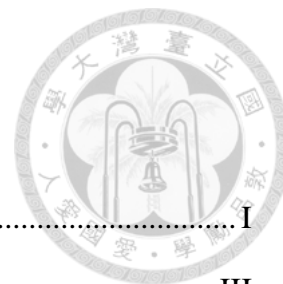


Over the last decade, cluster ion beams displays its capability for depth profiling organic materials and biological specimens. Compared with monatomic ion beams, cluster ion beams possess non-linear enhancement of sputter yield, minimum damage accumulation and generate high mass fragments during sputtering. These properties allow the successful secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis of soft materials beyond the static limit. While the intensity of molecular ions of high mass is still low, enhancing the intensity of these secondary ions while preserve samples in their original state is the key to high sensitivity molecular depth profiles. In this work, bulk poly(ethylene terephthalate) (PET) was used as modeling materials and was analyzed using a time-of-flight (ToF) SIMS with a pulsed Bi_3^{2+} primary ion. 10 kV Ar_{2500}^{+} gas cluster ion beam (GCIB) and low kinetic energy (100-500 V) oxygen ion beam (O_2^{+}) were employed to co-sputtering for depth profile and examining the effect of beam parameters to the yield of positive secondary ions. The result of depth profile showed that the characteristic signal of PET declines steadily during GCIB sputtering. In other words, damage accumulation was observed. On the other hand, the secondary ion intensity can reach a steady state and was enhanced during GCIB- O_2^{+} cosputtering. Since the secondary ions were generated by a fixed Bi_3^{2+} bombardment and was independent to the sputtering beam parameter, this enhancement of intensity is attributed to the enhanced ionization yield. This enhanced ionization yield is attributed to the oxidation of molecules and the formation of hydroxyl group that serve as a proton donator to particles emitted from the surface. The enhanced ion intensity also masked the damage to the chemical structure hence steady signal intensity is obtained. However, as O_2^{+} is known to alter chemical structure and damage accumulation is apparent

beyond the static limit, high kinetic voltage and fluence leads to the suppression of molecular ion intensity. Nevertheless, with optimized Ar_{2500}^{+} and O_2^{+} ratio that leads to enhanced ionization yield while the damage is masked, improved depth profile is obtained. The results indicated that optimized GCIB- O_2^{+} cosputtering could provide improved depth profiles from soft materials in terms of sensitivity and preserve the chemical structural in the remaining surface.

Keyword: Ar_{2500}^{+} - O_2^{+} co-sputter, depth profile, surface analysis, Static-SIMS, PET

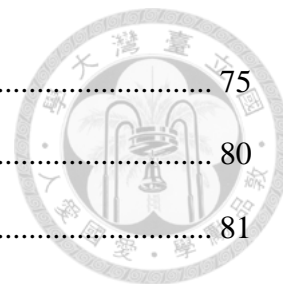
目錄

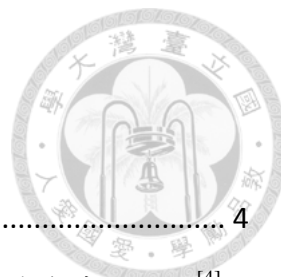


致謝	I
中文摘要	III
Abstract.....	IV
目錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)	4
2.1.1 二次離子質譜儀之基本原理	4
2.1.2 二次離子質譜儀之規格與特徵	5
2.2 縱深分布分析	6
2.2.1 SIMS 用於縱深分析及侵蝕模式	6
2.2.2 損傷累積 (damage cross section)	9
2.2.3 濺射率 (sputter yield).....	11
2.3 單原子、多原子及簇離子源用於二次離子質譜儀的比較	13
2.3.1 簇離子與多原子離子應用於二次離子質譜儀的演進	13
2.3.2 多原子離子與簇離子濺射機制	17
2.4 氣體簇粒子束於二次離子質譜儀的應用 (Gas Cluster Ion Beams, GCIB).....	20
2.4.1 氣體簇粒子束於 SIMS 中之優勢—二次離子產率提高	21
2.4.2 氣體簇粒子束於 SIMS 中之優勢—損傷機率低	23

2.4.3 氣體簇粒子束於 SIMS 中之優勢—有利縱深分布分析	25
2.5 增強二次離子訊號的方法與機制	29
第三章 實驗及儀器介紹	33
3.1 實驗基材	33
3.2 實驗儀器簡介	33
3.2.1 飛行時間二次離子質譜儀 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS).....	33
3.2.1.1 一次離子源 (primary ion source)	34
3.2.1.2 質量分析器 (mass analyzer)	37
3.2.1.3 偵測器 (ion detector)	40
3.2.2 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope).....	42
3.2.3 探針式表面輪廓儀 (Stylus Surface Profilometer)	45
3.3 實驗步驟	46
3.3.1 試片清洗及製備	46
3.3.2 ToF-SIMS 分析	46
3.3.3 AFM 量測	48
3.3.4 Stylus Surface Profilometer 量測	48
第四章 實驗結果與討論	49
4.1 所選用特徵破片	49
4.2 比較 O ₂ 離子源的縱深分析結果	50
4.2.1 O ₂ ⁺ 離子源之電壓對訊號的影響	50
4.2.2 O ₂ ⁺ 離子源之電流密度對訊號的影響	56
4.3 共濺射離子源在不同條件下進行縱深分析結果比較	61
4.3.1 共濺射 O ₂ ⁺ 離子源之電壓對訊號的影響	64
4.3.2 共濺射 O ₂ ⁺ 離子源之電流密度對訊號的影響	71

4.4 濺射速率與表面形貌結果之比較	75
第五章 結論	80
Reference	81





圖目錄

圖 1 二次離子質譜之基本原理示意圖 ^[3]	4
圖 2. 各種不同縱深分析結果示意圖，灰色線為分析訊號，黑色線為基材訊號 ^[4]	7
圖 3. 離子濺射示意圖 ^[5-6]	8
圖 4. (a)離子束濺射高分子塊材的 SIMS 縱深分析及 (b)高分子於濺射過程中所對 應的結構損傷示意圖 ^[7]	8
圖 5. 以 15 keV Au ⁺ 濺射膽固醇後所得之損傷截面積圖 ^[8]	10
圖 6. 分別以 He (Δ)、Xe (\diamond)、Ar (\blacksquare)、Xe (+,理論)及 Ar (x, 理論)離子源濺射金 屬鋁所得到的濺射產率 ^[8]	12
圖 7. 比較以 207 keV Te ⁺ 及 414 keV Te ₂ ⁺ 濺射多晶銀基板的濺射產率 ^[14]	15
圖 8. 分別使用 Ar ⁺ 與 SF ₅ ⁺ 為濺射源之 PMMA 縱深分布分析圖 ^[22]	15
圖 9. 比較以 20 keV 的 C ₆₀ ⁺ 、Ar ₆₀ ⁺ 和 Ar ₁₀₀₀ ⁺ 濺射後的 PS1000 之質譜圖 ^[25]	16
圖 10. Si 表面承受(a)100 V、500 V Ar ⁺ 及 (b) 1 kV Ar ₁₀ ⁺ 離子源濺射之截面模擬圖 ^[26]	19
圖 11. 藉由分子動力學模擬不同大小氬簇離子源濺射後，計算位移的矽原子數目， 並與實驗結果的損傷層厚度做比較 ^[27]	19
圖 12. GCIB 結構示意圖 ^[24]	20
圖 13. 利用(a) Ar ₁₄₀₀ ⁺ 和 (b) Ar ⁺ 分析(Asp) ₆ 薄膜之二次離子質譜圖 ^[29]	22
圖 14. 不同尺寸的氬簇離子入射源對 GlyGlyGly 二次離子訊號強度之影響 ^[30] ...	22
圖 15. 觀察以不同能量的 Ar ⁺ 濺射 PI 基板後，接著以 10 keV Ar GCIB 濺射的表面 化學元素組成之變化 ^[31]	24
圖 16. 以 5.5 keV Ar 簇離子團分析(a) PMMA (b) PS (c) PC 薄膜之縱深分析 ^[33] ..	27
圖 17. 不同的濺射源濺射富勒烯 (Fullerene)過程中所引起的交聯反應程度 ^[34] ...	27
圖 18 使用 5.5 keV Ar 簇離子團分析多層結構的縱深分布之結果 ^[37]	28

圖 19. 以 C_{60}^+ 與 O_2^+ 共濺射 PET 4 小時後之 X-ray 光電子能譜分析 ^[58]	32
圖 20. 比較 C_{60}^+ 有無與 O_2^+ 共濺射 (a)PET(b)海藻糖(c)胜肽之二次離子質譜圖 ^[58]	32
圖 21 SIMS 基本構造示意圖 ^[59]	34
圖 22. 電子轟擊式離子源 ^[8]	36
圖 23. 雙電漿離子槍示意圖 ^[60]	36
圖 24. 場游離式的液態金屬離子槍示意圖 ^[8]	37
圖 25. 磁偏式質譜儀示意圖 ^[60]	39
圖 26. 四極式質量分析器示意圖 ^[61]	39
圖 27. 時間飛行質量分析儀示意圖 ^[62]	40
圖 28. Faraday Cup 示意圖 ^[63]	41
圖 29. Microchannel plate 示意圖 ^[64]	41
圖 30. AFM 架構圖 ^[66]	43
圖 31. AFM 針尖與分析表面作用力示意圖 ^[67]	44
圖 32. Tapping mode 掃描表面方式 ^[68]	44
圖 33. 探針式表面輪廓儀示意圖	45
圖 34. TRIFT 質量分析器示意圖 ^[69]	47
圖 35. 實驗中所使用的離子源示意圖	47
圖 36. PET 結構式	49
圖 37. Bi_3^{2+} 離子分析 PET 塊材之正離子質譜圖	49
圖 38. 於 O_2^+ 電流密度為 $2 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下，比較 200 V、250 V、500 V 濺射 PET 塊材並分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度	52
圖 39. 於 O_2^+ 電流密度為 $8 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下，比較 200 V、250 V、500 V 濺射 PET 塊材並分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度	53
圖 40. 於 O_2^+ 電流密度為 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下，比較 200 V、250 V、500 V O_2^+ 濺射 PET	

塊材並分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度	54
圖 41. 以 200 V 的 O_2^+ 為離子源,比較電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 的 O_2^+ 濺射 PET 塊材並經分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度	58
圖 42. 以 250 V 的 O_2^+ 為離子源,比較電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 的 O_2^+ 濺射 PET 塊材並經分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度 ...	59
圖 43. 以 500 V 的 O_2^+ 為離子源,比較電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 的 O_2^+ 濺射 PET 塊材並經分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度 ...	60
圖 44. 使用 10 kV $2 \times 10^{-6} A/cm^2$ 的 Ar_{2500} 離子源對 PET 塊材做縱深分布分析	63
圖 45. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 kV 2 \times 10^{-6} A/cm^2$)分別與 200 V、250 V、500 V , 而電流密度固定為 $2 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的(a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度	66
圖 46. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 kV 2 \times 10^{-6} A/cm^2$)分別與 200 V、250 V、500 V , 而電流密度固定為 $8 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的(a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度	67
圖 47. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 kV 2 \times 10^{-6} A/cm^2$)分別與 200 V、250 V、500 V , 而電流密度固定為 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的(a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度	68
圖 48. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 kV 2 \times 10^{-6} A/cm^2$)與電壓固定為 200V,而電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度	72
圖 49. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 kV 2 \times 10^{-6} A/cm^2$)與電壓固定為 250V,而電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度	73
圖 50. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 kV 2 \times 10^{-6} A/cm^2$)與電壓固定為 500V,而電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$	

(b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度	74
圖 51. 以各種濺射條件對 PET 做縱深分析的濺射速率之比較圖	78
圖 52. PET 受 Ar_{2500}^+ 與 O_2^+ 濺射一小時後的表面粗糙度之比較圖	78
圖 53. (a)濺射前及 (b)使用 $10\text{ kV } 6 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2 Ar_{2500}^+$ 一小時後的 PET 表面形貌	79



表目錄

表 1. Ga^+ 與 C_{60}^+ 濺射源對不同高分子材料做濺射之比較 ^[23]	16
表 2. 於各條件濺射 PET，以特徵峰 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3]^+$ 、 $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4]^+$ 之訊號做分析所得到的 參數值	55
表 3. 於各條件下濺射 PET 時，並以特徵峰 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3]^+$ 之訊號做分析所得到的參數 值	69
表 4. 於各條件下濺射 PET 時，並以特徵峰 $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4]^+$ 之訊號做分析所得到的參 數值	70
表 5. PET 經 Ar_{2500}^+ 與 O_2^+ 離子源濺射後的表面粗糙度與濺射速率	77
表 6. 以 $10\text{ kV } 6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 的 Ar_{2500}^+ 與不同條件下的 O_2^+ 共濺射一小時後的 PET 表面形貌，其掃描範圍均為 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 。	79




第一章 緒論

1.1 前言

研究材料表面特性之表面分析技術種類繁多，其中又以歐傑電子能譜 (Auger electron spectroscopy, AES)、X-ray 光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 及二次離子質譜儀 (Secondary ion mass spectro, SIMS) 使用最為普遍。AES 分析技術是量測來自材料中化學元素的歐傑電子 (Auger electron) 訊號，其是以電子束將樣品中原子的內層電子打飛，此時便會在原子內層產生一個電洞，由於高能階電子不穩定，便會填補進來，並以兩種形式釋放能量差，一種方式為放出 X 光，另一種方式為激發另一個電子，此激發的電子稱為歐傑電子，由於不同化學元素所激發的歐傑電子能量不同，AES 就是利用此特點量測定並鑑定材料表面的化學特性。XPS 分析則是利用 X 光作為激發源，材料表面上因光電效應，將原子中的內層電子打出，藉由量測此光電子能量，以分析表面的化學特性。但前兩者分析技術僅可以用來鑑定表面的元素 (H、He 例外) 及化學鍵結狀態，然而，若想瞭解分子資訊，則可以使用 SIMS 技術，SIMS 的原理乃是利用離子源激發樣品表面，再以質譜儀檢測遭濺射離開樣品表面的帶電離子質量，以 SIMS 分析不僅可以分析所有元素、包括同位素，除此之外，還可以偵測大的分子破片訊號，除此之外，SIMS 的偵測極限可以達到百萬甚至億萬分之一。

以 SIMS 分析時，一次離子源是影響二次離子破片產生的關鍵因素，起初發展是使用原子離子束，如： Ar^+ 、 Ga^+ 、 Cs^+ 或 O_2^+ ，但是單原子離子容易因為穿透深度太深，對於待分析的次表面擾動太多，破壞了化學結構資訊，造成飛濺出來的二次離子破片太少，尤其對於軟質材料而言，損傷殘留嚴重，此將不利於做縱深分佈分析，於是各式多原子離子及簇離子 (cluster ion)相繼被發展出來，例如： SF_5^+ 、 Bi_n^+ 及 C_{60}^+ 等。與傳統的原子型離子相比，多原子離子或簇離子在撞擊分析物表面



後，即破裂成多個原子，能量平均分散，因此各原子僅具相對低的能量，穿透深度淺，可停留在表面而使表面飛濺出的二次離子增多，亦不易造成次表面層的結構損傷，因此多原子或簇離子濺射源於 SIMS 分析中相當具有發展潛力。近幾十年來，氣體簇離子束 (gas cluster ion beams, GCIB)，例如： $\text{Ar}_{1000-15000}^{+}$ 、及 $\text{N}_{2000-3000}^{+}$ ，更是廣受重視並發展成為濺射源。

1.2 研究目的

雖然 SIMS 有極高的偵測靈敏度，可協助解析各類的材料，然而 SIMS 於解析有機或生物分子時有一缺點，即對於高分子量的分子之二次離子產率低，其是決定能否成功分析的關鍵因素，因此提升分析物的二次離子的產率是必須的。

在一般 SIMS 分析中有許多方法可以用來增加分析物的分子特徵訊號，例如：metal-assisted SIMS (MeA-SIMS)、matrix-enhanced SIMS (ME-SIMS) 以及 water vapor deposition SIMS 等，但是以上方法有許多的限制，像是 MeA-SIMS，其輔助性之材料在濺射過程中會被移除，因此只能用於 SSIMS 分析，ME-SIMS 的方式則是由於必須要使用可增強離子訊號的材料當基質，但其基質選擇限制多，且有造成分析物表面汙染的可能性，至於 water vapor deposition SIMS 在試片準備及儀器設備上較複雜，因此上述這些方式於實際應用上較困難。

研究中顯示使用反應性氣體離子亦可以提升二次離子產率，一般氧離子 (O_2^{+}) 用來提升二次正離子訊號，而二次負離子訊號增益則是利用銫離子 (Cs^{+}) 做化學濺射，兩者在濺射過程中都可以降低基質效應，提高二次離子產率，達到低偵測極限的要求，因此目前常被用來當作濺射離子源。

本次實驗所選用的材料是聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene terephthalate, PET)，其常用於民生工業上，此外，在 SIMS 分析的領域裡，PET 的化學結構與分子破片已經有很詳盡的研究^[1]，因此我們選用 PET 當作典型的試片，藉此探討

縱深分析過程中，濺射離子槍對有機高分子的影響，本研究使用簇離子源搭配低能量的氧離子源對 PET 共濺射，檢測是否能夠有效利用氧離子源增強二次正離子強度，另一方面藉由簇離子源的特性，能夠有效移除損傷，保留表面之化學結構。



第二章 文獻回顧

2.1 二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)

2.1.1 二次離子質譜儀之基本原理

質譜儀是一種測量帶電粒子質量/電荷 (m/z) 的分析方法^[2]，具有類似指紋辨識的功能，自 20 世紀中葉開始，質譜逐漸成為太空、地質、材料、醫學、藥學及生命科學等領域中不可或缺的儀器。

二次離子質譜儀基本原理是利用具有能量的一次離子束，在一定的入射角度下轟擊固態樣品表面，一次離子碰撞樣品會誘導濺射出各種各樣的粒子，包括電子、離子、分子離子和中性的原子及分子，圖 1^[3]為其示意圖，二次離子質譜儀主要分析飛濺出的二次離子，飛濺出的二次離子會經由一電場加速，進入離子質量分析器，利用電場或磁場的偏轉將不同質荷比在空間上或時間上分離，這些離子被偵測器偵測後即可得到荷質比與相對強度的圖譜，稱為質譜。

由質譜圖可以得到樣品表面的化學資訊，一般而言，二次離子質譜儀具有優異的偵測極限，可量測出固體材料中元素含量至百萬分之一或更低的濃度。質譜儀因其高靈敏度、分析速度，與分析複雜樣品的解析能力，而成為表面分析領域重要的技術之一。

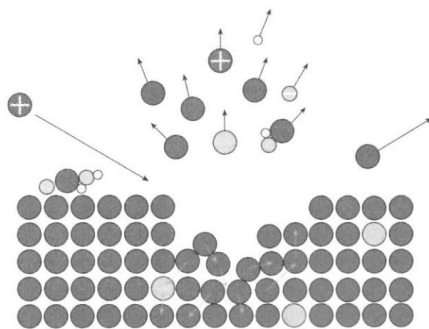


圖 1 二次離子質譜之基本原理示意圖^[3]



2.1.2 二次離子質譜儀之規格與特徵

1940 年，SIMS 首先是由 Herzog 和 Viehboeck 所發明，之後於 1960 年陸續被 Casting 等人將之改造成為更精密的儀器，接著在 1970 年 Benninghoven 才真正將之用於研究及應用上。

SIMS 分析技術可根據離子源的電流密度分為動態二次離子質譜技術 (Dynamic SIMS, D-SIMS) 及靜態二次離子質譜術 (Static SIMS, S-SIMS) 兩種。動態二次離子質譜儀其濺射離子源流通量較高 (約 10^{14} ion/cm²)，濺射速率快，靈敏度可達 ppm，甚至 ppb 等級，在半導體領域裡，常用於微量元素的測定，另外，由於其濺射速率快，主要用於提供縱深分布的資訊，但也因濺射速率過大，易打斷分子鍵結，對表面造成損傷程度較大。靜態 SIMS，如 TOF-SIMS，一次離子電流密度值較低 (約 10^{12} ~ 10^{13} ion/cm²)，其只對表面一到兩個原子層進行分析，因此對表面破壞程度小，通常用於提供表面化學狀態的資訊。



2.2 縱深分布分析

2.2.1 SIMS 用於縱深分析及侵蝕模式

進行縱深分析時，選擇適合的濺射離子源是主要的關鍵，其決定縱深分析成功與否，圖 2 即為不同縱深分析結果示意圖^[4]，若是在理想的濺射條件下，將會得到如圖 2 (a)的縱深分析模型，一般可以依序定義出三個不同的階段，分別為：

region 1: 過渡區 (transient region)，濺射初期，由於訊號可能來自表面的有機汙染物而非分析物，此外，濺射源開始對表面引入傷害累積，因此二次離子特徵破片強度起初會以一指數函數的關係迅速下降。

region 2: 穩定態 (steady-state signal region)，想要獲得理想的分子縱深分布分析，次表面層要避免被先前離子撞擊，即需有足夠的濺射產率以及離子穿透深度淺，使每次分析均為新的表面而且未被破壞，才可使得這區間飛濺出來的二次離子特徵破片訊號呈現平穩，或是持續且緩慢的下降。於 1990 年 Gillen、Simons 及 Williams 提出侵蝕模式^[5-6]，侵蝕模型如圖 3 所示，用以描述隨著離子通量的增加，薄膜表面遭受離子的破壞也漸漸達飽和，若濺射所造成的損傷 (F_{damage}) 與移除破壞 (F_{sputter}) 及新露出來未損傷之次表面層達平衡時，即達到穩定態。

region 3: 界面區 (interfacial region)，為濺射的最後階段，對於薄膜試片，樣品訊號強度下降，而基材訊號強度漸增，直到兩者強度曲線互相交會，表示表面已無待測分析物，只剩下因為之前濺射所造成的損傷層。對於塊材或是較厚的試片而言，表面因為高通量濺射之緣故，開始產生交聯 (cross link) 反應，化學結構發生變化，因此飛濺出的二次離子特徵破片迅速減少。

與圖 2(a)相比，圖 2(c)是在非理想的濺射條件下，其樣品化學結構將受到嚴重的破壞，導致訊號強度大幅且快速的下降，即所使用的濺射離子源無法有效的濺出二次離子的訊號，而與基板交會的界面區則呈現明顯的分布。另外，對於某些試片，濺射過程是介於理想與非理想的狀態，訊號會呈現穩定且緩慢的下降，

但是足夠得到隨著深度變化的資訊，如圖 2(b)。

對於塊材而言，即使符合理想的濺射條件，但隨著濺射時間，表面累積高的破壞，以高分子材料而言，其交聯現象越來越嚴重，因此最終訊號也將漸趨下降，如圖 2(d)。

圖 4 則是用來解釋交聯現象^[7]，圖 4(a)中的實線與虛線的差別在於穩定態的狀況，可以發現虛線位於上述所論述的 region 2 時，呈現一穩定下降，其濺射情形如圖 2(b)，這是由於交聯反應速率逐漸增加，或不均勻濺射所導致的，而實線則屬於較理想的穩定態。圖 4 中的區域 I 至 II 的訊號變化，則是代表起初還未被破壞的有機高分子表面（圖 4(b) I）過渡到樣品化學結構斷鏈，及部分發生交聯現象的情形（圖 4(b) II），在濺射過程中，分子鍵結會被打斷，分子破片與自由基將形成，雖然分子破片會留在被濺射過的表面，但是表面自由基會漸漸往試片深處擴散，進一步發生反應，許多分子相互鍵結，交聯形成網絡結構，成為較穩定的分子反應，使的線型或輕度支鏈型的大分子轉變成三為網狀結構，隨著濺射時間越長，此現象越嚴重，當交聯結構累積到一定程度時，如圖 4(b) III 所呈現的，這時能夠飛濺出的二次離子破片變更少，因此訊號迅速的減弱，而此點稱為 Gel point。

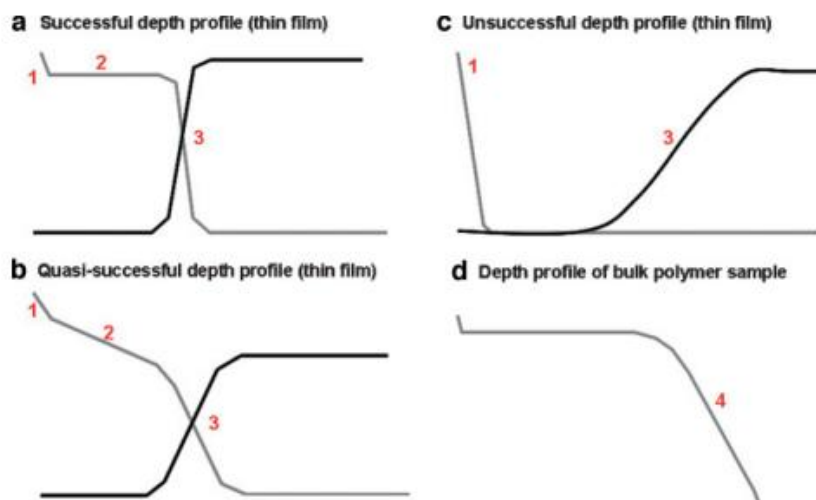


圖 2. 各種不同縱深分析結果示意圖，灰色線為分析訊號，黑色線為基材訊號^[4]

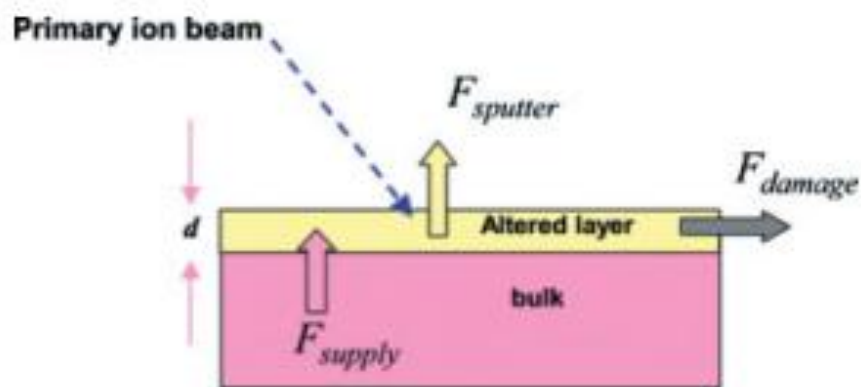


圖 3. 離子濺射示意圖^[5-6]

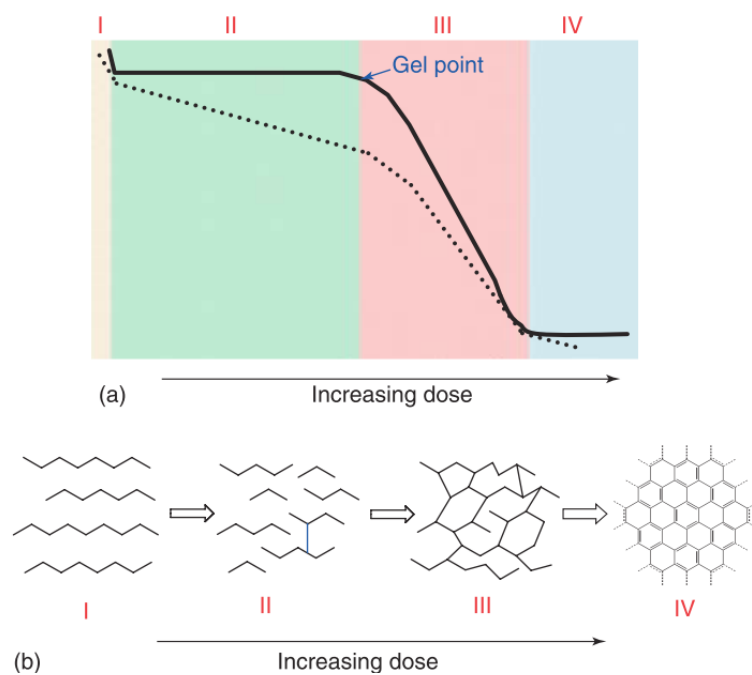


圖 4. (a)離子束濺射高分子塊材的 SIMS 縱深分析及 (b)高分子於濺射過程中所對應的結構損傷示意圖^[7]

2.2.2 損傷累積 (damage cross section)

離子源以幾千伏的能量轟擊分子固體時，固體分子的鍵結將會受離子的撞擊而斷裂，樣品表面的化學狀態因此改變，而由入射離子沉積於樣品的能量，會使材料從表面飛濺而出，包括母分子離子和濺射所造成的損傷，隨著濺射持續進行，表面的損傷將累積，最終達到飽和。對於離子濺射造成的損傷累積量化方式，首先是由 Gillen 等人於 1990 年提出^[8]，之後經由 Cheng 等人於 2006 年做修正^[4, 9-11]，下列的 eq(1)用以描述 SIMS 所得的縱深分布分析之訊號：

$$S(f) = S_{ss} + (S_0 - S_{ss})\exp\left[\left(-\left(\frac{Y}{d} + \sigma_d\right)f\right)\right] \quad \text{eq(1)}$$

S_0 : initial intensity

S_{ss} : signal intensity at steady state

d : the thickness of the altered layer (nm)

f : the primary ion fluence (ion/nm²s)

Y : sputter yield volume (nm³/ion)

σ_d : damage cross section (nm²/ion)

其中，指數函數括號內的項目定義為 effective disappearance cross section (σ_{eff})，

如 eq(2)所示：

$$\sigma_{\text{eff}} = \left(\frac{Y}{d}\right) + \sigma_d = (1 + \varepsilon)\sigma_d \quad \text{eq(2)}$$

eq(2)明確定義離子所造成的損傷， σ_{eff} 是單位離子所造成的損傷截面積，為縱深分析圖中的斜率，訊號強度起初以指數函數下降，即 2.2.1 小節之縱深分析圖中所述的 region 1 (transient region)，若斜率為零，則表示離子源濺射所引入的損傷均能及時被移除，因此沒有損傷累積，例如，理想濺射狀態下的 region 2 (steady-state signal region)。圖 5 是以 15 keV Au⁺濺射膽固醇樣品的縱深分析^[8]，將所得的訊號標準化後取對數，並對一次離子源密度做圖，再利用上述公式擬合後，即可知道有效的損傷截面積值。

另外，定義 $\frac{Y}{d\sigma_d}$ 為 clean-up efficiency (ϵ)，從定義中可知 ϵ 主要是受 Y 及 $d\sigma_d$ 所決定， Y 為單位離子濺射在分析物表面，造成飛濺出的破片的總量，而 $d\sigma_d$ 則為單位離子所造成的未被移除損傷的面積。如果離子源濺射速率高，則 Y 影響遠大於 $d\sigma_d$ ，即 ϵ 值大，表示所引入的損傷層能有效被移除，然而，若是低濺射速率， $d\sigma_d$ 影響將大於 Y ，此時 ϵ 值小，表示利用此離子源對分析物做濺射時，飛濺出的破片量極少，破壞累積高，導致分析物的特徵訊號下降。

因此利用以上所論述的公式，可以探討離子源對分析物做濺射時，在 region 1、2、3 每單位深度對於分析物表面損傷之關係。

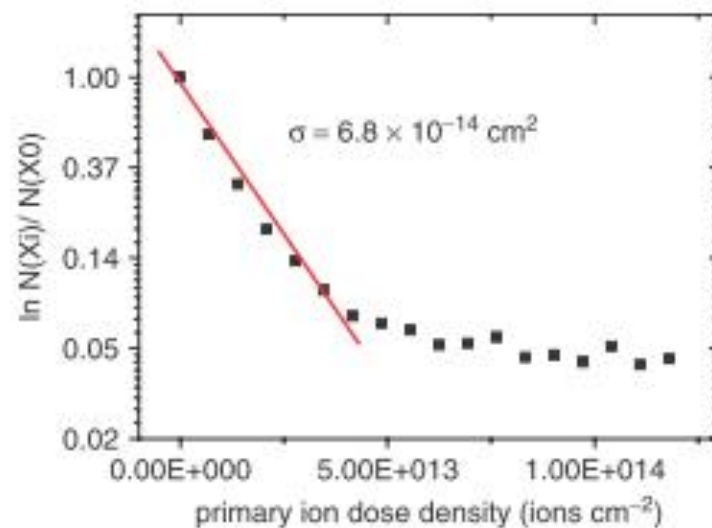


圖 5. 以 15 keV Au⁺濺射膽固醇後所得之損傷截面積圖^[8]



2.2.3 濺射率 (sputter yield)

在做縱深分布分析中，有兩個重要的參數，分別為濺射率以及損傷截面積，濺射率的定義為單位時間內樣品的消耗率，或稱剝蝕率 (erosion rate)，1960 年由 Rol 等人推出簡易的濺射模式^[12,13]:

$$Y \sim K \frac{1}{\lambda(E) \cos \varphi} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad \text{eq(3)}$$

其中，Y 代表原子濺射產率 (atom/ion)，K 為分析物常數， λ 為離子在固體中的平均自由路徑， φ 為入射離子的角度， M_1 和 M_2 分別為撞擊離子和分析物原子的質量，E 則為撞擊離子的能量。

由上式的簡易式子，可以推知濺射率主要受以下幾種參數決定，包括：

(1) 入射離子的質量及能量：

如圖 6 是探討不同離子並以不同能量濺射金屬鋁試片^[8]，觀察其對濺射率的影響，可以發現相對其它質量較輕的離子，使用 Xe 當入射離子時，所得到的濺射率最高，且濺射率在能量 5 與 50 keV 之間漸增，但當入射離子能量超過 50 keV 時，由於可穿透於試片更深處，則傳遞於表面的能量變小，濺射率因此下降，所以當入射離子的質量越大、能量越高，濺射速率則越高，在本節後段有更詳細的討論。

(2) 入射離子的角度：

依濺射離子源轟擊樣品表面的角度，其物理濺射機制可致分為連續碰撞 (cascade collision) 和直接入射 (direct ejection) 兩種，當離子相對於樣品的法線之角度越大，濺射漸漸由 direct ejection 趨於 cascade collision 機制主導，所以入射角度則是通常越小，其濺射速率較高。

(3) 一次離子電流密度：當離子電流密度密度越高，濺射速率越高。

(4) 樣品的密度、溫度：於一般設定範圍內，密度越高溫度越低，則濺射速率越低。

(5) 樣品表面的束縛能：表面束縛能若越高，濺射速率越低。

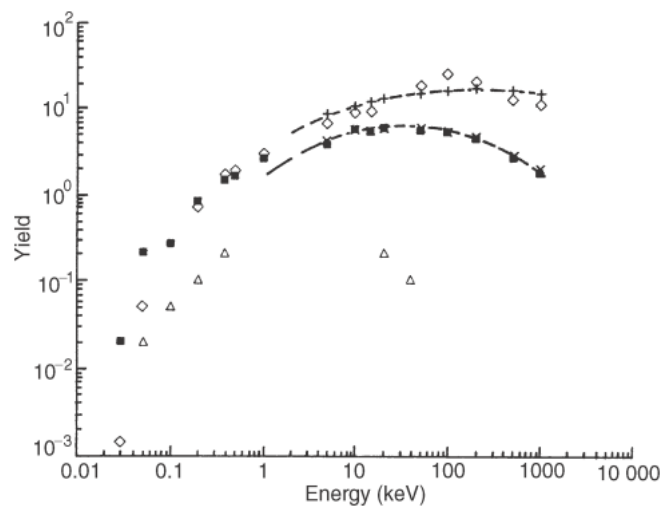


圖 6. 分別以 He (Δ)、Xe (\diamond)、Ar (\blacksquare)、Xe (+, 理論) 及 Ar (x, 理論) 離子源濺射金屬鋁所得到的濺射產率^[8]



2.3 單原子、多原子及簇離子源用於二次離子質譜儀的比較

2.3.1 簇離子與多原子離子應用於二次離子質譜儀的演進

傳統的 SIMS 通常是使用 Ga^+ 、 Cs^+ 、 Ar^+ 和 O_2^+ 等單原子離子當作一次離子束，以分析待測樣品，但當樣品屬於軟性材料時，如：高分子或生物樣品，則必須在 SSIMS 下進行分析，即一次離子源的電流密度必須維持在 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ ion/cm}^2$ ，否則易對表面造成破壞，但是以此方式將導致靈敏度下降，且縱深分布分析之研究會因此受限。目前已有方法改善此問題，即是使用如： SF_5^+ 、 C_{60}^+ 或 Ar_n^+ 等多原子離子或簇離子，替代單原子離子當作一次離子束。

早在 1970 年，Andersen 和 Bay 即發現以雙原子離子源 (Te_2^+) 濺射銀表面時，其濺射產率比單原子離子 (Te^+) 源高，如圖 7^[14]，之後陸續有許多研究著手開始使用多原子離子源，例如 As_2^+ 、 Se_2^+ 、 Sb_3^+ 對材料做濺射^[15-17]，均發現隨著離子源的整體離子質量的增加，濺射產率遠比使用單原子離子源高，而且濺射產率為非線性的強化作用。雖然已經知道多原子離子源的特點，但一直到了 1980 年中期後，多原子離子源才真正被應用於 SIMS 分析上，Wong 等人首先分別使用矽氧烷分子離子 (siloxane molecular) 與汞離子源 (Hg^+) 分析甘油基質內的寡糖 (oligosaccharides)^[18]，其研究結果顯示：相較於 Hg^+ 離子源，矽氧分子離子所得到的寡糖特徵峰訊號要強許多。之後，液態金屬簇離子 (liquid metal cluster ions)，如： Au_n^+ ^[19]、 Bi_n^+ ^[20]，以及其他多原子離子源，如： SF_5^+ 和 C_{60}^+ ，也接著被研發並用於協助 SIMS 的分析。

Koetter 和 Benninghoven 於 1998 年即比較 Ar^+ 、 Xe^+ 、及 SF_5^+ 一次離子源，對 PET、PS 及 PMMA 等高分子材料做分析^[21]，隨著離子槍依序由 Ar^+ 換成 Xe^+ 及多原子離子源 SF_5^+ 時，二次離子濺射產率有顯著的增益，使用簇離子 SF_5^+ 甚至可增加高達 1000 倍，然而損傷機率僅只有微小的增加 (至多達 6 倍)，另外，Gillen 及

Roberson 也利用 SF_5^+ 為一次離子源成功得到矽晶片上的 PMMA 之縱深分析，如圖 8^[22]。

除了 SF_5^+ ，Weibel 於 2003 年使用 10 keV C_{60}^+ 為離子源分析各種高分子材料^[23]，濺射後的損傷機率及濺射產率統整且列於表 1，指出 C_{60}^+ 濺射產率增益遠大於所造成的損傷累積，分析分子資訊的靈敏度有效提高。從此 C_{60}^+ 多原子離子被廣泛用於分析生物、高分子等材料，特別是用以得到樣品之縱深資訊。

然而，雖然 C_{60}^+ 離子束已被證實十分適用於分析生物及有機樣品等軟性物質的化學結構，但對於較厚的樣品進行縱深分析時，由於長時間的濺射，在分析物表面將形成碳沉積，亦有可能引發分析物分子交聯現象，所累積的損傷將阻擾後續的分析，其解析深度亦因此受限，此通常可以藉由改變一次離子束的能量、入射角度以及旋轉試片或於低溫下做濺射等方式，改善碳沉積及濺射產率變小之問題，另外，近年來發展的氬簇離子，被用來代替並有助於解決 C_{60}^+ 離子源所遇到的問題。

起初，氬簇離子用來使表面平坦化、淺摻雜、切削以及低損傷的侵蝕樣品，之後 Matsuo 與他的團隊將之改裝並應用於 SIMS 上^[24]，在 2011 年，Rabbani 等人比較 Ar_n^+ ($n=60\sim 3000$) 和 C_{60}^+ 離子束，對分析高分子、生物脂質及胜肽之能力^[25]，圖 9 為 polystyrene (PS1000) 被各種離子濺射後的第一層（累積的離子通量為 2×10^{12} ions/cm²）及第三層（累積的離子通量為 6×10^{12} ions/cm²）之質譜圖，其所使用的離子束分別為 20 keV 的 C_{60}^+ 、 Ar_{60}^+ 及 Ar_{1000}^+ ，在此三支離子束濺射下均可以獲得 PS1000 的特徵離子破片，但是離子束及離子的通量不同時，特徵峰卻不盡相同，從實驗觀察到以 Ar_{1000}^+ 當濺射源的質譜訊號，主要是由 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 與 C_7H_7^+ 訊號斷裂而來的，而經 C_{60}^+ 濺射後的質譜特徵離子，僅由 C_7H_7 離子團分裂而出的，以 Ar_{60}^+ 離子束所得到的分子破片訊號則是藉於此兩支離子槍之間，此外，在離子束持續的轟擊下，使用 C_{60}^+ 濺射源時，隨著離子通量增加，特徵訊號強度漸漸變弱，最後成為背景值，而三者之中訊號變化最小、破片也最少的是使用 Ar_{1000}^+ 當離子源，

由此實驗結果指出大的氬簇離子對樣品濺射更溫和，因此可得到較大的分子破片，這將有利於分析及辨識樣品。

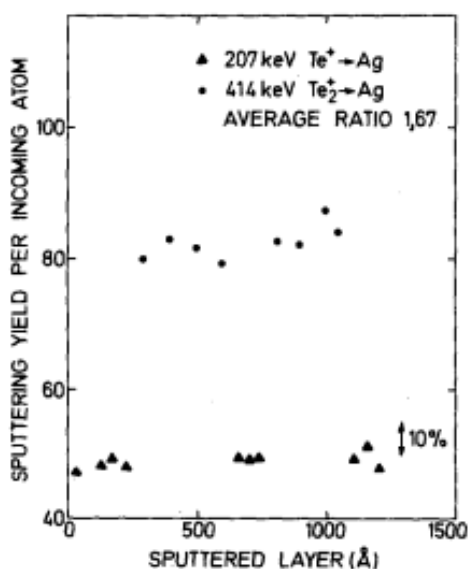


圖 7. 比較以 207 keV Te^+ 及 414 keV Te_2^+ 濺射多晶銀基板的濺射產率^[14]

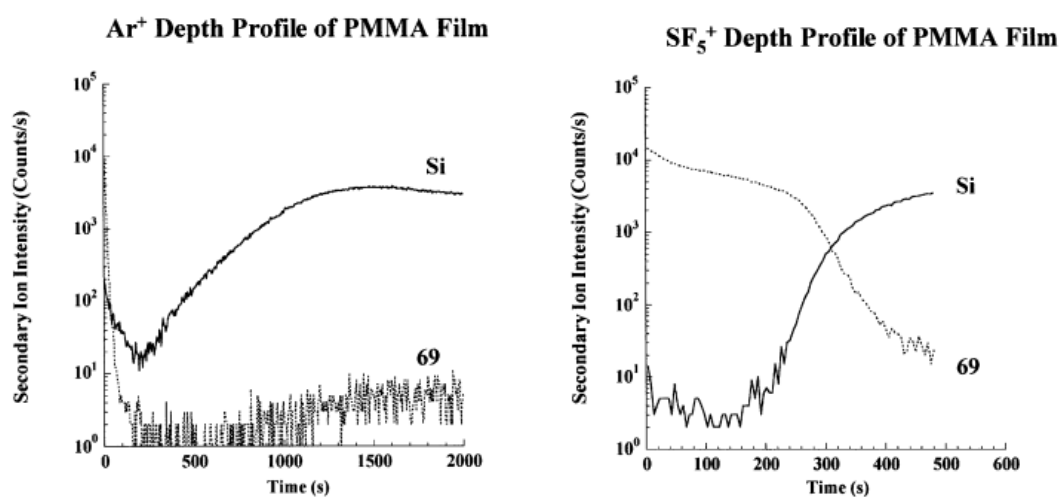


圖 8. 分別使用 Ar^+ 與 SF_5^+ 為濺射源之 PMMA 縱深分布分析圖^[22]

表 1. Ga^+ 與 C_{60}^+ 濺射源對不同高分子材料做濺射之比較^[23]

Table 2. Yields ($Y(X^+)$), Disappearance Cross Sections ($\sigma(X^+)$), and Secondary Ion Formation Efficiencies ($E(X^+)$) for C_{60}^+ and Ga^+ Bombardment of PET, PS2000, and Irganox 1010

compound (positive ions, 10.0 keV, C_{60}^+ and Ga^+)	mass (u)	$Y (10^{-6})$		$\sigma (10^{-14} \text{ cm}^2)$		$E (10^8 \text{ cm}^{-2})$		$N(X_i) \text{ from } (100 \text{ nm})^2$	
		Ga^+	C_{60}^+	Ga^+	C_{60}^+	Ga^+	C_{60}^+	Ga^+	C_{60}^+
PET (self-supporting thick film)	51	25	4270	0.63	1.85	40	2308	0.4	23
	104	98	5130	1.93	2.5	51	2052	0.5	21
	(M + H) 193	16	1000	2.74	4.76	6	210	0	2
	(2M + H) 385	2.5	174	5.1	5.9	0.5	29	0	0.3
	575	1	90	7.3	8.6	0.14	10	0	0.1
	769		21		10.8		2		0
	50–200	1116	92400	1.24	2.24	900	41250	9	412
PS2000 (spin-coated monolayer)	91	26	11000	0.55	0.22	47	6818	0.5	68
	178	10	900	1.77	1.17	6	769	0	8
	1200		74						
	50–200	467	59000	1.26	1.01	467	58416	5	584
PS2000 (thick multilayer film)	91	90	12000	1.85	0.04	49	300000	0.5	3000
	178	10	960	1.5	0.05	6.7	19200	0	192
	~1200		80						
	50–200	460	55800	1.17	0.04	393	1395000	4	14000
Irganox 1010 (thick multilayer film)	57	105	13300	2.20	0.081	48	164198	0.5	1642
	219	147	20500	3.9	0.093	38	220430	0.4	2204
	527	1.03	215	3.7	0.090	0.3	2389	0	24
	731	1.19	505	4.3	0.105	0.3	4810	0	48
	1176		237		0.14		1693		17
	51–215	637	130000	1.91	0.064	334	2031250	3	20312

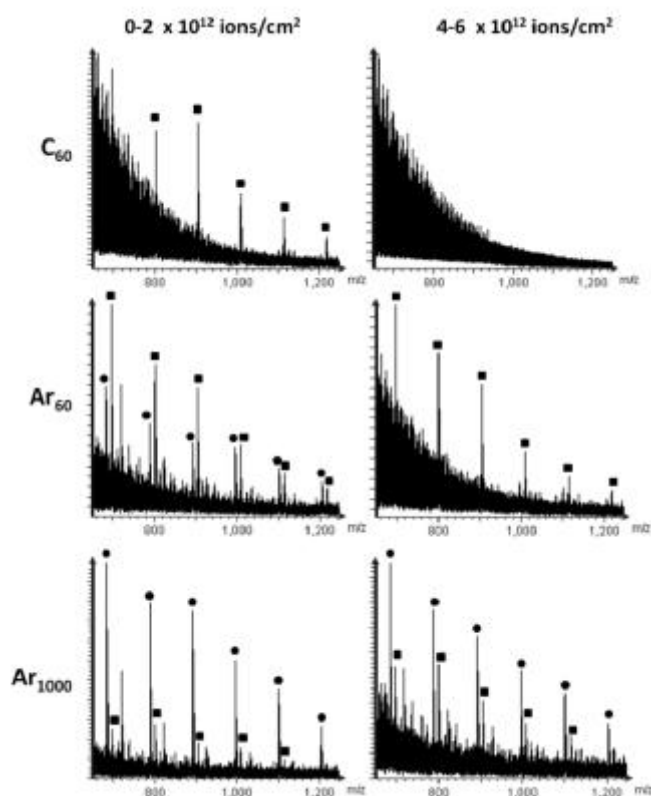


圖 9. 比較以 20 keV 的 C_{60}^+ 、 Ar_{60}^+ 和 Ar_{1000}^+ 濺射後的 PS1000 之質譜圖^[25]



2.3.2 多原子離子與簇離子濺射機制

使用單原子離子當濺射源時，由於入射能量集中，在轟擊分析物表面的過程中，傾向穿透至試片較深的深度，僅有少部分的濺射能量保留於樣品表面，可得到的二次離子破片因此極少，此外，由於單離子穿透深度較深，所以次表面層分子易受到轟擊擾動，造成次表面層的化學結構破壞與損傷，對於想分析曝露出來的次表面層的化學結構組成，帶來極大的困擾。

然而，使用多原子離子與簇離子為入射離子束時，當其轟擊至表面後，本身將分裂形成多個組成原子，則總轟擊能量將平均分散給各個原子。每個組成原子所獲得能量可由下列式子算出：

$$E_C = E_0 \left(\frac{M_C}{M_t} \right) \quad \text{eq(4)}$$

E_C : 組成原子入射到樣品時的能量

E_0 : 多原子離子或簇離子源入射到樣品前的總能量

M_C : 組成原子的質量

M_t : 多原子離子與簇離子的總質量

由於離子撞擊試片的穿透深度與其所帶的能量成正比，由 eq(4) 可以知道簇離子破裂後，每個原子所攜帶的能量少，因此穿透深度淺，對於試片表面下所造成的化學擾動較小，次表面仍可以保留完整的分子化學資訊，另外，雖然原子個別能量低，但是轟擊集中於樣品表面，且受到多個原子濺射，所以小區域發生一連串非線性碰撞，其總和仍可於表面形成高能量密度，二次離子產率因此比單原子源濺射提高甚多。

圖 10 為 Matsuo 以分子動力學 (Molecular Dynamic, MD) 模擬 100、500 eV 的單離子 Ar^+ 以及 1 keV Ar_{10}^+ 濺射 Si(100) 基板^[26]，如圖 10(a) 清楚顯現，用 500 eV Ar^+ 撞擊後，有三層（每層為 2 nm）原子攪和在一起，可見對次表面化學結構破壞大，雖然改用 100 eV Ar^+ 不會造成各原子層間嚴重的擾動，但是濺射產率極低，靈敏度

將受限，導致分析時間需加長，然而改以 Ar_{10}^+ 做濺射，分裂後每個 Ar 所帶的能量為 100 eV，不僅移除表面的能力比單原子高，對表層以下所造成的破壞也相對較小，換句話說多原子離子或簇離子團可以有效的移除受損的表面、保留次表面的化學結構，並提升二次離子產率。

另外，圖 11 則是透過分子動力學模擬，計算位移的 Si 原子數目^[27]，並與實驗結果所得之的損傷層厚度做比較，從模擬結果指出，雖然隨著 Ar 簇離子尺寸由 10 個增加到 1000 個時，偏離其原晶格位置的 Si 原子數目有漸多趨勢，但當超過由 1000 個氬離子組成的簇離子源尺寸時，偏離的矽原子數目則大幅降低，而且實驗結果的損傷層厚度之趨勢與之理論模擬相符，此指出當使用 Ar 簇離子源，且於平均每個原子的加速電壓低於 1 eV 時的條件下，對矽基板不會造成損傷。

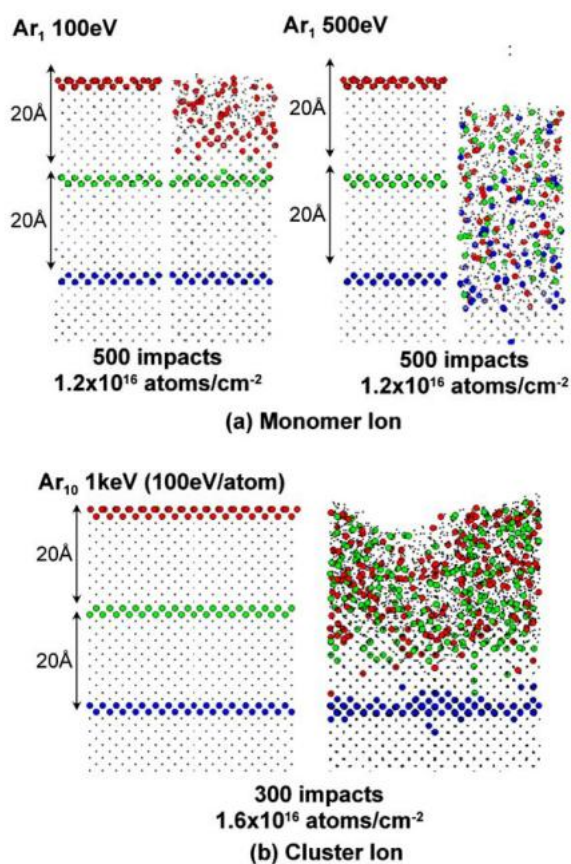


圖 10. Si 表面承受(a)100 V、500 V Ar⁺ 及 (b) 1 kV Ar₁₀⁺ 離子源濺射之截面模擬圖^[26]

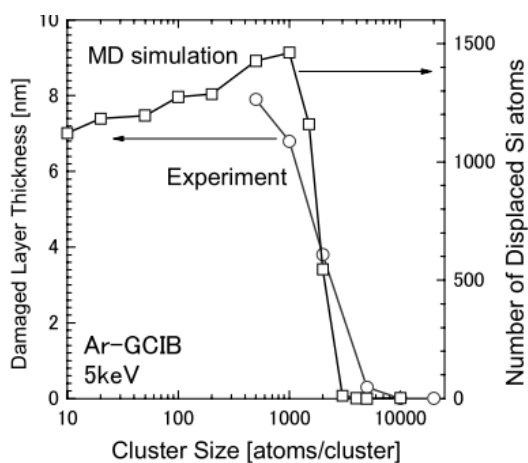


圖 11. 藉由分子動力學模擬不同大小氬簇離子源濺射後，計算位移的矽原子數目，並與實驗結果的損傷層厚度做比較^[27]



2.4 氣體簇粒子束於二次離子質譜儀的應用 (Gas Cluster Ion Beams, GCIB)

1988 年日本科學家提出氣體簇粒子束的概念^[27-28]，之後，於 1997 年美國 EPION 公司首次生產 GCIB 裝置，圖 12 為現今發展的氣體簇離子源的基本構造圖^[24]，氣體簇離子產生的方式為，利用高壓氣體通過一小噴嘴注入真空室，由於小噴嘴兩端的壓力差，使的氣體流速極快，成為超聲速分子束，這個過程可以看做氣體絕熱膨脹 (adiabatic expansion)，絕熱膨脹時溫度會降低，氣體分子因凝聚形成團簇，再藉由熱燈絲所激發出熱電子與氣體簇團碰撞，將這些氣體游離產生簇離子，之後透過靜電透鏡集中，形成簇離子打於試片上，簇離子團的尺寸是由通入的氣體壓力所決定，氣體壓力越大可得到簇離子團尺寸越大。

GCIB 於 2000 年開始用於 SIMS 後，有愈來愈多針對此分子的特性的研究發表，以下僅討論以氬簇離子做為濺射源的相關研究及結果，探討 Ar GCIB 做為 SIMS 之濺射離子源的特色及優勢。

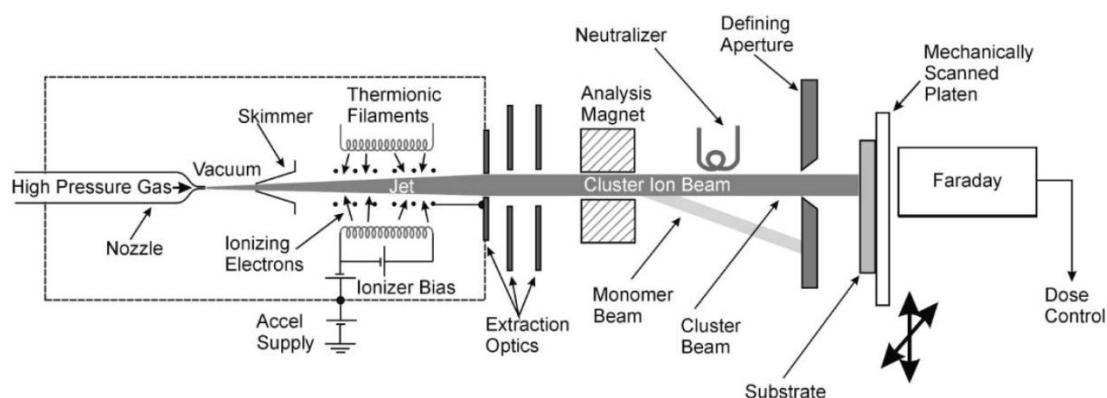


圖 12. GCIB 結構示意圖^[24]

2.4.1 氣體簇粒子束於 SIMS 中之優勢—二次離子產率提高

如同章節 2.4.2 所述，當氬簇離子轟擊分析物表面時，即分裂成各氬原子，每個原子平分掉總能量，因此穿透深度淺，且因飛濺能量集中於表面，由表面飛濺而出的二次離子量增多，產率可以提高。

圖 13 為 Mochiji 以 5kV 的 Ar_{1400}^+ 及 Ar^+ 分析 aspartic acid 的二次離子質譜圖^[29]，從圖中可發現在 Ar_{1400}^+ 轟擊下， m/z 小於 100 範圍的訊號強度幾乎是 Ar^+ 為離子源的 10 倍，而且對於更大的分子離子破片，不僅增益的效果更顯著，在 m/z 為 700 附近也能發現幾支完整分子離子的特徵峰，相反的，使用單原子離子轟擊，分子離子容易被打裂，因此高質量的分子離片無法辨認。

Ninomiya 等人也利用一系列不同尺寸的氬離子分析 arginine (Arg) 和 glycylglycylglycine (GlyGlyGly) 兩有機薄膜樣品^[30]，並由時間飛行二次離子質譜儀偵測二次離子訊號，實驗結果指出隨著氬簇離子尺寸越大， $(\text{Arg}+\text{H})^+$ 和 $(\text{GlyGlyGly}+\text{H})^+$ 相對於破片分子離子的強度漸趨增強，如圖 14。

概括而言，Ar GCIB 大致與其他簇離子在提升二次離子方面，尤其是高分子量的生物及有機分子方面，其機制與功效大致類似，只是依據個別樣品及濺射離子源種類不同，提升效果各有差異。

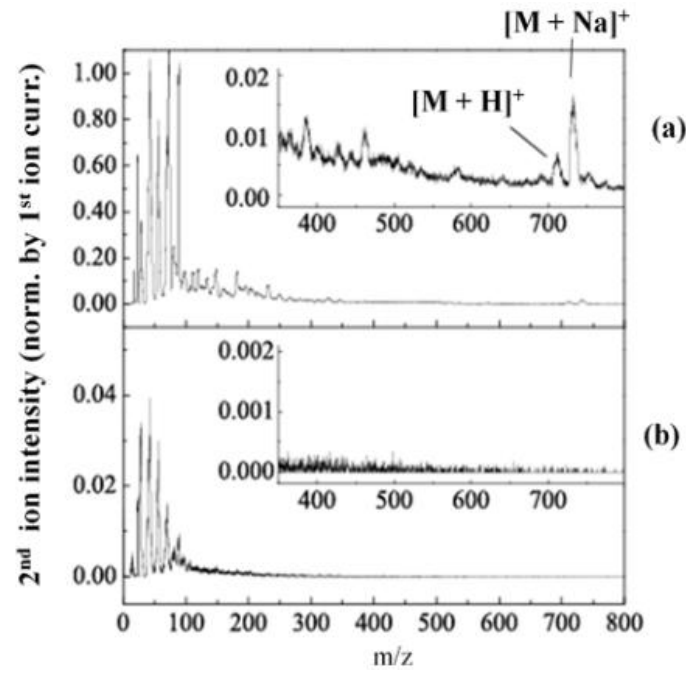


圖 13. 利用(a) Ar_{1400}^+ 和 (b) Ar^+ 分析 $(\text{Asp})_6$ 薄膜之二次離子質譜圖^[29]

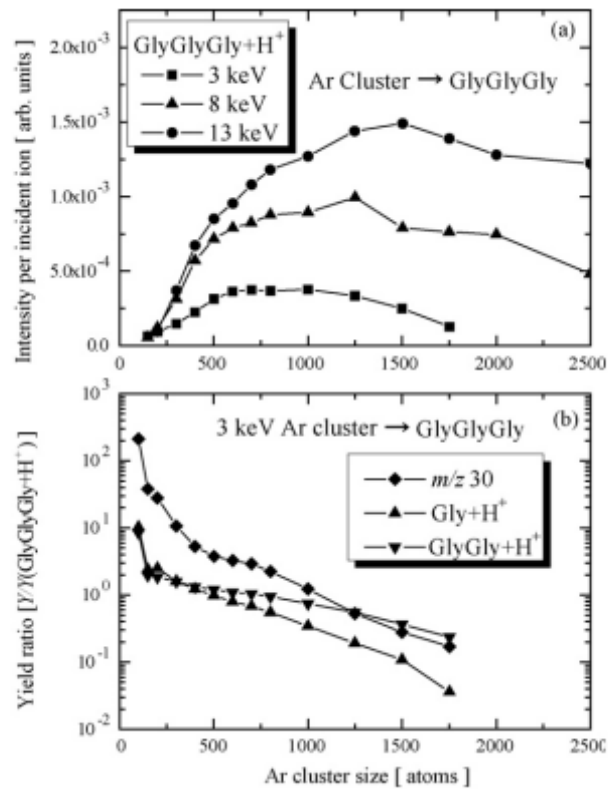


圖 14. 不同尺寸的氬簇離子入射源對 GlyGlyGly 二次離子訊號強度之影響^[30]



2.4.2 氣體簇粒子束於 SIMS 中之優勢—損傷機率低

如同前一章節所述，氬簇離子濺射源穿透深度淺，所以不易對次表層造成損傷，其化學結構資訊可完整的保留。

Miyayama 等人先後使用單原子氬離子源與氬的簇離子源對聚亞醯胺 (polyimide, PI) 表面做濺射^[31]，由圖 15 可以發現，被不同能量的 Ar^+ 首先濺射後，PI 表面的氧和氮元素組成比例迅速下降，而碳原子的比例則隨著 Ar^+ 濺射量增加而增加，之後改以 Ar_{2500}^+ 對同一表面作濺射，經過一段時間後，元素組成比例漸漸趨近成原始的 PI 表面之元素比例，因此，由此結果證實氬簇離子源具有可以將先前濺射所造成的表面破壞給移除，除此之外，所需移除單原子氬離子造成的表面傷害之 GCIB 離子量，與單原子氬離子源的濺射能量呈線性關係，另外，以 XPS 分析表面元素比例，也無發現 GCIB 具有優先濺射 (preferential sputtering) 之問題。

另外，Yun 等人於 2012 年以 XPS 對受 Ar GCIB 濺射前後的 PEDOT:PSS 薄膜及 MWNT/PEDOT:PSS 薄膜，進行表面元素分析^[32]，以評估其損傷機率。實驗分別以 2.5、5、10 和 20 keV 之 Ar_{2500}^+ 離子做濺射，在 XPS 光譜的分析結果指出，其表面主要元素的束縛能 (binding energy) 之訊號位置幾乎不變，另外，也利用紫外光光電子能譜儀 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy) 分析兩薄膜的價帶 (valence band) 和表面功函數 (work function)，顯示濺射前後並無明顯改變，因此 Ar_{2500}^+ 離子濺射對分析物幾乎無造成化學結構的損害。

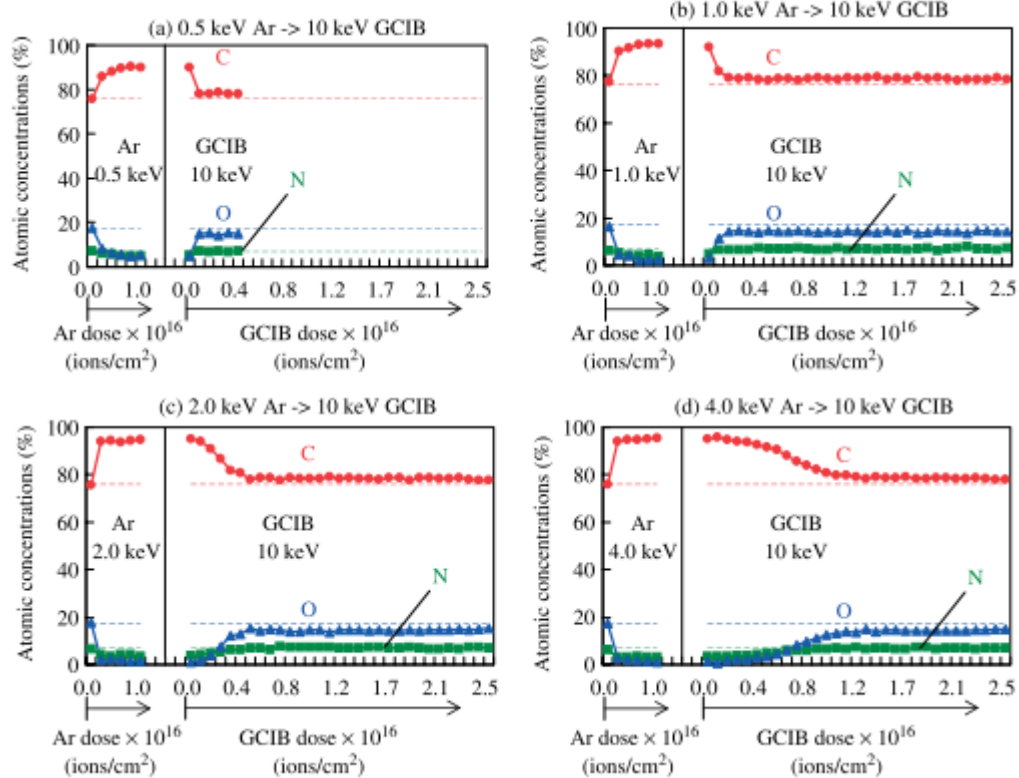


圖 15. 觀察以不同能量的 Ar^+ 濺射 PI 基板後，接著以 10 keV Ar GCIB 濺射的表面化學元素組成之變化^[31]

2.4.3 氣體簇粒子束於 SIMS 中之優勢—有利縱深分布分析

當欲進行縱深分布分析時，濺射離子源的濺射速率與造成損傷範圍是兩關鍵要素，離子源濺射造成的分析物損傷未能及時移除時，將導致後續濺射而出的二次離子或分子為來自化學結構損傷的區域，因而造成後續分析失準，所偵測到的資訊並非真正代表該分析物分子之結構，分析物的縱深分析分部將完全錯亂失序。若離子源的濺射速率與所造成的累積損傷速率達成平衡甚至大於，則分析物的損傷結構可立即被移除，所濺射而出的二次離子，將完全來自未被破壞的分析物分子，後續的縱深分布分析也將完全符合實際結構分布。

如圖 16^[33]是以 5.5 keV Ar 簇離子對 PMMA、PS 及 PC 薄膜做 SIMS 縱深分布分析之結果，三者薄膜的特徵訊號強度隨著一次離子源通量的增加，最後均可達到穩定態，其意味著相對於其他離子束的蝕刻，使用 Ar 簇離子團對試片所造成的損傷小，且此篇研究在不需藉由旋轉試片、掠角入射或低溫下操作，即可成功並且是首次得到具有交聯性 (cross-linking) 聚合物之縱深分布分析，如圖 16(b)及 (c)，若是以 C_{60}^+ 為濺射源是無法得到此理想的結果，圖 17 即是分別利用 2.5 keV 的 C_{60}^+ 及不同尺寸的 Ar 簇離子源濺射富勒烯^[34]，討論並比較濺射過程中所造成的交聯程度，結果顯示即使是 Ar_{60}^+ 或每單位原子帶有較大能量(如: Ar_{18}^+)，所造成交聯的程度相對於 C_{60}^+ 依然較小，此外，也觀察到利用 Ar_{2500}^+ 並無造成斷鍵 (bond scissions) 或交聯反應。

另外，Shard 等人以 30 keV C_{60}^+ 濺射 Al_{q2}^{+} ^[35]，即發現隨著濺射離子量的累積，濺射產率漸漸下降，最大及最小的濺射率分別為 113 nm³/ion 及 4.4 nm³/ion，推測其因素是因於 C_{60}^+ 濺射下，氧和氮原子將優先被濺射 (preferential sputtering)，除此之外，利用 C_{60}^+ 濺射有碳沉積之問題，因此最終表面變成越來越富含碳原子，導致濺射速率下降。所以，Seki 等人於 2010 年的研究，改以 5.5 keV Ar_{700}^+ 為濺射源，成功得到有機發光二極體 (OLEDs) 的縱深分布資訊^[36-37]，典型的 OLED 結構

及縱深分佈分析如圖 18 所示，從縱深分析圖中可以清楚區分 Al_{q3}^+ 和 NPD^+ 所在的位置，各層的二次離子訊號也非常穩定，且濺射率與濺射離子量呈線性關係，因此透過氬簇離子團濺射源可以成功得到縱深分佈分析。

然而，對於要使用氬簇離子團得到品質更佳的縱深分佈分析，即離子化率高、化學結構破壞低，同時縮短所需的濺射時間，其理想的電壓(kinetic energy, E)及適當大小的尺寸(cluster size, n)還尚未完全理解，於今年，Shen 等人嘗試使用不同加速電壓及改變氬簇離子團的大小對海藻糖進行濺射¹¹，結果發現當 $E/n > 5$ 時，海藻糖的特徵訊號可以很快的即達到縱深分析過程中的穩定階段，但在 $E/n \leq 5$ 時，卻觀察到訊號強度起初呈現持續下降的情形，之後才漸漸的增強再達到穩定態，造成此差異是由於在 $E/n \leq 5$ 的濺射條件下，濺射產率較低，導致得到的縱深分析不太理想，此外，作者也進一步將海藻糖特徵破片 ($m/z = 179$) 與其完整的分子離子 ($m/z = 341$) 之訊號強度相除後得到其比例，發現隨著濺射離子通量越多，比例值漸增，換句話說即是濺射出的海藻糖破片相對於完整的分子離子量漸多，藉由此現象指出氬簇子源依然會對表面造成破壞，且隨著氬簇離子通量的累積損傷也將更嚴重，尤其是當 $E/n \leq 5$ 時更顯著。

雖然 Ar GCIB 也是無可避免的會對分析物表面造成傷害，但綜合上述討論，在適當的條件下，對於要做縱深分析之研究相較於其他離子濺射源仍十分有利，在應用方面確實深具發展潛力。

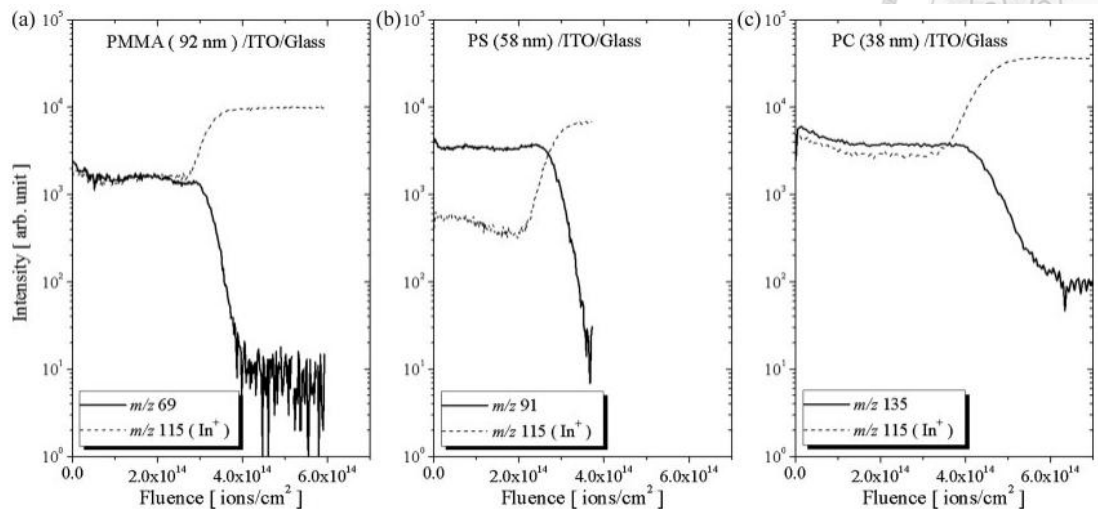
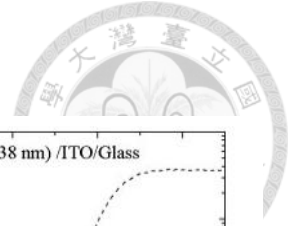


圖 16. 以 5.5 keV Ar 簇離子團分析(a) PMMA (b) PS (c) PC 薄膜之縱深分析^[33]

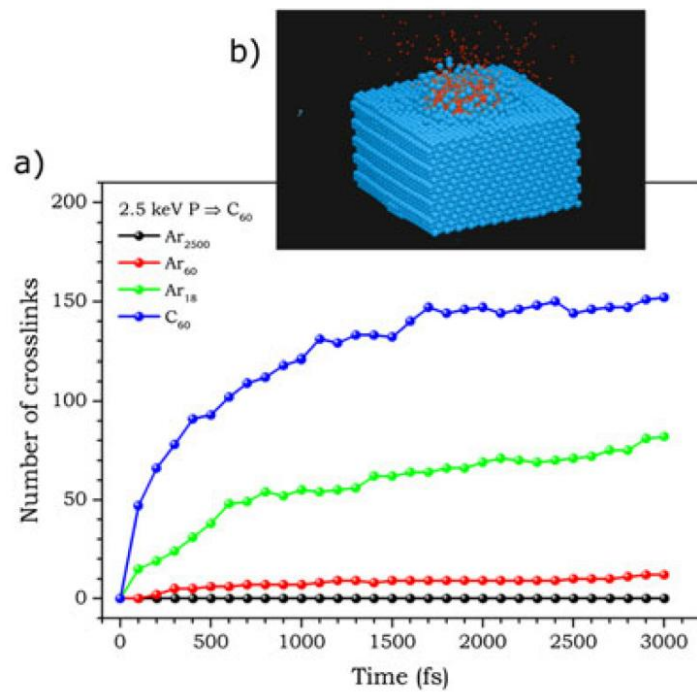


圖 17. 不同的濺射源濺射富勒烯 (Fullerene)過程中所引起的交聯反應程度^[34]

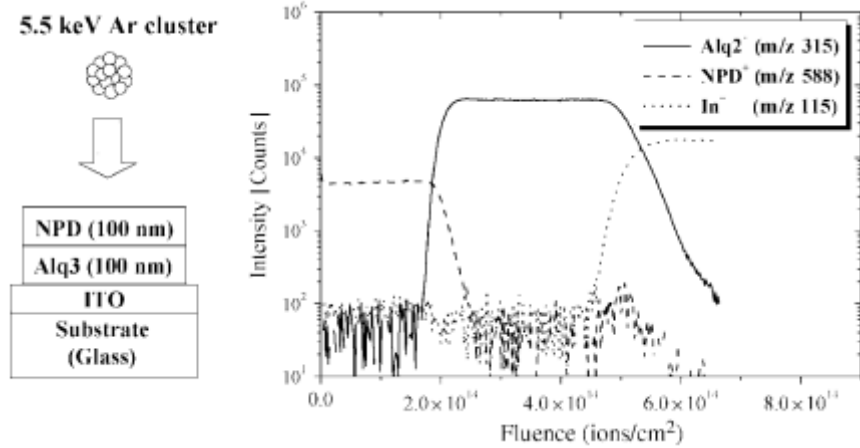


圖 18 使用 5.5 keV Ar 簇離子團分析多層結構的縱深分布之結果^[37]



2.5 增強二次離子訊號的方法與機制

當固體材料受一次離子束撞擊表面時，會濺射出各式各樣的粒子，包括電子、離子、分子離子和中性的原子及分子，這其中只有少量 ($< 1\%$) 的原子或原子團粒子呈離子形態，這現象於 1910 年第一次為湯姆森 (J.J. Thomson) 所觀察到，因此在沒有其它因素的作用下，濺射出的二次離子產額是非常低的，對於訊號強度較弱的特徵分子破片，將不利於 SIMS 分析，有鑑於此，有必要研究增強二次離子訊號強度之方法。在早期，大部分是利用同位素 (isotope) 或雜原子 (heteroatom) 標記於感興趣的分子，和使用具有高強度的低質量標記代表分子，但是上述方法，不僅樣品準備困難，能夠用來標記待測分析物的材料也有所受限，而目前雖然許多研究著手使用多原子或簇離源當一次離子源，藉由簇離子其高濺射率的特性^[25]，提升母分子離子的強度，但是有研究顯示隨著簇離子的大小更大^[38]，其二次離子激發產率越低。除此之外，以下則列出幾種於量測中，常見的提升高分子量之二次離子產率之方法：

1. Metal-assisted SIMS (MeA-SIMS)^[39-41]

將少量的金屬（如：金或銀）蒸鍍於樣品表面，使樣品表面功函數改變，藉此不僅可以增強金屬陽離子 (metal-cationized ion)，如： $(M+Au)^+$ 、 $(M+Ag)^+$ ，和準分子離子 (quasi-molecular ions)，如： $(M-H)^+$ 、 $(2M-2H)^+$ 之訊號，二次正、負的離子產率也將增加，另外，此方式取代早期以金屬當基板的缺點，不僅解決樣品厚度的限制，也避免了基材效應 (matrix-effect)。

2. Nanoparticle-enhanced SIMS (NE-SIMS)^[42-44]

NE-SIMS 與 MeA-SIMS 原理類似，但 NE-SIMS 是利用尺寸為 2~10 nm 的金奈米粒子 (AuNPs)，將之沉積於樣品表面，以增強離子訊號強度。

3. Self-assembled monolayer (SAM) enhanced SIMS^[45-46]

首先於基板上形成自組裝單層膜，之後再將分析物塗佈在於單層膜表面上。自組裝單層膜為有機分子，透過化學鍵自發性地吸附至基材表面，形成二維分子薄膜，SAM 準備過程簡單，品質及穩定度也高，可以藉由使用不同的官能基，決定二次正或負離子之增益。

4. Matrix-enhanced SIMS (ME-SIMS)^[47-49]

ME-SIMS 是將分析物與適當的基質混合後，如此，一次離子束與分析物直接交互作用的機率降低，則分析物的分子結構斷裂減少，且所添加的酸性基質，可以做為氫離子提供者 (proton-doner)，因此，完整的分子結構的激發產率顯著增益。

5. Water vapor deposition^[50-52]

一般於低溫、冷凍下進行生物樣品的分析研究，不但可以保持生物的型態與化學的完整性，除此之外，樣品中的冰基質可做為質子的提供者，則形成 $[M+H]^+$ 機率增加，二次正離子產率因此可以提高。

6. Oxygen-flooding-enhanced SIMS^[53-57]

對樣品做濺射的同時，於腔體內通入反應性氣體 (O_2)，使樣品表面被氧化，對無機樣品，提高其表面功函數，而對於有機樣品，表面受氧化後將形成酸，酸會提供氫離子，因此氧化樣品表面後，二次正離子產率可以提升。

然而，以上這些用以增強二次離子訊號之方式並非完善，例如: MeA-SIMS、NE-SIMS 及 SAM-SIMS，其輔助性之材料在濺射過程中會被移除，因此前三種方式只能用於 SSIMS，而 ME-SIMS 的方式由於必須要使用可增強離子訊號的材料當基質，這將使樣品與其原先的狀態不同，而且基質易有造成分析物表面汙染的可

能性，至於 water vapor deposition，實驗必須於低溫下進行，且想要使冰昇華並沉積於樣品上，需謹慎的控制溫度，由於過程麻煩，令其技術無法廣泛用於 SIMS 上，另外，雖然 Oxygen-flooding-enhanced SIMS 試片準備受限較少，但是儀器的設備上較複雜，一般需要特殊專用的閥門和管路，將氧分子直接通至試片表面上，且過程中僅有少部分的氧分子真正貢獻於增益二次離子訊號，此外，通入氧氣會導致分析腔體的真空度變差，二次離子的平均自由徑變短，分子離子訊號將因此受影響而降低。

有鑑於此，本實驗室於 2013 年，發表利用 C_{60}^+ 與 O_2^+ 分別對 PET、trehalose 和 peptide 作共濺射^[58]，以觀察二次正離子訊號增益之情況。其是使用低能量的氧離子取代氧流量 (oxygen-flooding)，透過電磁透鏡控制氧離子，而其餘的中性氧分子則經由幫浦抽走，如此，大部分的氧離子可被聚焦於待分析的表面上，並維持腔體的真空度，成功克服 Oxygen-flooding-enhanced SIMS 的問題。雖然使用 O_2^+ 可以增加二次離子訊號，但是樣品的化學結構於濺射過程中，也會受到氧離子的濺射而傷害，因此不適用於分析軟性材料，儘管如此，此研究利用簇離子高濺射率的特性，期望有效移除被破壞的化學結構，圖 19 是以 XPS 分析經由 C_{60}^+ 與 O_2^+ 共濺射後的 PET 表面，分析結果顯示搭配簇離子共濺射後，各個成分的化學狀態並無改變，證實 C_{60}^+ 簇離子確實可以移除氧離子對樣品的損傷，圖 20 則是比較有無加氧做共濺射的二次離子質譜圖，結果顯示搭配氧離子源做共濺射後，二次正離子訊號有一明顯增益，因此結合此兩支濺射離子源的優點，對軟性材料做共濺射時，不僅可以保留表面的化學結構資訊，二次離子產率也因 O_2^+ 的效應而有大幅的增益。

因此，在本次的研究中，即利用反應性離子 O_2^+ ，於濺射過程中，不僅可以避免基質效應，也可提高二次離子產率，以達到低偵測極限的要求，並搭配氣體簇離子團 (Ar_{2500}^+) 的高濺射率，使濺射所造成的損傷能有效被移除。

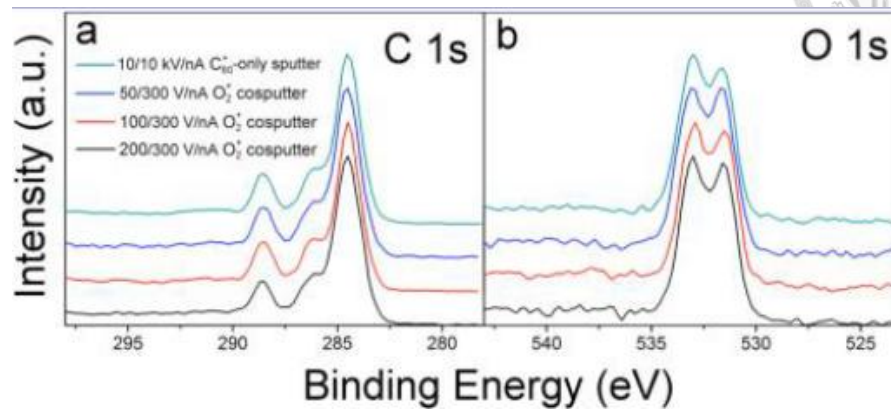


圖 19. 以 C_{60}^+ 與 O_2^+ 共濺射 PET 4 小時後之 X-ray 光電子能譜分析^[58]

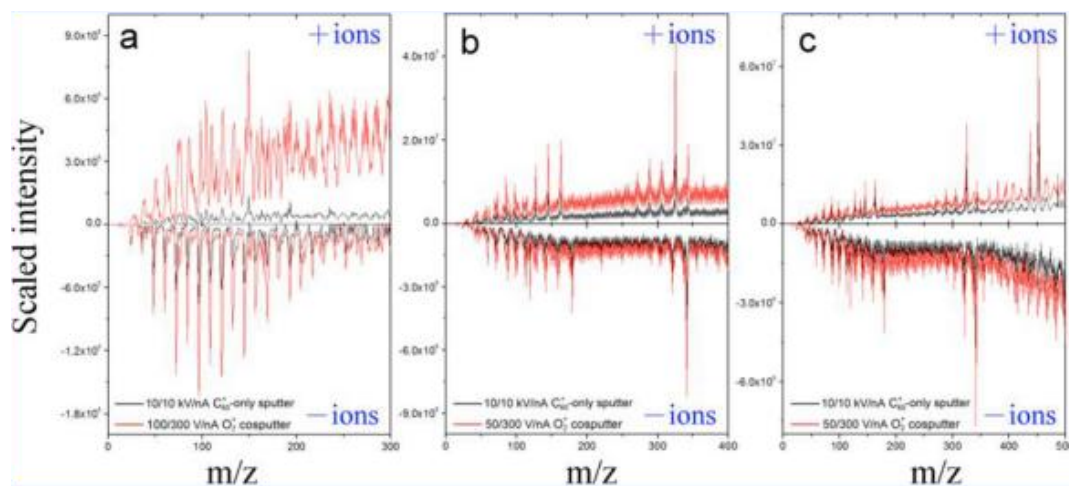


圖 20. 比較 C_{60}^+ 有無與 O_2^+ 共濺射 (a)PET(b)海藻糖(c)胜肽之二次離子質譜圖^[58]

第三章 實驗及儀器介紹



3.1 實驗基材

1. 聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET)

3.2 實驗儀器簡介

3.2.1 飛行時間二次離子質譜儀 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS)

靜態時間飛行二次離子質譜儀已經發展很多年，常用於分析生物樣品、高分子及金屬材料，在表面分析領域是極為重要的技術之一，此技術的優勢除了能偵測到表面分子資訊，ToF-SIMS 對表面影像也具有極高的空間解析度，因此可以成功得知表面的元素、分子之分布，

圖 21 為二次離子質譜儀之基本架構示意圖，

大致可分為四個重要部分：

1. 一次離子源 (primary ion source): 提供 SIMS 分析之主要激發源。
2. 質量分析器 (mass analyzer): 將從樣品被撞擊出之二次離子依不同質荷比分開。
3. 離子偵測器 (ion detector): 偵測不同元素之離子強度。
4. 真空裝置 (vacuum system): 為了避免濺射出的二次離子在抵達偵測器前，與殘留的氣體發生碰撞，進而影響分析與偵測，SIMS 至少需於 10^{-6} torr 以下的高真空度。此外，還可以防止在量測過程中，氣體粒子吸附於分析物表面所造成樣品的污染。

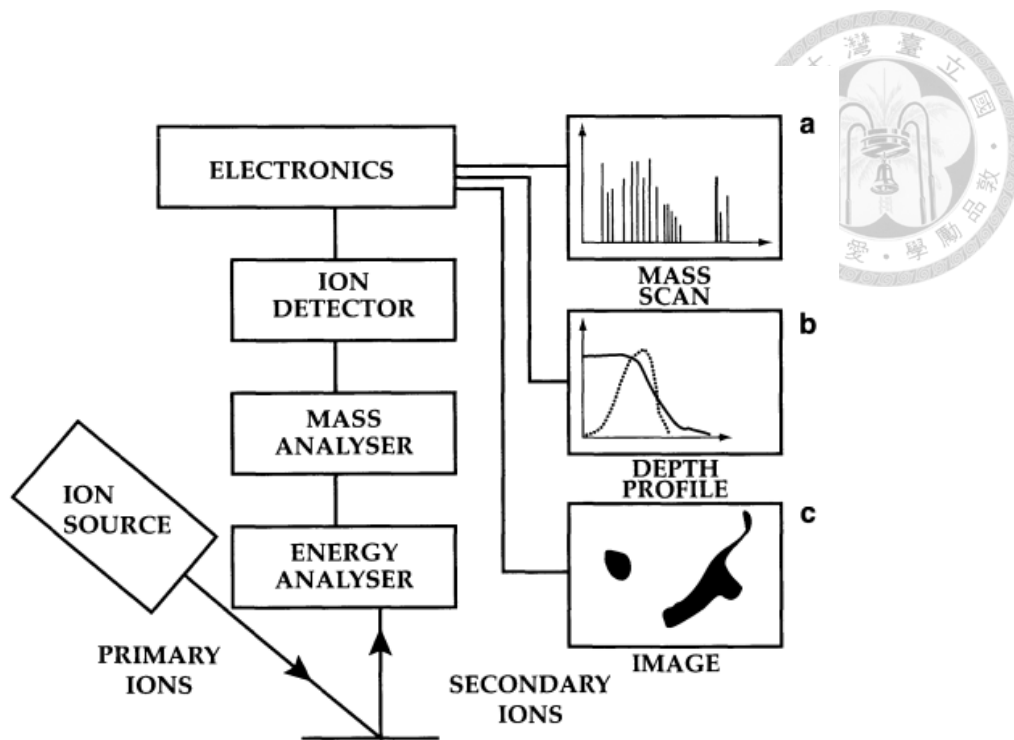


圖 21 SIMS 基本構造示意圖^[59]

3.2.1.1 一次離子源 (primary ion source)

測量質譜第一步是要產生離子源，而離子源的種類和電流強度會影響 SIMS 分析結果，高強度者適合進行縱深分析及高感度微量分析，低強度者適合進行薄膜、表面或淺接面分析，目前常見的離子源有四類：

(1) 電子撞擊式 (electron bombardment)：

使用電子撞擊式的離子源是由高溫之金屬絲 (如：鎢絲) 釋放出熱電子，電子會受陽極吸引而有一加速度，以其高能量撞擊氣體分子，受到高速電子撞擊的氣體分子因而游離，形成分子離子，示意圖如圖 22^[8]，一般為了增加電子飛行的路徑，會施加電場或磁場，使電子以螺旋方式前進，提高了電子碰撞氣體分子的機率，之後，這些被游離的離子，會受一電場而被拉出，再經由一系列的透鏡聚焦，最後打到試片表面上。此類的離子槍如： Ar^+ 、 SF_2^+ 、 C_{60}^+ 等，其優點具有多種功能，操作簡單，而且可靠性佳。



(2) 電漿 (Plasma) :

由於以電子轟擊方式產生離子束的離子流密度，會因電子空間電荷效應 (space charge effect) 的影響而受到限制，此效應可以藉由增加離子源的氣體壓力來改善，因為離子或中性原子將使電子之間的斥力減弱，所以電子流密度可以維持，有效得到更大的離子流，於此情形下，電漿將產生，所以將之命名為電漿式離子槍，之後，施予電場和磁場集中離子束，以增加其放出，此類的離子槍通常適合執行於需要高濺射速率的二次離子縱深分析，例如：活性氣體的離子槍 (O_2^+)，即是利用此方法所產生的離子束，圖 23 為雙電漿離子槍示意圖^[60]。

(3) 表面游離化 (surface ionization) :

此類型離子槍是利用吸附於高溫金屬表面之原子的價電子能帶，與金屬導電能帶之間做電子交換，當吸附原子在失去電子或奪得電子後，將以離子態的形式脫離金屬表面。例如：銫 (Cs^+) 離子源。

(4) 場游離 (field ionization) :

場游離式離子源的示意圖如圖 24，其方式是在鎢探針表面覆以低熔點的金屬，將鎢探針加熱到所批覆的金屬熔點附近，此時金屬會形成熔融態，並順而流到探針尖端，在尖端附近施予一高電壓，以使尖端的熔融態金屬形成泰勒錐 (Taylor cone)，離子將從此尖端被強電場給拉出，形成離子流，由於過程中是藉由熔融態金屬中拉出離子流，所以又稱為液態金屬離子槍 (liquid metal ion source, LMIG)。在 SIMS 中常見的場游離式離子源有： Ga^+ ， In^+ ， Au_n^+ ($n=1,3$)，以及 Bi_n^+ ($n=1,3,5$ 或 Bi_3^{2+})，其中 Bi_n^+ 是最有潛力且最常被用來分析有機物的離子源。LMIG 主要的優點是它的離子束可以聚焦到很小的範圍，同時還可維持其離子流強度，目前已知 Bi_n^+ 最佳可以被聚焦到約 50~100 nm。

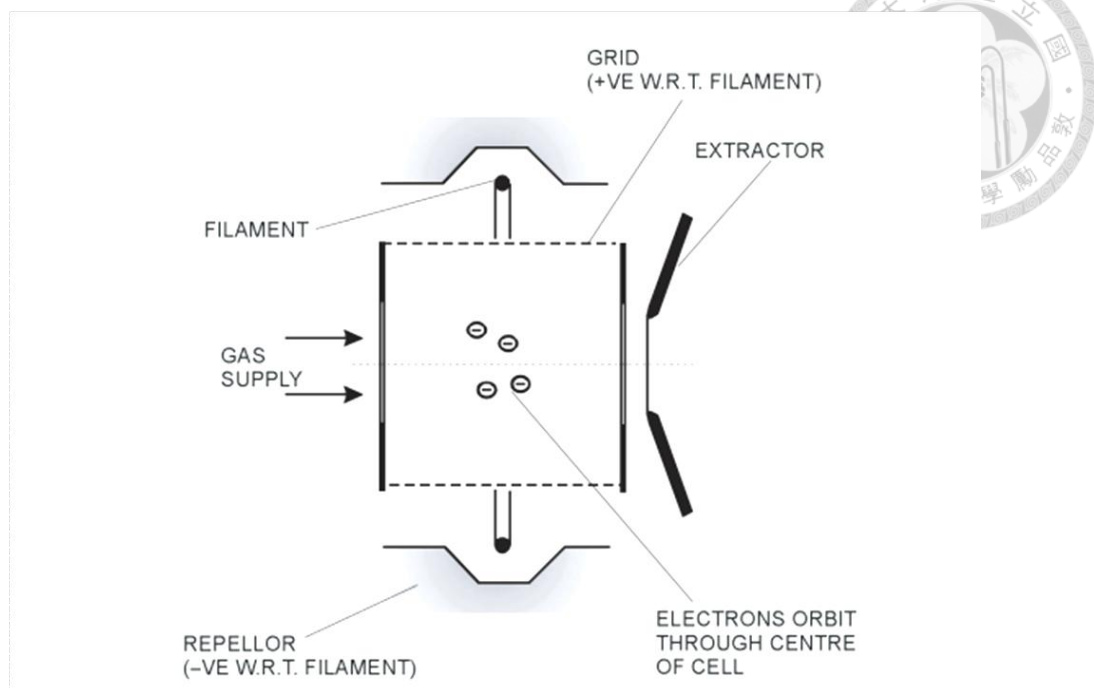


圖 22. 電子轟擊式離子源^[8]

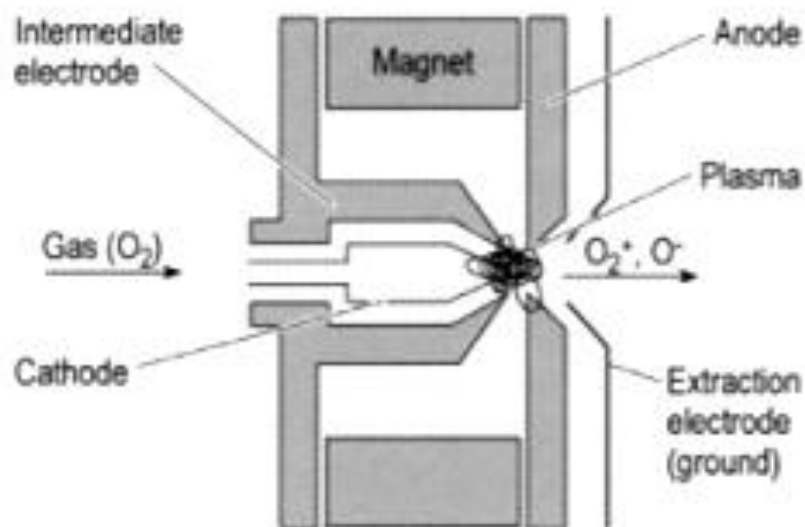


圖 23. 雙電漿離子槍示意圖^[60]

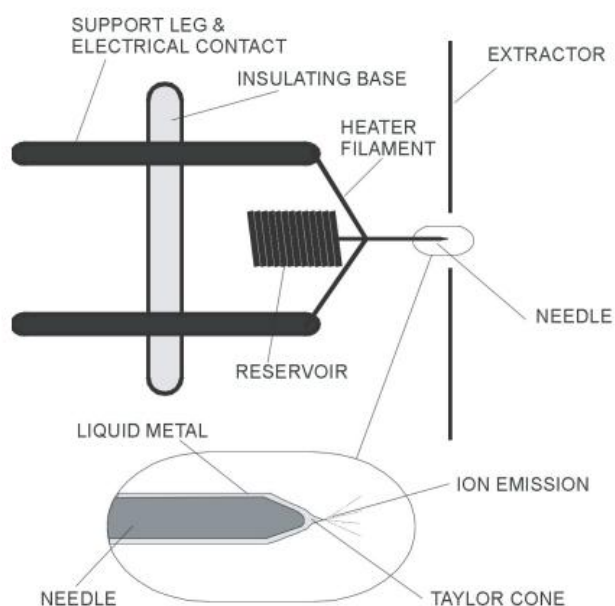


圖 24. 場游離式的液態金屬離子槍示意圖^[8]

3.2.1.2 質量分析器 (mass analyzer)

以分析儀種類，可區分為磁偏式質譜儀、四極式質譜儀及飛行式質譜儀三種：

(1) 磁偏式質譜儀

磁場分析器的原理是利用帶電荷粒子，通過一垂直於運動方向的磁場時，其運動方向會受到磁力作用而做圓周運動，由於離子的離心力與磁力必須平衡，才可使運動軌跡保持在磁區中線，因此可推出下式：

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 R^2}{2V} \quad \text{eq(5)}$$

B 為磁場強度，R 為偏折半徑，V 為加速電壓，

由上式得知圓周運動的半徑與分析物離子的質荷比有關，藉由調控磁場分析器中的磁場大小，可將不同 m/z 的離子打在偵測器不同的位置上，形成不同的訊號位

移，磁偏式質量分析器便是利用這原理來分離不同質量/電荷比值 (m/z) 的離子。

圖 25 即為磁偏式質譜儀結構圖^[60]，其優點是質量解析度佳和靈敏度高；缺點則是儀器體積大、造價貴。

(2) 四極式質量分析器

四極柱的結構是由四個平行的金屬圓柱電極所組成，如圖 26^[61]，分為上下與左右兩組，分別連接直流電源的正極與負極，當分析物離子通過四極柱時，四根電極都會通一可調的交流電壓，藉由調控電壓之間的比值，使特定荷質比的離子通過並到達偵測器，其餘荷質比的離子則會因軌道振幅越來越大，而撞擊到極柱，因此無法被偵測到，此利用共振電場過濾帶電粒子，即是四極式質量分析器的基本原理。

其優點是體積小、價格較便宜及不同的質量轉換快，適合多質量的分析，對絕緣體的分析容忍性大；缺點則是質量解析度低，一些質量的干擾不太能分辨，且二次離子穿透率低。

(3) 時間飛行式質譜儀

圖 27^[62]為時間飛行式質譜儀之示意圖，當使用脈衝式一次離子撞擊待測樣品表面後，將飛濺出的二次離子受相同動能加速，且通過一電場為零的飛行管(flight tube)，在飛行管中由於離子不受外力，所以離子在飛行管中是做等速運動，因此，當運動的方向、距離相同時，其所需的飛行時間或離子飛行速度可以根據其具有的動能及下列公式得出：

$$\frac{mV^2}{2} = \frac{m(\frac{S}{t})^2}{2} = zeU \quad \text{eq(6)}$$

其中， m 為離子質量， V 是離子速度， S 是飛行管的長度， t 是離子飛行時間， z 為離子的帶電荷數， e 是電子基本電荷， U 是飛行管相對於試片表面的電位差， zeU 則是二次離子在飛行管的動能。

由上式得出離子飛行速度僅因荷質比而有所不同，質荷比越大者，其運動速

度就越小，而質荷比小者則可在較短的時間內到達終點，因此可做為分析不同 m/z 的工具。優點是高靈敏度、測定二次離子之質量無上限，與高解析度、高穿透率 (~10%)，故使得在有機和高分子的應用較為廣泛；缺點則是定量困難，且因脈衝電流較小，所以做縱深分析所需時間較長。

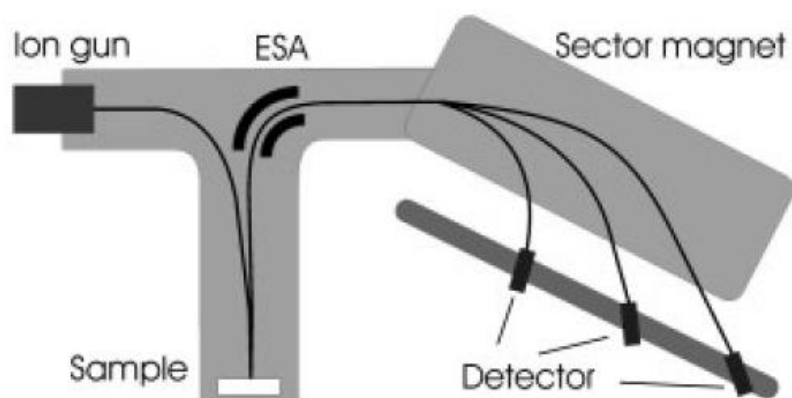


圖 25. 磁偏式質譜儀示意圖^[60]

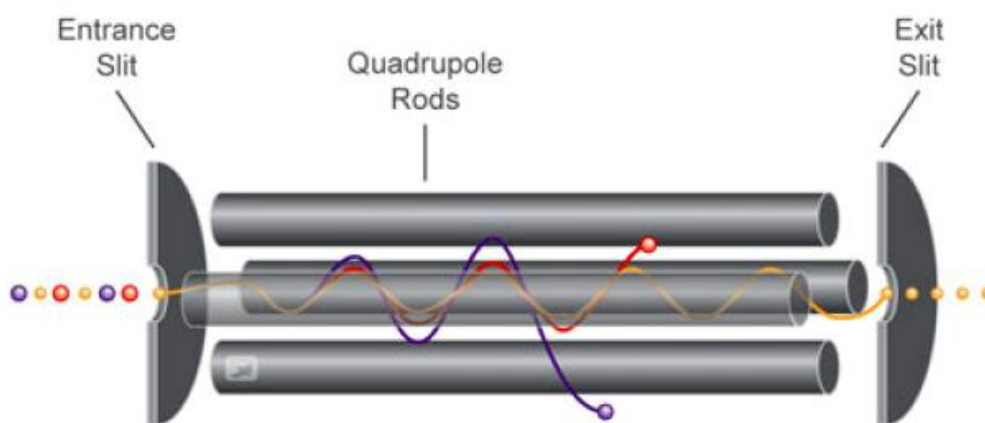


圖 26. 四極式質量分析器示意圖^[61]

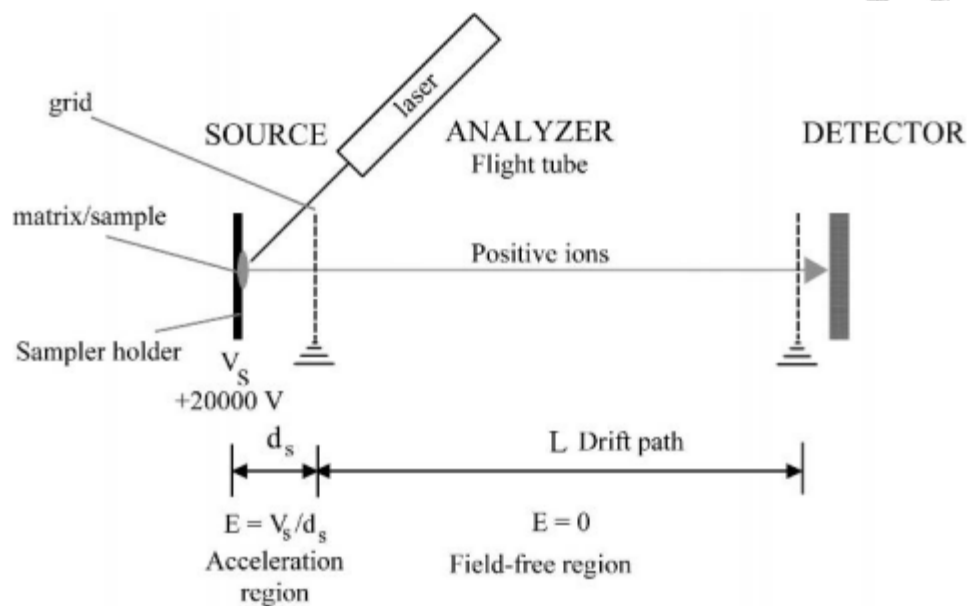


圖 27. 時間飛行質量分析儀示意圖^[62]

3.2.1.3 偵測器 (ion detector)

偵測器是離子最後的終點站，當離子打進偵測器後，偵測器會從與其連接的電線拉一個電子來與離子中和，使離子恢復成不帶電的中性粒子，而偵測器背後的電線因有電子流動，於是產生了電流，單位時間內打進來的離子越多，電流也就越大，代表該質量的訊號強度越大。

質譜儀的偵測器通常包含圖 28 所示的法拉第杯 (Faraday Cup)^[63]，和圖 29 的微通道板 (Microchannel plate, MCP)^[64]。法拉第杯是金屬的材質，構造是含有一孔洞的杯狀或圓柱體，其連接一電阻並接地，離子進入到法拉第杯時會被捕捉、困住，當其碰撞到杯壁時，離子會藉由提供或接受電子而被中和，此過程會產生一電流流經電阻。而微通道板的偵測原理為，利用電極 ($\pm 3 \sim \pm 30 \text{ keV}$) 加速由分析器飛來的二次離子，以增強其偵測效率，受加速的離子撞擊到電極板的過程中，會激發出其他的二次粒子，這些二次粒子會進一步被轉換成電子訊號，MCP 通常是多個電極板所組成，因此，訊號會因二次離子於多個電極板間的連續碰撞而被放

大。前者在訊號較強時使用，後者可用來測量微小的訊號 ($< 10^6$ counts/sec)^[63, 65]

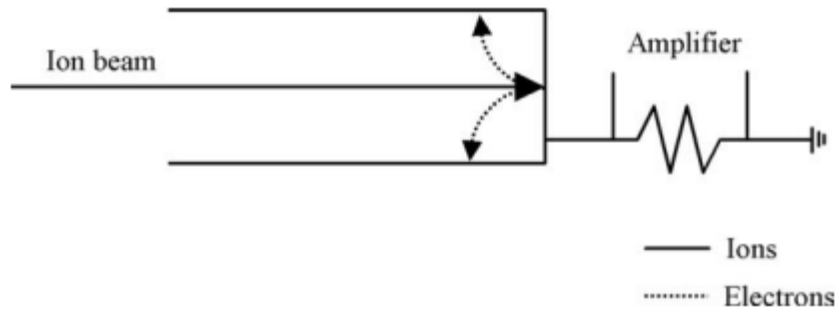


圖 28. Faraday Cup 示意圖^[63]

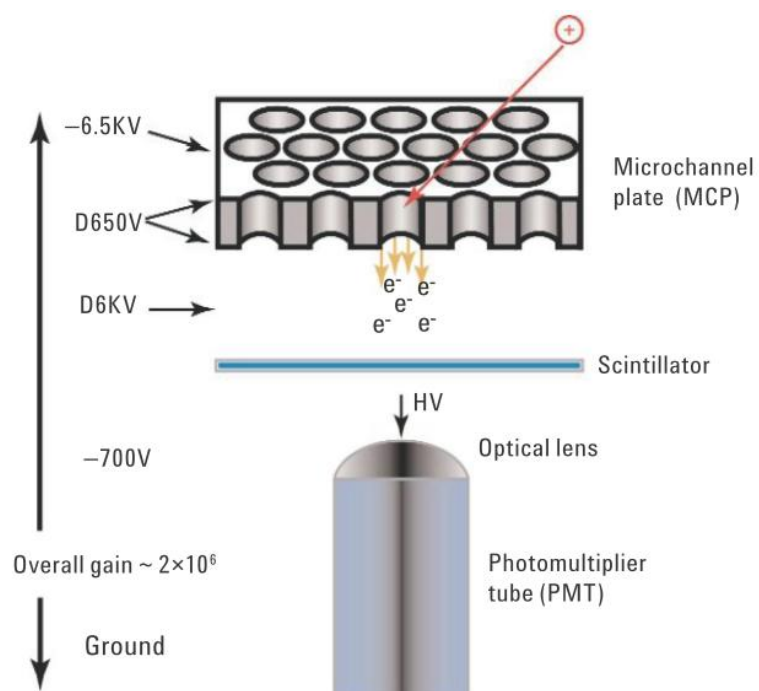


圖 29. Microchannel plate 示意圖^[64]



3.2.2 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope)

原子力顯微鏡屬於掃描式探針顯微鏡的一支，於 1985 年由 Binnig, Gerber 和 Quate 所發明，可在大氣、真空、常溫、低溫甚至液相環境下操作，因此應用非常廣泛，一般用於取得物體的物理特性。原子力顯微鏡的量測原理是利用懸臂探針與樣品表面原子間的交互作用力之關係，進而描繪出待測物的表面形貌，可提供奈米甚至原子等級的高解析度。

AFM 基本架構如圖 30^[66]，主要由四個部分所組成：

- (1) 探針與懸臂
- (2) 雷射二極體
- (3) 四象限的光偵測器 (position-sensitive photo detector, PSPD detector)
- (4) 三軸位移的壓電陶瓷掃描器 (piezoelectric scanner)

當探針在試片表面上做掃描時，懸臂樑的運動狀態會受到探針針尖的原子與樣品原子之間的作用力而改變，而探針運動特性之變化，是以光槓桿偏折偵測為量測機制，即是利用雷射光聚焦於懸臂針尖背面，再由該背面將雷射光反射至四象限的光偵測器，四象限光偵測器透過此雷射光點，可量測懸臂產生的角度偏折及線性位移量，接著再根據此量得的訊號，經過訊號處理器後，輸入回饋控制系統，並由回饋系統施加電壓於壓電晶體掃描器，產生適當的高度位移，最後記錄壓電晶體掃描器的回饋高度，便能取得樣品表面之形貌。

原子間的作用力來源包括庫倫排斥力 (repulsive force)、吸引力 (attractive force) 以及凡得瓦爾力 (Van der Waals force)，可根據下列 Lennard-Jones potential 的公式，描述原子間的距離與彼此的位能關係：

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{eq(7)}$$

其中，第一項為原子間的排斥力，第二項為原子間的吸引力， ε 為介電常數 (permittivity)， σ 為原子的半徑， r 為兩原子之間的距離。

圖 31 則為原子間交互作用力與距離的關係^[67]，利用原子間的吸引力與排斥力，可將 AFM 分為三種基本操作模式：接觸式 (contact mode)、輕敲式 (Tapping mode) 以及非接觸式 (non-contact mode)。本論文採用輕敲模式來掃描樣品表面，輕敲模式是將非接觸式進一步改良，其原理是將探針與樣品的距離加近，利用懸臂量在自然共振的狀況下接觸樣品，如圖 32^[68]，由於樣品表面具高低起伏，探針與樣品表面的作用力將造成懸臂探針的共振頻率與振幅發生改變，進而反映出探針針尖與樣品表面間的距離，再利用電路回饋系統，便能取得物體的表面形貌。

輕敲模式可以解決接觸式和非接觸式的缺點，在掃描過程中，由於輕敲式並非如接觸式的探針持續且直接的接觸樣品表面，因此輕敲模式與樣品表面的側向力 (lateral force) 較小，對於試片表面的影響或傷害可以降低，而非接觸式雖然不是直接接觸表面，但所呈現的影像解析度相對較差。

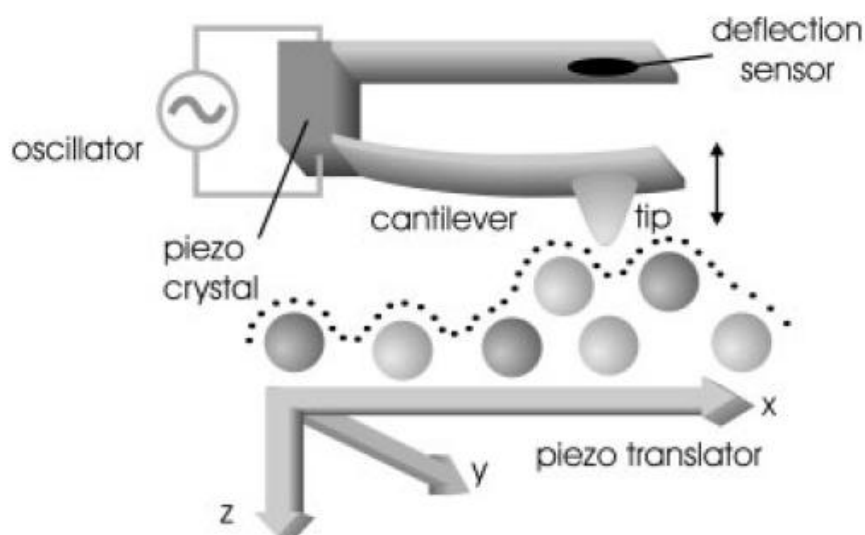


圖 30. AFM 架構圖^[66]

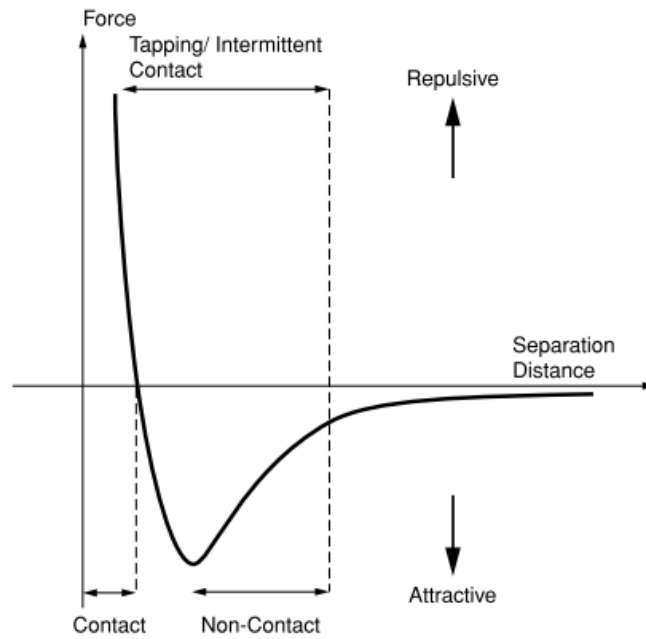


圖 31. AFM 針尖與分析表面作用力示意圖^[67]

Intermittent contact

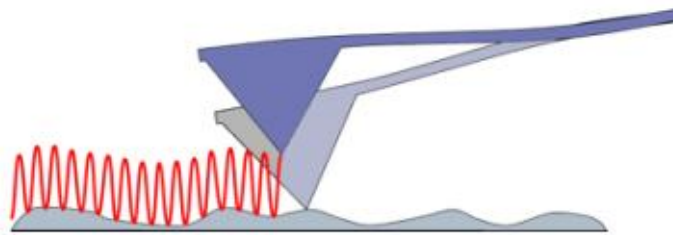


圖 32. Tapping mode 掃描表面方式^[68]

3.2.3 探針式表面輪廓儀 (Stylus Surface Profilometer)

探針式表面輪廓儀為一簡便的非破壞式幾何檢測，常用於微米級結構的量測，其原理是利用機械式的方法，如圖 33 以探針橫掃試片表面，透過 linear variable differential transformer (LVDT)將探針在垂直方向的變化轉換成電訊輸出，進一步處理得出待測樣品的表面輪廓形貌。

本實驗室採用 Bruker 公司製造的 DektakXT 探針式輪廓儀，將所測得的濺射深度除以濺射時間，即可換算得出濺射速率 (sputter rate)。

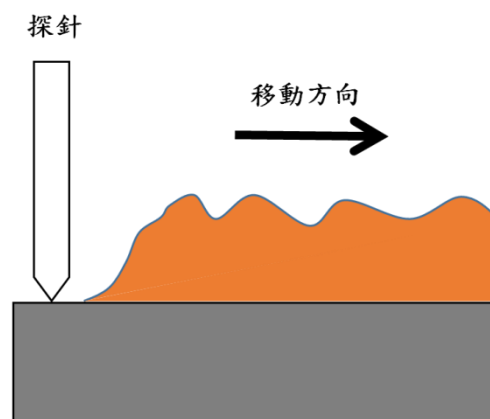


圖 33. 探針式表面輪廓儀示意圖



3.3 實驗步驟

3.3.1 試片清洗及製備

將 PET 基板切成 1.4 mm× 1.4 mm 小試片，並把試片浸泡在純酒精中，以超音波震盪器清洗 10 分鐘，清洗完後以氮氣吹乾試片。

3.3.2 ToF-SIMS 分析

本研究使用 PHI TRIFT V nanoTOF (ULVAC-PHI, Chigasaki, Japan) 系統，儀器構造如圖 34^[69]，於實驗過程中，使用 GCIB (Ar_{2500}^{+}) 與 Gas gun (O_2^{+}) 對 PET 作濺射，再以 LMIG (Bi_3^{2+}) 分析濺射後的樣品表面，而被撞擊出之二次離子則透過 triple focusing time-of-flight (TRIFT) 的質量分析器解析。

本實驗操作條件為：

分析離子源: 30 kV 1.2 nA Bi_3^{2+} ，unbunch mode 脈衝時間(pulse length)為 10.8 ns，bunch mode 的脈衝時間則為 6.3 ns，脈衝頻率 (pulse rate) 為 8206 Hz，其於共心高度 (eucentric height) 以 60° 入射至試片表面，入射的 Bi_3^{2+} 離子量約 9×10^{11} ion/cycle，掃描範圍為 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 。

濺射離子源 (sputter source): 10 kV 2×10^{-6} A/cm² Ar_{2500}^{+} ，於共心高度以 60° 入射至試片表面，並依實驗條件，搭配各組電壓 (200、250、500 V) 與電流密度 (2×10^{-5} 至 32×10^{-5} A/cm²) 的 O_2^{+} 離子源，作為共濺射離子源，於共心高度以 45° 角入射至試片表面。而 O_2^{+} 與 Ar_{2500}^{+} 兩離子槍間的角度為 158° ，圖 35 為每支槍體相對位置之示意圖。

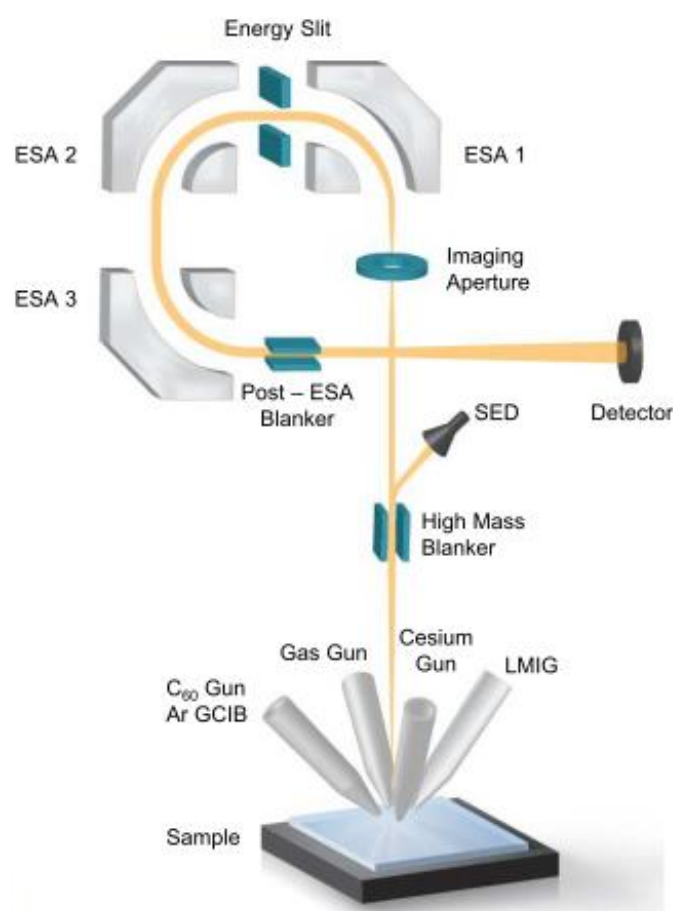


圖 34. TRIFT 質量分析器示意圖^[69]

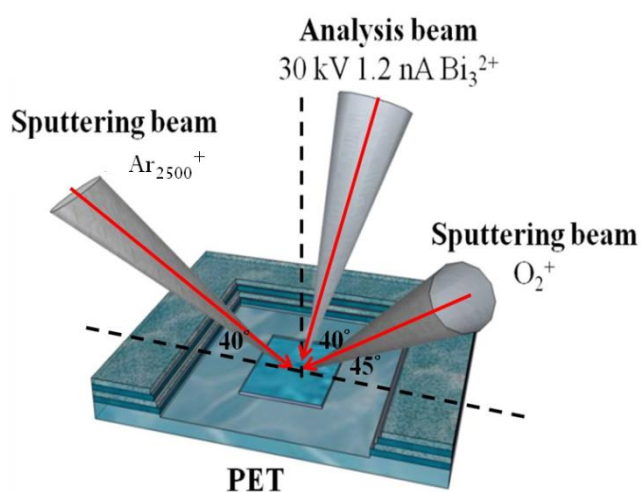


圖 35. 實驗中所使用的離子源示意圖



3.3.3 AFM 量測

將濺射完畢的試片自腔體取出後，置於 AFM (JPK, NanoWizard[®])載台上，藉以量測濺射後的表面粗糙度，以輕敲膜式 (tapping mode)測量表面，得到圖形後，再以 JPKSPM DP 軟體校正，獲得最後表面形貌及粗糙度 (roughness)資訊。

3.3.4 Stylus Surface Profilometer 量測

將濺射完畢的 PET 試片自腔體取出後，以探針型表面輪廓儀 (Stylus Surface Profilometer, DektakXT, Bruker)量測各組參數的濺射深度，將所測得濺射深度除以濺射時間，即可得出各個實驗條件的濺射速率。

第四章 實驗結果與討論



4.1 所選用特徵破片

本文中利用 SIMS 觀察試片的表面資訊，探討濺射離子對 PET 之影響。PET 的化學式為 $(C_{10}H_8O_4)_n$ ，其結構式如圖 36。圖 37 則是以一次離子源 (Bi_3^{2+}) 分析其表面所得的 PET 質譜圖、分子量及結構資訊，為了日後應用於分析具有多層有機薄膜的元件，而選擇辨識度高的大分子破片，另外，也考慮到大分子量的破片訊號普遍較小破片的訊號強度低，因此本次實驗主要挑選完整的分子離子或大破片來做討論，即： $[C_{10}H_8O_4+H]^+$ 與 $[C_{10}H_8O_4-C_2OH_4+H]^+$ ，用以比較、找尋最佳的濺射參數，以增強其特徵訊號。

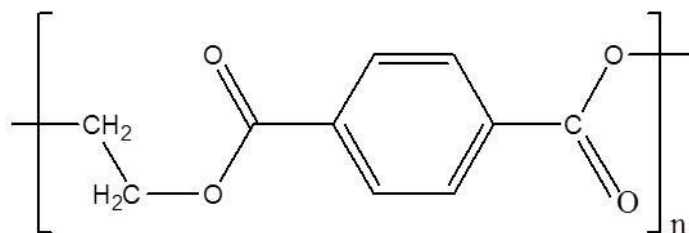


圖 36. PET 結構式

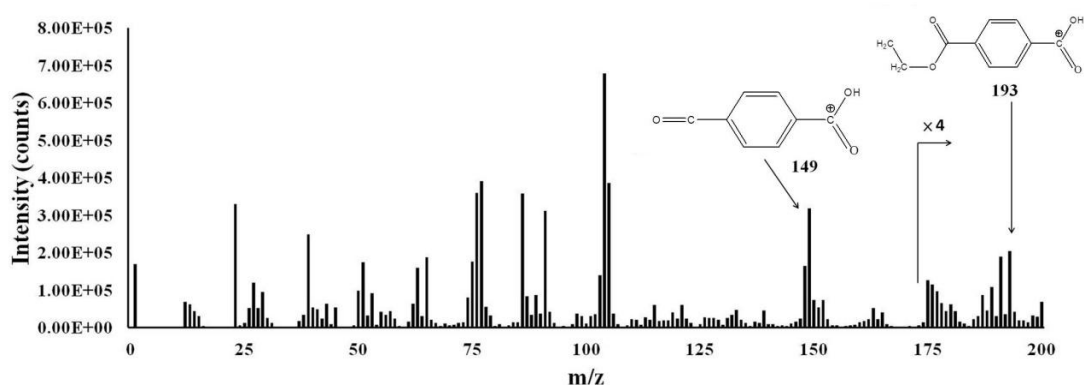


圖 37. Bi_3^{2+} 離子分析 PET 塊材之正離子質譜圖



4.2 比較 O₂⁺離子源的縱深分析結果

為了找出最佳化的 Ar₂₅₀₀⁺-O₂⁺共濺射的電壓、電流比例，首先需先研究各離子源分別濺射的情形，因此本章節首先單獨使用反應性氣體離子源: O₂⁺，以不同條件對試片做濺射，並進行縱深分析之討論。

4.2.1 O₂⁺離子源之電壓對訊號的影響

圖 38 至圖 40 是於電流密度固定下，比較 O₂⁺電壓之影響，圖中的 y 軸是將所得到之特徵峰的絕對強度，與起初還未受濺射源濺射所獲得的表面訊號強度相除，即作所謂的標準化 (normalize)，用以比較濺射前後特徵訊號強度的變化，後續圖中所顯示之 y 軸，也是以相同的概念表示，接著根據 2.2.2 節所討論的 eq(1)，但由於單獨使用氧離子當濺射源還未達到穩定態，因此修正 eq(1)並表示如下：

$$\frac{N(X_i)}{N(X_o)} = \exp(-\sigma X_i) \quad \text{eq(8)}$$

其中 N(X_o)與 N(X_i)分別代表濺射離子源入射於試片表面所累積的離子量(X_i)後，經分析所得的訊號強度，利用此公式擬合，即可得到各條件之損傷截面積(σ)的大小。

首先，圖 38 是使用電流密度為 2×10⁻⁵ A/cm² 的 O₂⁺離子源，分別以 200V、250V 及 500V，對 PET 表面做濺射，可以發現所選用的特徵破片(C₈H₅O₃⁺、C₁₀O₄H₉⁺)訊號強度，在此三種電壓條件下，均隨著累積的入射氧離子量增加而變弱，此結果可以藉由表 2 中 σ 值的大小來說明，可以發現 C₈H₅O₃⁺/C₁₀O₄H₉⁺ 的 σ 值隨著電壓越來越大，分別由 9.84×10⁻¹⁸/2.06×10⁻¹⁷ 增加至 1.91×10⁻¹⁷/3.12×10⁻¹⁷ 及 5.29×10⁻¹⁷/8.47×10⁻¹⁷ cm²/ion，此意味著以 O₂⁺濺射 PET 表面所造成的損傷累積，會隨著氧離子源電壓的增加而漸趨嚴重，導致破片及完整 PET 單體離子的產率下

降，且觀察到於 SIMS 縱深分布分析中，代表穩定移除的 region 2 區域也消失。

而圖 39 與 40 則分別為 $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的氧離子電流密度，也指出特徵峰的訊號強度，會隨著濺射源的電壓越大而變小，此結果也指出當所使用的 O_2^+ 電壓越大，對表面所造成的損傷會越嚴重，與其所得到的 σ 值越大趨勢一致，由此可知，若是一味地增加 O_2^+ 離子源的電壓，恐將破壞材料內部結構，導致所獲資訊失真。除了瞭解濺射離子源的加速電壓會影響後續表面分析之訊號外，下一節將討論不同大小的濺射離子源電流密度於濺射過程中所造成的影響。

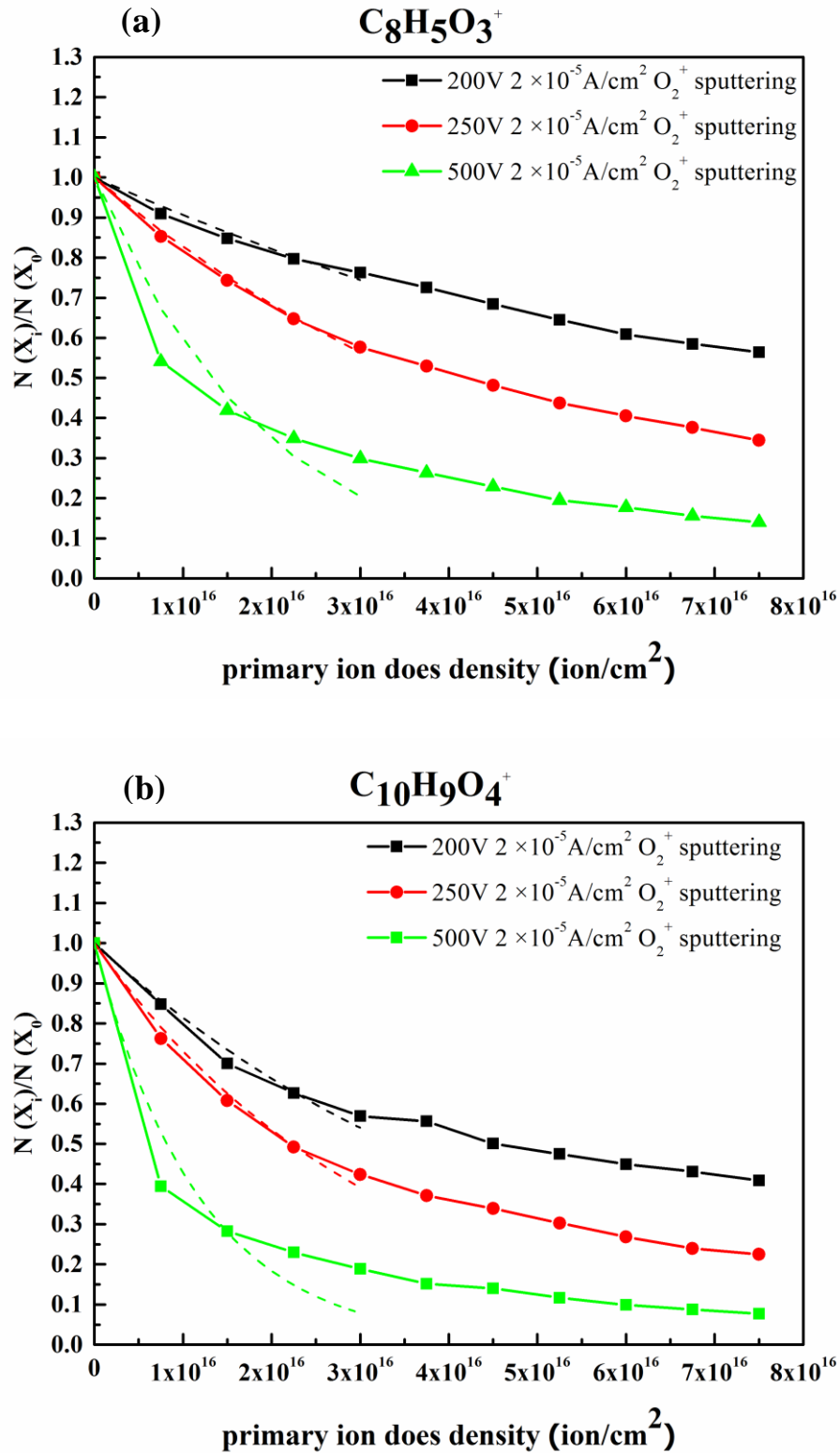


圖 38. 於 O_2^+ 電流密度為 2×10^{-5} A/cm² 下，比較 200 V、250 V、500 V 濺射 PET 塊材並分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度

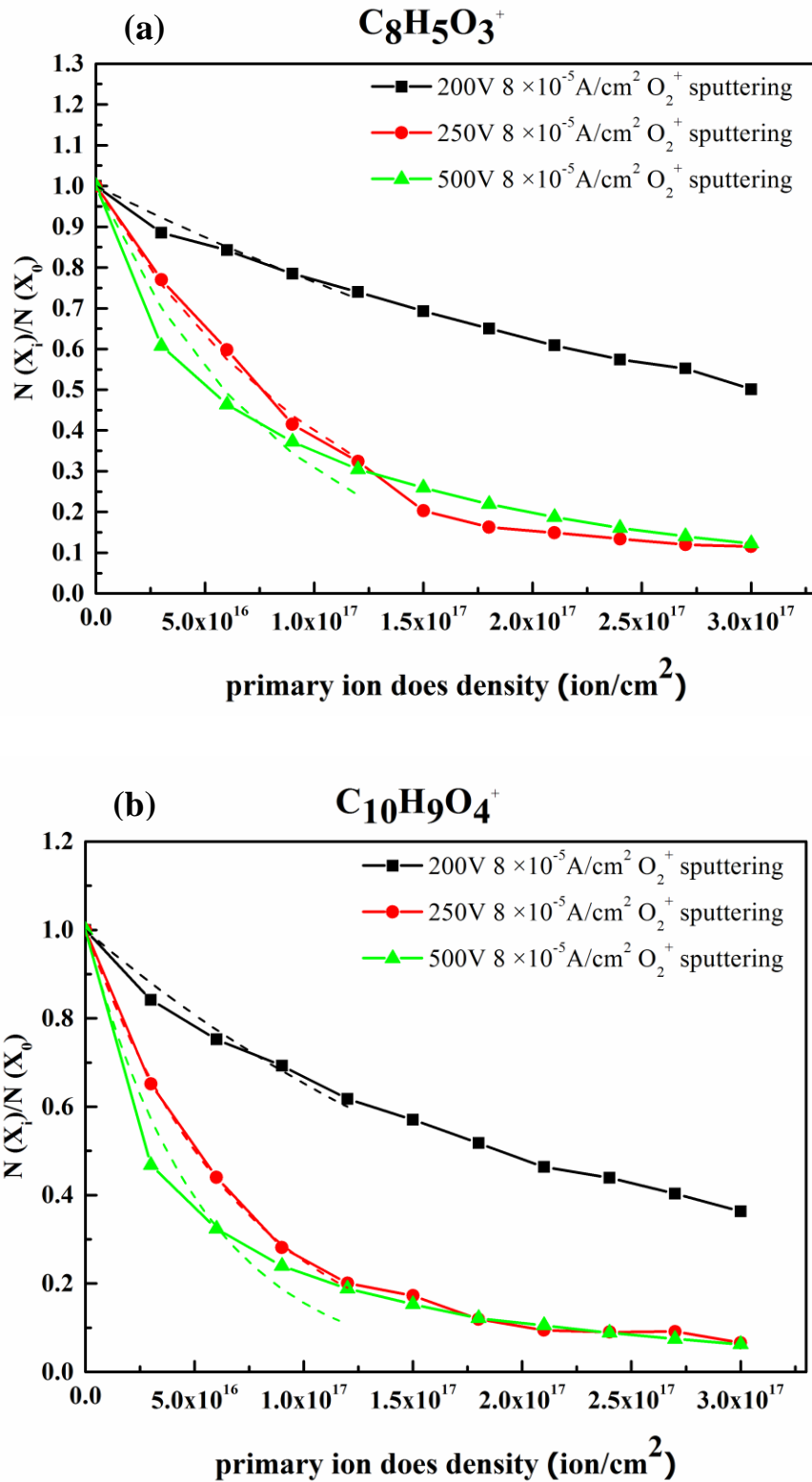


圖 39. 於 O_2^+ 電流密度為 $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 下，比較 200 V、250 V、500 V 濺射 PET 塊材並分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度

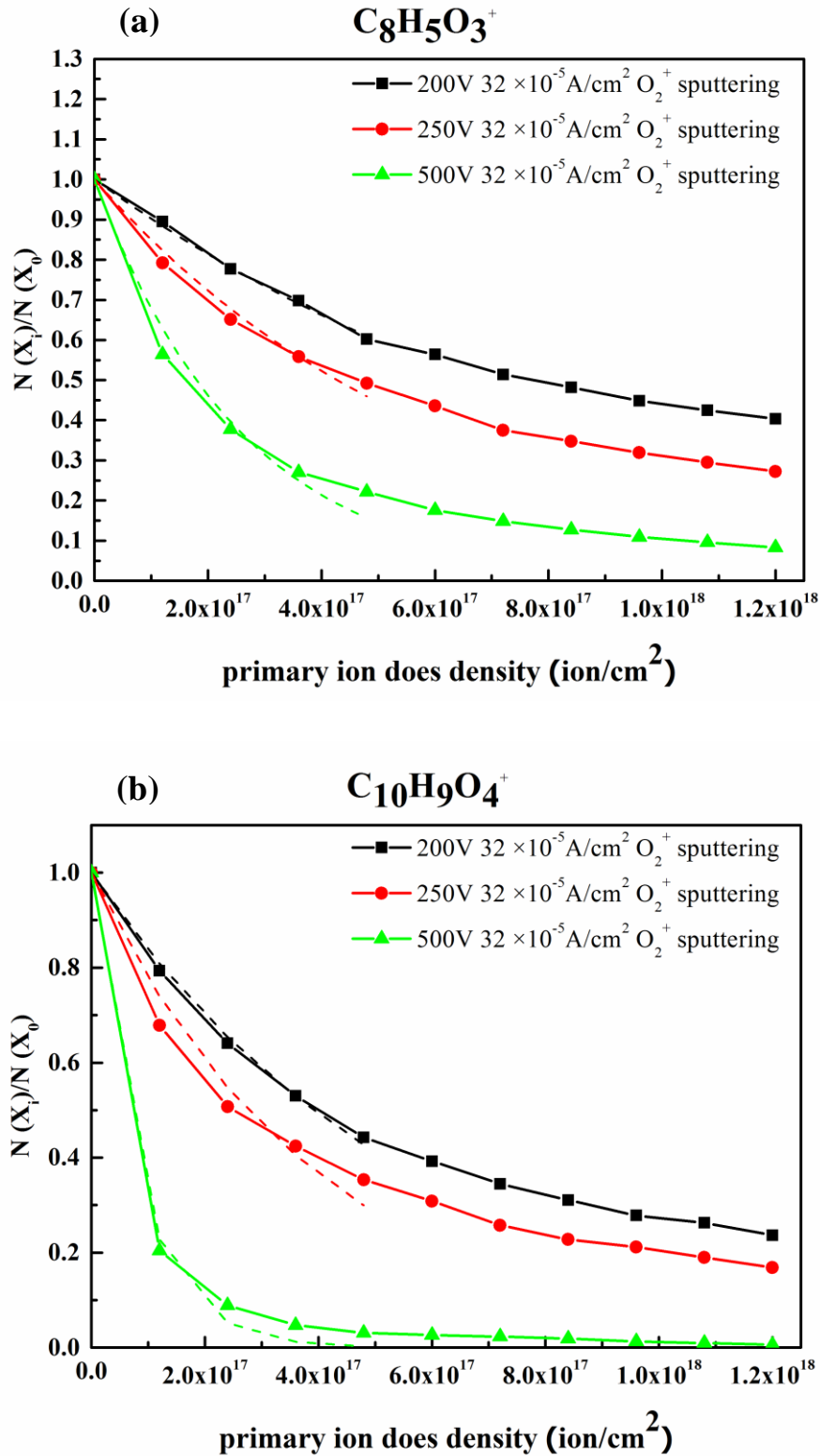


圖 40. 於 O_2^+ 電流密度為 $32 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 下，比較 200 V、250 V、500 V O_2^+ 濺射 PET

塊材並分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度



表 2. 於各條件濺射 PET，以特徵峰 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3]^+$ 、 $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4]^+$ 之訊號做分析所得到的參數值

Sputter condition	Current density (A/cm^2)	$[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3]^+$ damage cross-section σ (cm^2/ion)	$[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4]^+$ damage cross-section σ (cm^2/ion)
Single 200 V O_2^+	2×10^{-5}	9.84×10^{-18}	2.06×10^{-17}
	8×10^{-5}	2.70×10^{-18}	4.26×10^{-18}
	32×10^{-5}	1.03×10^{-18}	1.77×10^{-18}
Single 250 V O_2^+	2×10^{-5}	1.91×10^{-17}	3.12×10^{-17}
	8×10^{-5}	9.23×10^{-18}	1.38×10^{-17}
	32×10^{-5}	1.62×10^{-18}	2.51×10^{-18}
Single 500 V O_2^+	2×10^{-5}	5.29×10^{-17}	8.47×10^{-17}
	8×10^{-5}	1.19×10^{-17}	1.86×10^{-17}
	32×10^{-5}	3.86×10^{-18}	1.23×10^{-17}



4.2.2 O_2^+ 離子源之電流密度對訊號的影響

為了驗證除了氧離子源電壓會對 PET 訊號有所影響，藉由圖 41 至圖 43 也探討在一定的電壓下，比較 O_2^+ 電流密度於縱深分析過程中所扮演的角色，其中圖 41 是固定 O_2 離子源電壓為 200 V 時，而所使用的電流密度分別為 2×10^{-5} 、 8×10^{-5} 及 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 對 PFT 表面作濺射，從圖中可以觀察到於相同的濺射時間下，當使用的電流密度越高，訊號強度更低，且下降的速率有漸快之趨勢，雖然一般認為在電流密度越高，對表面氧化的效果(oxygen enhancement)應越強，則訊號應有所增益，但是由於在低電流密度(2×10^{-5})時，即發現訊號已因表面損傷來不及移除，導致訊號成不穩定態，因此再提高電流密度，其表面破壞的程度同時也會加重，訊號因此下降更嚴重。雖然由表 2 中指出，在特定電壓下， σ 值隨使用的電流密度增大有越小的趨勢，推測此情形是由於以高電流密度做濺射的過程中，可能會導致濺射的區域溫度偏高，則粒子有較高的移動性(mobility)，所以由 eq(8)擬合所得到的 σ 值偏小。

另外，當氧離子源的濺射電壓增加至 250 V 時，其結果略有不同，如圖 42，其顯示以高電流密度 ($32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)下，訊號反而並非下降最嚴重，推測是在此情況下由於高電流密度不僅使的表面氧化程度高，且所使用的 250 V 氧離子源較 200 V 時的濺射速率高，即移除表面損傷的能力相對較好，因此訊號較不會因表面結構破壞而受到嚴重之抑制。圖 43 則是於 500 V 的氧離子入射電壓下，比較電流密度之影響，其結果與使用 200 V 的氧離子入射相符合，均是隨著使用的入射電流密度越大，訊號強度隨著濺射時間有大幅衰退之現象。

綜合以上的結果，指出除了氧電壓會影響訊號強度，還需選擇並搭配適當的氧電流密度，總而言之，二次正離子訊號強度可歸納受以下幾個因素所影響：濺射速率、氧離子濺射表面之氧化效果，以及濺射過程所造成的損傷截面積，濺射速率可視為移除破壞的速率，而氧化表面之效果則為增益二次正離子訊號的能力，

因此當濺射速率及氧離子濺射表面之氧化效果，低於其濺射對表面所造成的破壞，將會使訊號受到壓抑，甚至呈現訊號不穩定、強度下降等結果。而在下一節中，期望以共濺射方式，利用 Ar_{2500} 離子與 O_2 離子一同提高濺射速率，以加速移除損傷的速率，並藉由氧對表面氧化的效果，使正離子訊號不僅能夠進入穩定態，且達到增益之效果。

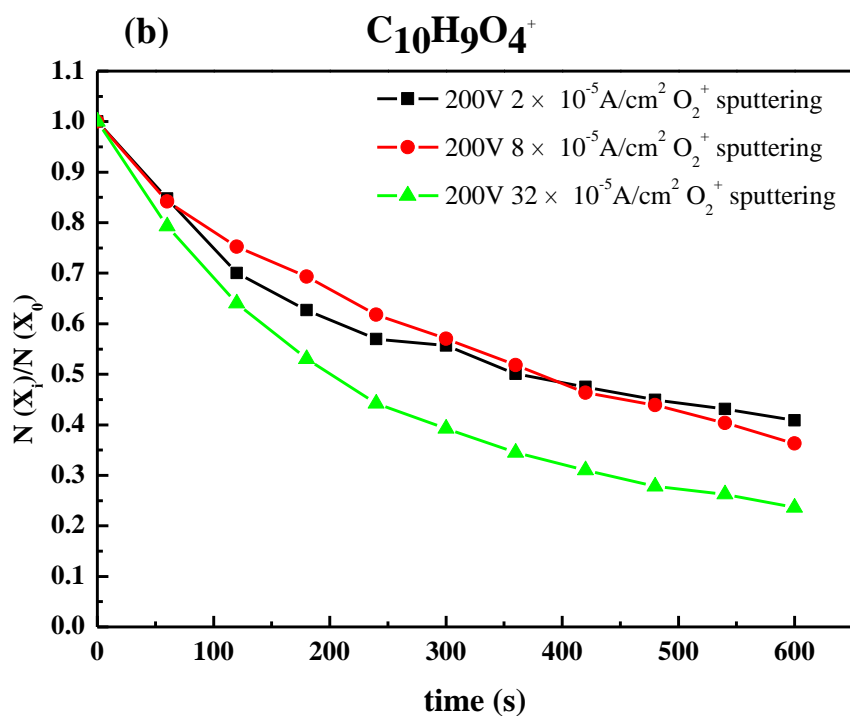
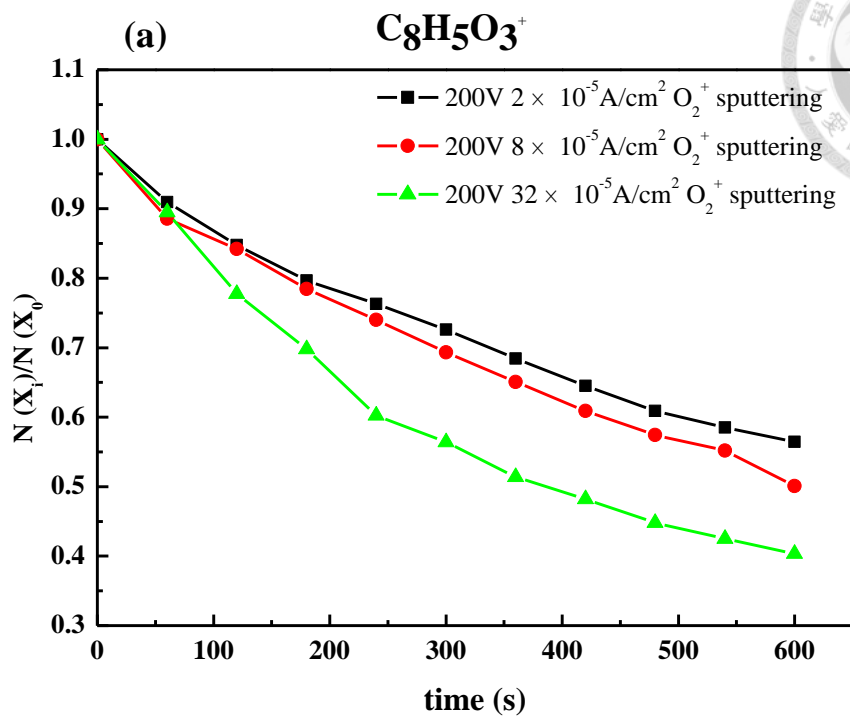


圖 41. 以 200 V 的 O_2^+ 為離子源，比較電流密度分別為 2 、 8 、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 的 O_2^+ 濺射 PET 塊材並經分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度

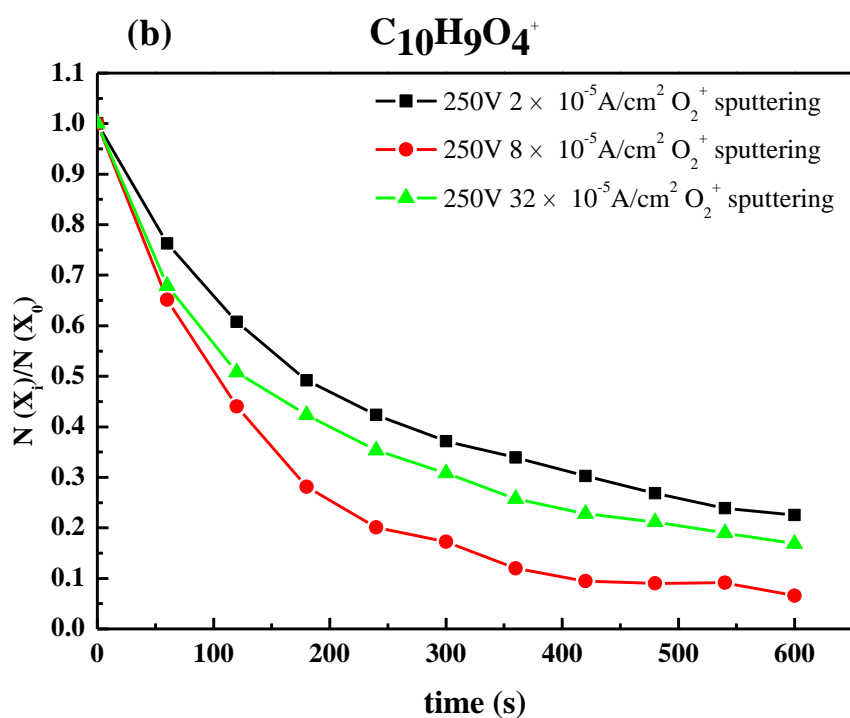
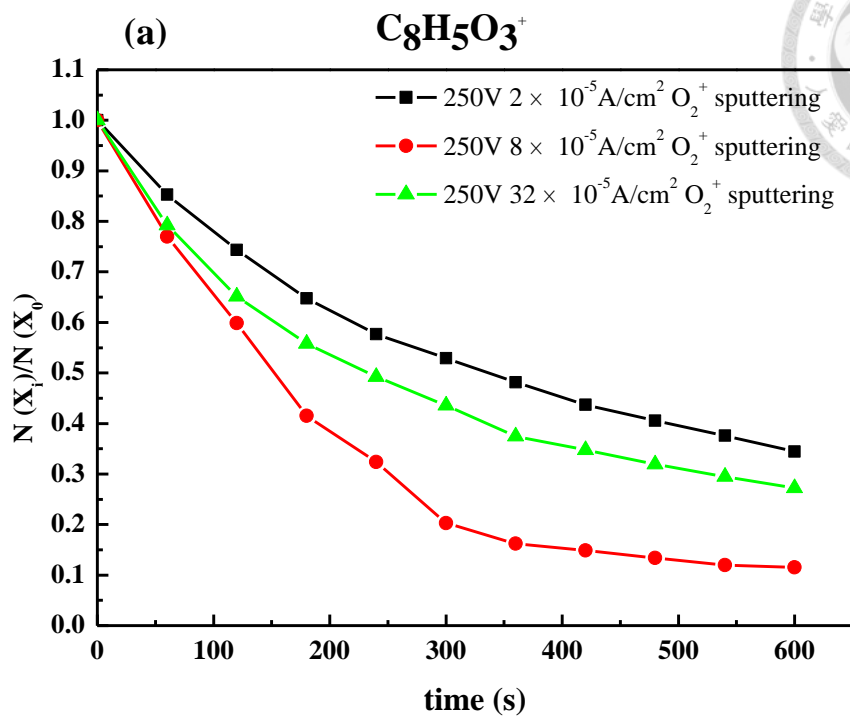


圖 42. 以 250 V 的 O_2^+ 為離子源，比較電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 的 O_2^+ 濺射 PET 塊材並經分析得到 (a) $C_8H_5O_3^+$ 與 (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號強度

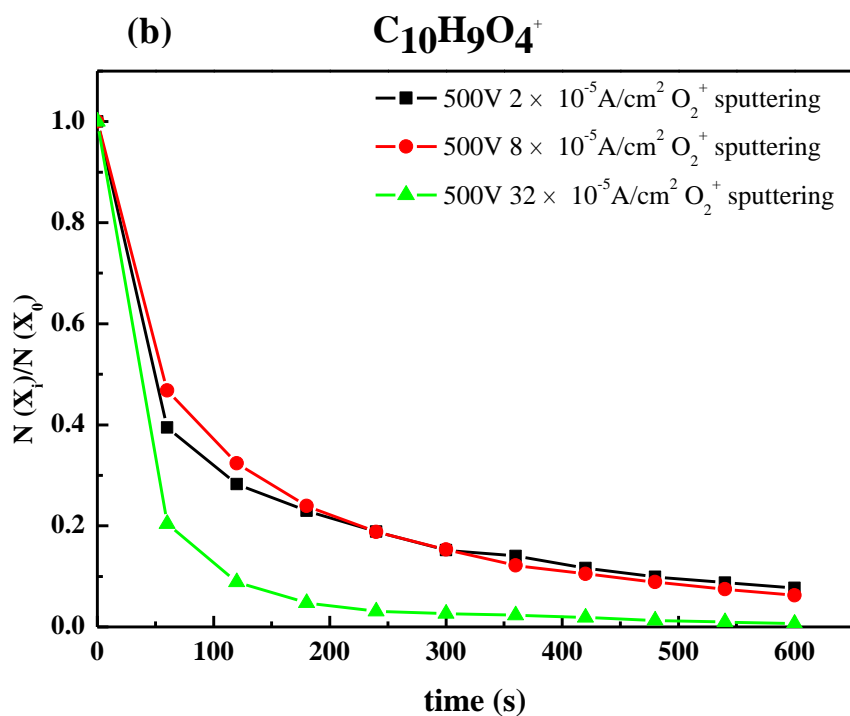
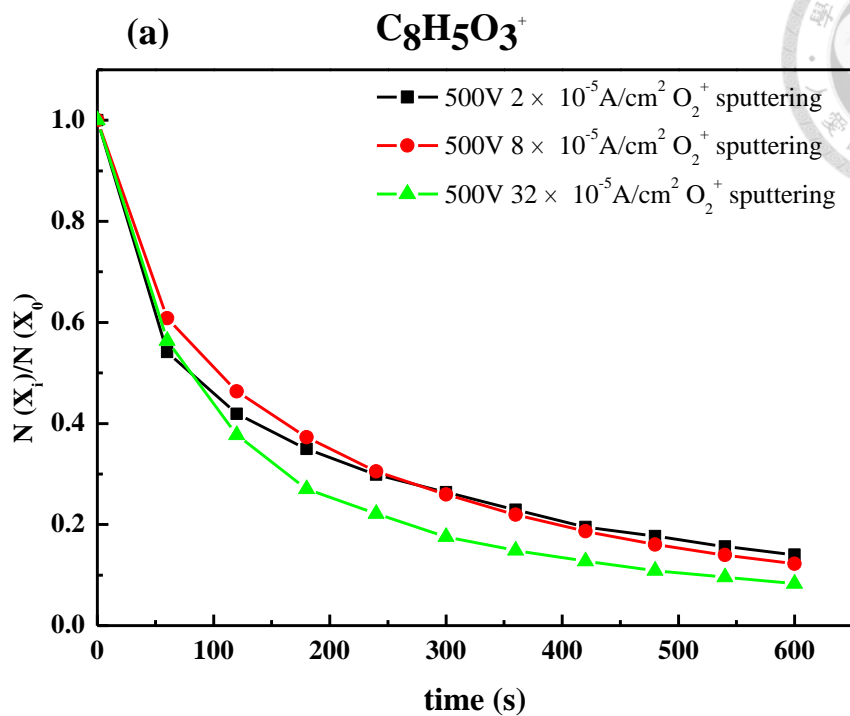


圖 43. 以 500 V 的 O_2^+ 為離子源，比較電流密度分別為 2、8、 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的 O_2^+ 濺射 PET 塊材並經分析得到 (a) $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$ 與 (b) $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4^+$ 之訊號強度

4.3 共濺射離子源在不同條件下進行縱深分析結果比較

根據前面幾節的討論，由於單獨以 O_2 離子源濺射 PET 表面所造成的損傷程度，相對於移除損傷速率與氧增益效果還高，因此特徵訊號非但無明顯增益，反而呈現不穩定且強度持續變弱之結果。而本研究也另外單獨使用 Ar_{2500} 離子源濺射 PET 以觀察其結果，本實驗固定使用 Ar_{2500}^+ 加速電壓為 10 kV，電流密度為 $2 \times 10^{-6} A/cm^2$ ，根據先前文獻的討論，簇離子源適合用於對軟材料進行濺射，但透過此實驗對 PET 做縱深分析時，發現其結果並非理想，PET 的特徵訊號也會隨著濺射時間，或 Ar_{2500}^+ 濺射於表面所累積的離子通量增加而漸趨下降，如圖 44，此與 2015 年 Shen 等人的研究中¹¹，使用 $E/n \leq 5$ 的 Ar_n^+ 濺射源做縱深分析所觀察到的現象類似，除此之外，由於本實驗的氬簇離子通量累積至 $7 \times 10^{15} ion/cm^2$ 時，兩 PET 離子特徵峰訊號強度的 $N(X_0)/N(X_i)$ 已接近甚至低於 0.5，而此現象對於縱深分布分析而言極為不例，所以有必要改善。

由於預期使用氬簇離團做濺射源時，最終會達到縱深分析中的穩定態，因此根據 2.2.2 節所提及的 eq(1) 進行擬合，在此將 eq(1) 表示成：

$$\frac{N(X_i)}{N(X_0)} = \frac{N_{steady}}{N_0} + (1 - \frac{N_{steady}}{N_0}) \exp(-\sigma_{eff} X_i) \quad eq(9)$$

X_i : 濺射離子通量

$N(X_0)$: 起初表面未被濺射時的訊號強度

$N(X_i)$: 當入射於試片表面所累積的濺射離子通量為 X_i 後，所得到的訊號強度

N_{steady} : 為穩定態時的訊號強度

σ_{eff} : effective damage cross section

透過此 eq(9) 擬合，即可得到各條件之參數值大小，列於表 3 和表 4。

從表中指出，對於分析 $C_8H_5O_3^+$ 與 $C_{10}H_9O_4^+$ 之訊號其 σ_{eff} 分別為 1.51×10^{-16} 與 $1.77 \times 10^{-16} cm^2/ion$ ，因此指出使用 10 kV $2 \times 10^{-6} A/cm^2$ 的 Ar_{2500}^+ 濺射 PET 時，依然

會對樣品表面造成破壞，此將不利於做縱深分布分析。

因此本章節接著嘗試使用 $\text{Ar}_{2500}^{+}\text{-O}_2^{+}$ 共濺射離子源，期望利用共濺射方式，加速移除濺射所帶來的損傷，並利用氧離子源氧化表面以增益正離子訊號的效果，尋找最佳共濺射條件。以下分別針對以 $\text{Ar}_{2500}^{+}\text{-O}_2^{+}$ 離子源共濺射所收集到的 PET 之分子破片訊號做詳細的解析。



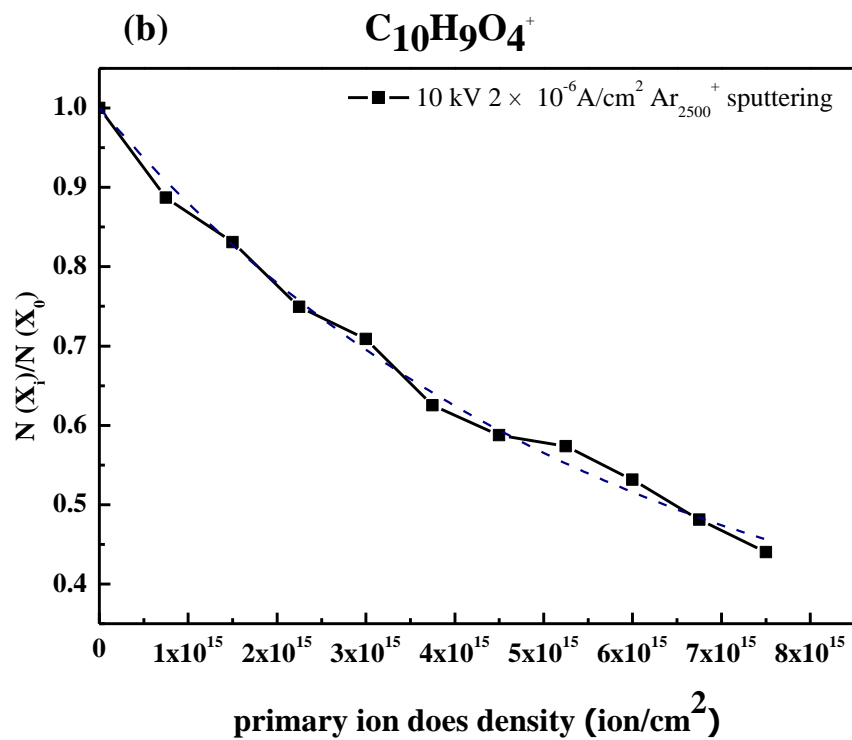
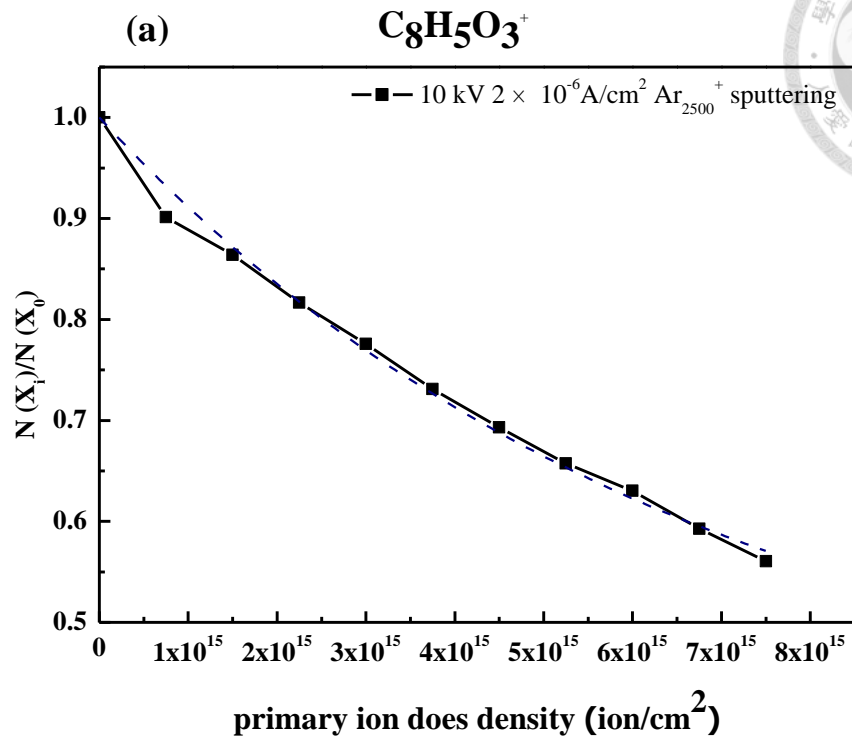


圖 44. 使用 10 kV $2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 的 Ar_{2500} 離子源對 PET 塊材做縱深分布分析



4.3.1 共濺射 O_2^+ 離子源之電壓對訊號的影響

單獨使用 Ar_{2500}^+ 對 PET 表面做濺射時，已觀察到隨著濺射離子通量的累積，分子離子訊號漸趨下降，但當 Ar_{2500}^+ 與 O_2^+ 一起搭配作共濺射時，如圖 45 至圖 47，發現訊號大部分有明顯的改善，不僅可以獲得穩定，其穩定態強度在搭配適當的氧離子下，也可以進一步獲得增益。

這是由於在 $Ar_{2500}^+-O_2^+$ 共濺射的過程中， O_2^+ 主要扮演氧化樣品表面的角色，當所使用的 O_2^+ 能量高於樣品的化學鍵結能，氧將有機會與樣品分子破片相接合，此將進一步重組成為更穩定的羥基(hydroxyl group, OH)，即有機分子中的 C-H 將反應變成 C-OH，之後此 C-OH 可作為質子的提供者，因此 PET 的特徵訊號如： $[C_{10}H_8O_4+H]^+$ 與 $[C_{10}H_8O_4-C_2OH_4+H]^+$ 可獲得增益，此部分一樣透過 eq(9) 擬合，分別得到共濺射後的各個參數值，並整理於表 3 與表 4 中。

雖然於 4.2 節有討論利用氧離子源在氧化試片的過程中，會造成表面及化學結構的破壞，但是在共濺射的情況下，濺射速率明顯提高(將於後續進一步討論)，此有助於快速移除表面，降低損傷累積，因此訊號可有機會達到一穩定態，但搭配不同條件的氧共濺射，結果稍有不同。

在低電流密度下，如圖 45 為 $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的氧離子源電流密度，發現利用較高的加速電壓(500 V)的氧離子源時，所得到的特徵分子破片訊號明顯比使用 200 V 與 250 V 濺射下，所得到的訊號較高且也更佳穩定，雖然先前証實以高加速電壓的氧離子作濺射時，對表面會造成較嚴重的破壞及化學結構的改變，且從表 3 及表 4 中也顯示當使用 $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的氧離子作共濺射時，500 V 所造成的 σ_{eff} 較高，即損傷結面積越來越嚴重，但因共濺射時濺射速率提高，發現使用 200 V、250 V 及 500 V 分析 $[C_8H_5O_3]^+/[C_{10}H_9O_4]^+$ 的 ε (clean-up efficiency) 分別為 1.04/0.67、0.89/0.75、24/5.25，可清楚比較出 Ar_{2500}^+ 與 500 V $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的氧離子做共濺射時，其 ε 明顯較 200 V 與 250V 大許多，表示能夠有效移除濺射所帶來的損傷，不

僅訊號足以達到穩定態，且氧離子增益效果也較易顯現，相對的在同樣的低電流密度氧化 PET 表面時，由於使用低加速電壓，其濺射速率相對較慢，損傷無法完全被移除，因此二次離子產率受到抑制，導致訊號持續下降，如圖 45 所顯示，而圖 46 則為 $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的電流密度，其所得到的結果大致與圖 45 的原因相符合，也是因為隨 O_2^+ 入射電壓越高，其 ε 值較高，表受到損傷抑制的影響降低，氧增益訊號強度的效果因而容易顯現出來。因此在本實驗的縱深分布分析中，於低電流密度的情況中，搭配高加速電壓的氧離子源，相對於低加速電壓，可以成功得到一穩定且增益的分子特徵訊號。

圖 47 則是以 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的高電流密度氧離子源，發現 Ar_{2500}^+ 搭配高電壓 (500 V) 的 O_2^+ 進行共濺射時，雖然訊號依然可以達到穩定態，能濺射出較多的特徵破片，但是與低電壓的 200 V 與 250 V 的氧離子源相比，不僅 σ_{eff} 、 σ_d 越來越嚴重，其對於試片表面的穿透深度也隨之增加，即 d (altered layer) 值隨電壓越來越大，造成的損傷更難以移除，另外，可觀察到 500 V 的 ε 值相對於 200 V、250 V 中是最低的，意味著損傷未完全移除，將抑制訊號增益的效果，導致所獲得的特徵訊號強度相對較低，所以在如此高的電流密度之情形下，利用低電壓的氧離子將比高電壓的氧離子更適合。

雖然使用 O_2^+ 作共濺射時，沒有預期中有大幅的正離子訊號增益，但是發現到以 Ar_{2500}^+ - O_2^+ 共濺射相較於 Ar_{2500}^+ 離子源單獨濺射後，其特徵分子破片的訊號強度隨時間具有穩定性，此將有利於並輔助未來的縱深分析。

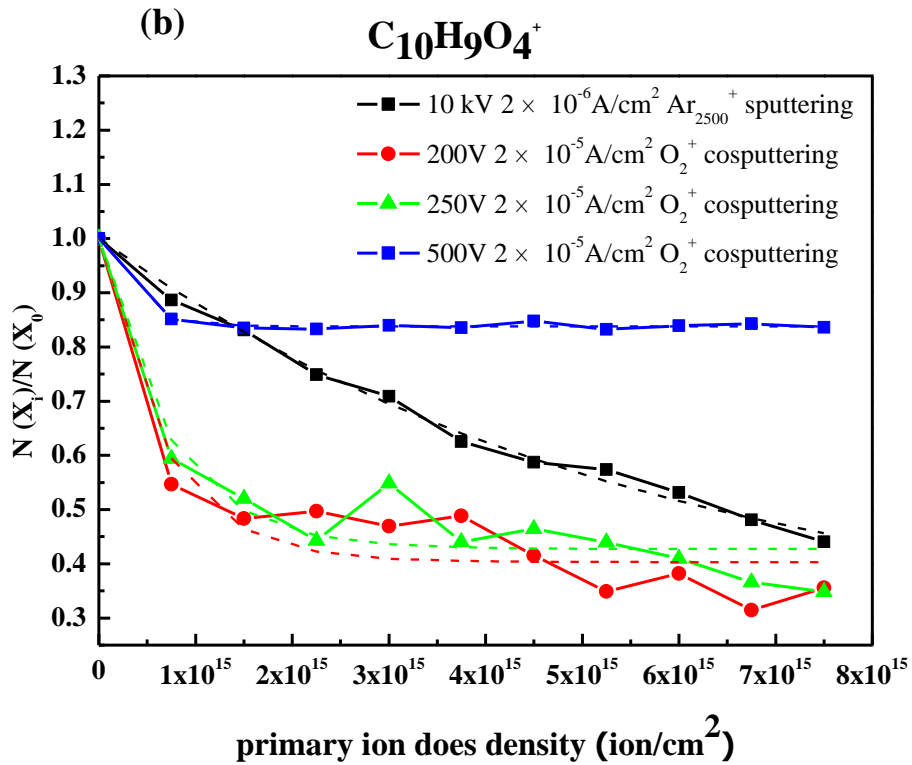
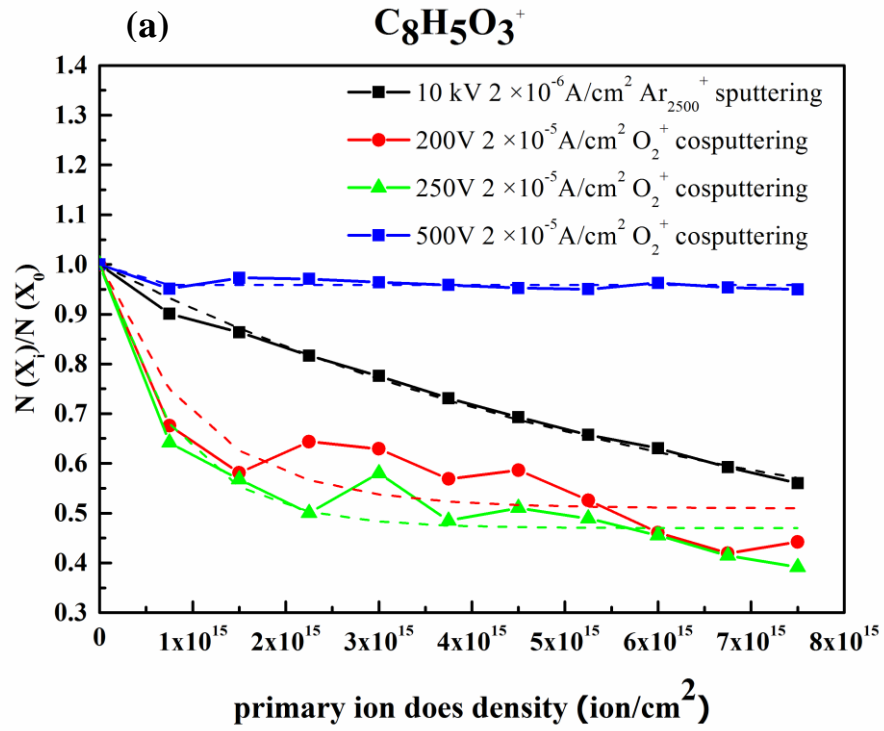


圖 45. 使用 Ar_{2500} 離子源 (Ar_{2500}^+ 10 kV $2 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$) 分別與 200 V、250 V、500 V，而電流密度固定為 $2 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度

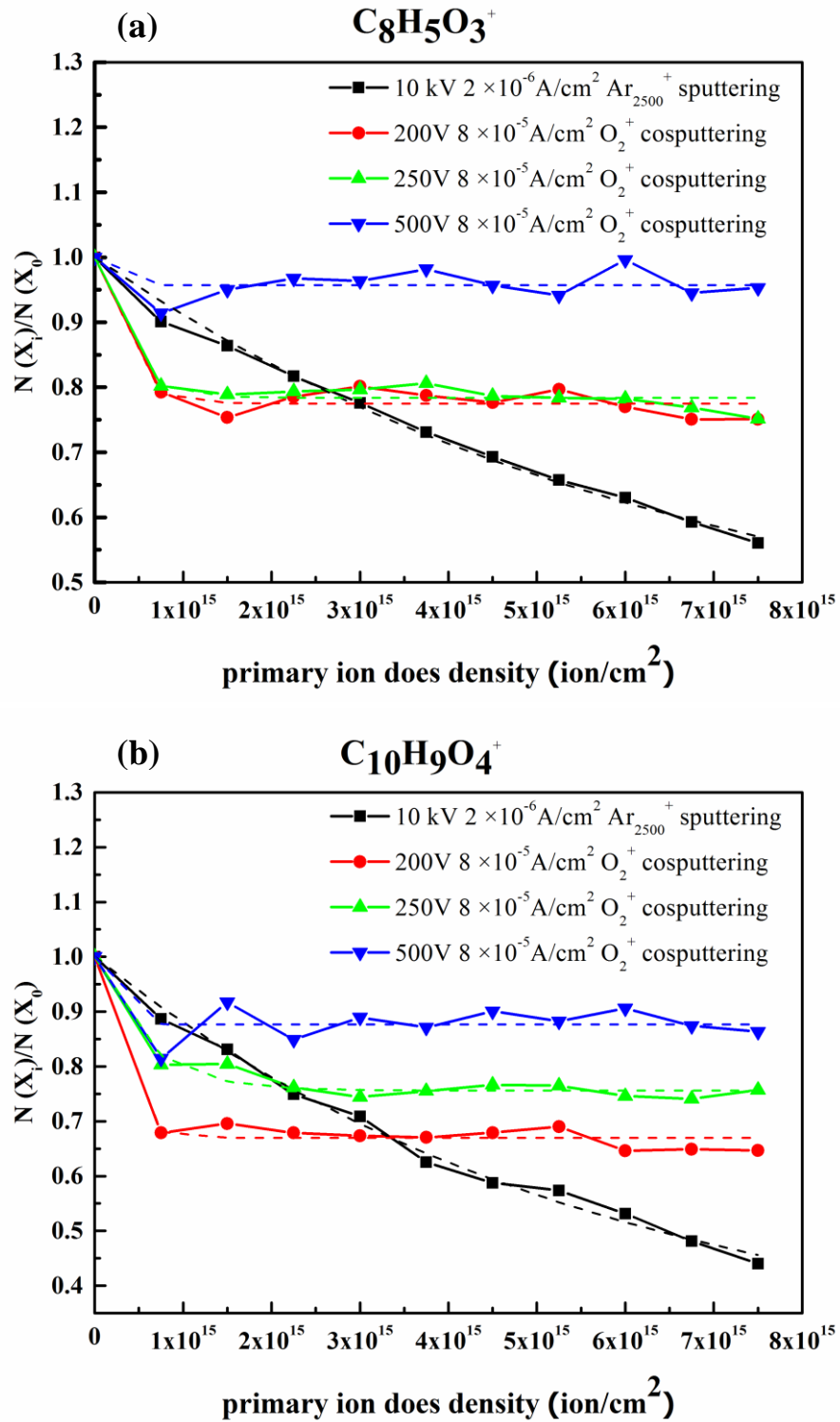


圖 46. 使用 Ar_{2500}^+ 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10 \text{ kV } 2 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$) 分別與 200 V、250 V、500 V，而電流密度固定為 $8 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度

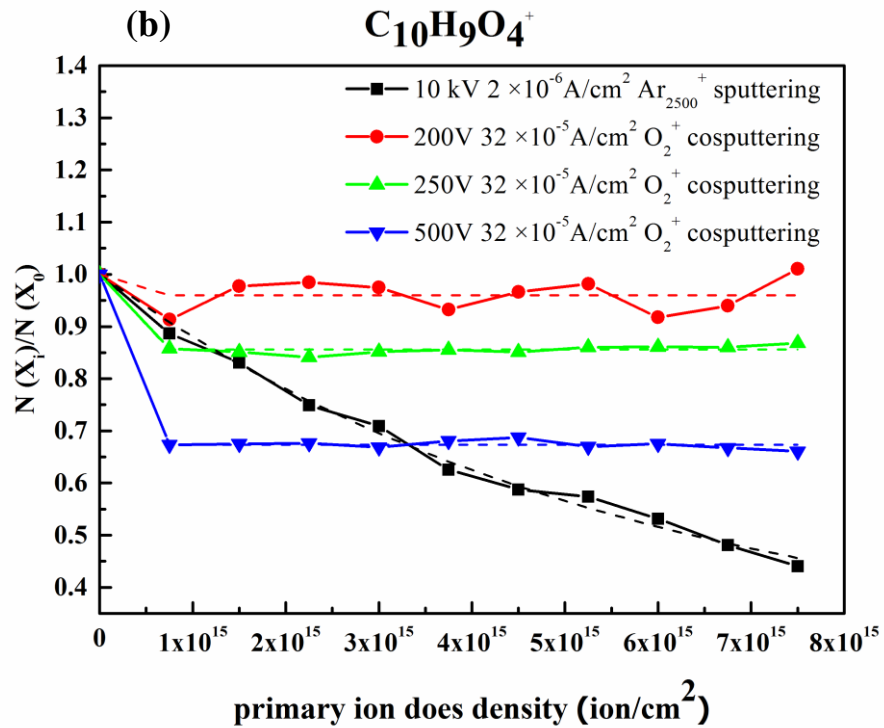
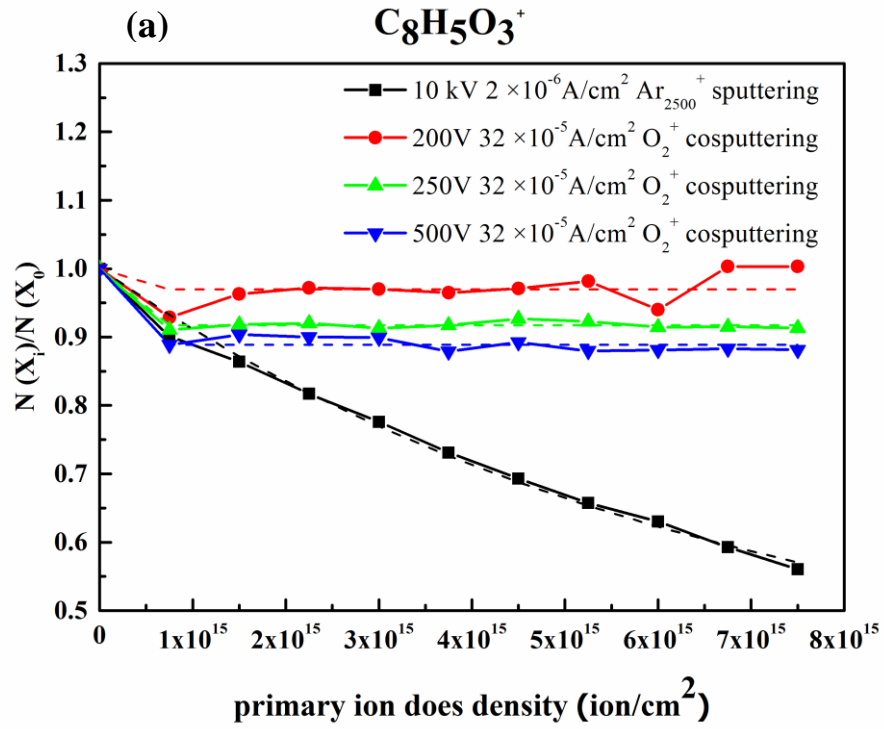


圖 47. 使用 Ar_{2500} 離子源 (Ar_{2500}^+ 10 kV $2 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$) 分別與 200 V、250 V、500 V，而電流密度固定為 $32 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度

表 3. 於各條件下濺射 PET 時，並以特徵峰 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3]^+$ 之訊號做分析所得到的參數值

Sputter condition	Current density (A/cm^2)	Sputter yield Y (cm^3/ion)	N_{steady}/N_0	Effective damage cross-section σ_{eff} (cm^2/ion)	Damage cross-section σ_d (cm^2/ion)	Altered layer d (cm)	clean-up efficiency ε
Single 10 kV Ar_{2500}^+	2×10^{-6}	4.52×10^{-22}	0.37	1.51×10^{-16}	9.51×10^{-17}	8.10×10^{-6}	0.59
cosputter with 200 V O_2^+	2×10^{-5}	2.28×10^{-21}	0.51	9.59×10^{-16}	4.70×10^{-16}	4.67×10^{-6}	1.04
	8×10^{-5}	2.29×10^{-21}	0.77	3.62×10^{-15}	8.33×10^{-16}	8.22×10^{-7}	3.35
	32×10^{-5}	3.44×10^{-21}	0.97	8.58×10^{-14}	2.57×10^{-15}	4.14×10^{-8}	32.33
cosputter with 250 V O_2^+	2×10^{-5}	3.02×10^{-21}	0.47	1.24×10^{-15}	6.57×10^{-16}	5.18×10^{-6}	0.89
	8×10^{-5}	3.14×10^{-21}	0.78	3.25×10^{-15}	7.15×10^{-16}	1.24×10^{-6}	3.55
	32×10^{-5}	3.97×10^{-21}	0.92	8.62×10^{-14}	6.90×10^{-15}	5.00×10^{-8}	11.50
cosputter with 500 V O_2^+	2×10^{-5}	4.01×10^{-21}	0.96	7.97×10^{-14}	3.19×10^{-15}	5.25×10^{-8}	24.00
	8×10^{-5}	4.51×10^{-21}	0.96	8.40×10^{-14}	3.36×10^{-15}	5.59×10^{-8}	24.00
	32×10^{-5}	4.88×10^{-21}	0.89	9.68×10^{-14}	1.06×10^{-14}	5.66×10^{-8}	8.09

表 4. 於各條件下濺射 PET 時，並以特徵峰 $[C_{10}H_9O_4]^+$ 之訊號做分析所得到的參數值

Sputter condition	Current density (A/cm ²)	Sputter yield Y (cm ³ /ion)	N _{steady} /N ₀	Effective damage cross-section σ_{eff} (cm ² /ion)	Damage cross-section σ_d (cm ² /ion)	Altered layer d (cm)	clean-up efficiency ϵ
Single 10 kV Ar ₂₅₀₀ ⁺	2×10^{-6}	4.52×10^{-22}	0.26	1.77×10^{-16}	1.31×10^{-16}	9.83×10^{-6}	0.35
cosputter with 200 V O ₂ ⁺	2×10^{-5}	2.28×10^{-21}	0.4	1.52×10^{-15}	9.12×10^{-16}	3.75×10^{-6}	0.67
	8×10^{-5}	2.29×10^{-21}	0.67	4.60×10^{-15}	1.52×10^{-15}	7.43×10^{-7}	2.03
	32×10^{-5}	3.44×10^{-21}	0.96	4.97×10^{-14}	1.99×10^{-15}	7.22×10^{-8}	24.00
cosputter with 250 V O ₂ ⁺	2×10^{-5}	3.02×10^{-21}	0.43	1.40×10^{-15}	7.98×10^{-16}	5.01×10^{-6}	0.75
	8×10^{-5}	3.14×10^{-21}	0.76	1.80×10^{-15}	4.32×10^{-16}	2.30×10^{-6}	3.17
	32×10^{-5}	3.97×10^{-21}	0.86	5.68×10^{-14}	7.95×10^{-15}	8.12×10^{-8}	6.14
cosputter with 500 V O ₂ ⁺	2×10^{-5}	4.01×10^{-21}	0.84	3.37×10^{-15}	5.39×10^{-16}	1.42×10^{-6}	5.25
	8×10^{-5}	4.51×10^{-21}	0.88	7.69×10^{-14}	9.23×10^{-15}	6.66×10^{-8}	7.30
	32×10^{-5}	4.88×10^{-21}	0.67	7.89×10^{-14}	2.60×10^{-14}	9.23×10^{-8}	2.03



4.3.2 共濺射 O_2^+ 離子源之電流密度對訊號的影響

於特定的加速電壓氧離子濺射下，當所使用的電流密度越高，表示入射至 PET 表面的氧離子量更多，將增加表面受氧化的程度，即形成並用來提供氫離子的 OH 基也將增多，預期可提升二次正離子訊號強度，如圖 48 與圖 49 分別是在電壓 200 V 與 250 V 的 O_2^+ 濺射下，比較電流密度 $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、 $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 與 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的影響，可清楚看出 PET 特徵訊號大致上隨著電流密度的增加而提升，顯示在高電流密度下，氧化表面的程度的確較高，有助於增益二次正離子訊號。

然而，如圖 50 當使用 500 V 的 O_2^+ 入射下，其結果則有別於使用低加速電壓 (200 與 250 V) 下的結果，尤其是以 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的高電流密度 O_2^+ 濺射下，所造成的二次離子訊號強度反而是最低，其因素是由於在高加速電壓且高電流密度的形下，對於表面損傷機率較高，與其他共濺射條件 (500V 2×10^{-5} 及 500V $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) 做比較，使用 500 V $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的 O_2^+ 其 σ_{eff} 、 σ_d 值是最大的，而 ε 值則是三者中最小，所以當損傷迅速累積達飽和時，將難以及時移除，因此在此高電壓高電流密度的共濺射條件下，訊號將無法大幅獲得增益的效果。

綜觀來說，各分子訊號對於實驗中所有共濺射條件而言，在濺射速率足以有效移除濺射所造成的損傷下，隨著共濺射氧離子電流密度的增加，二次正離子增益的效應將逐漸顯現出來。

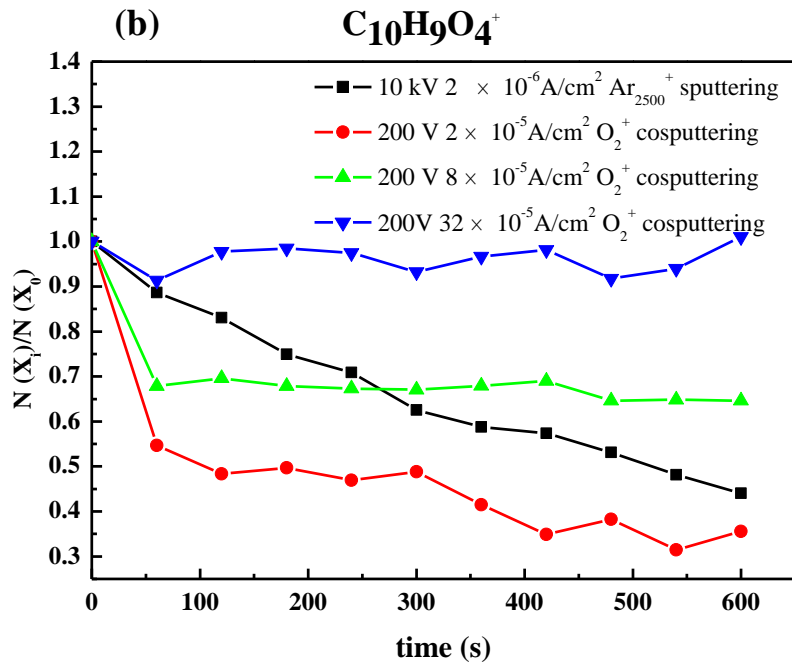
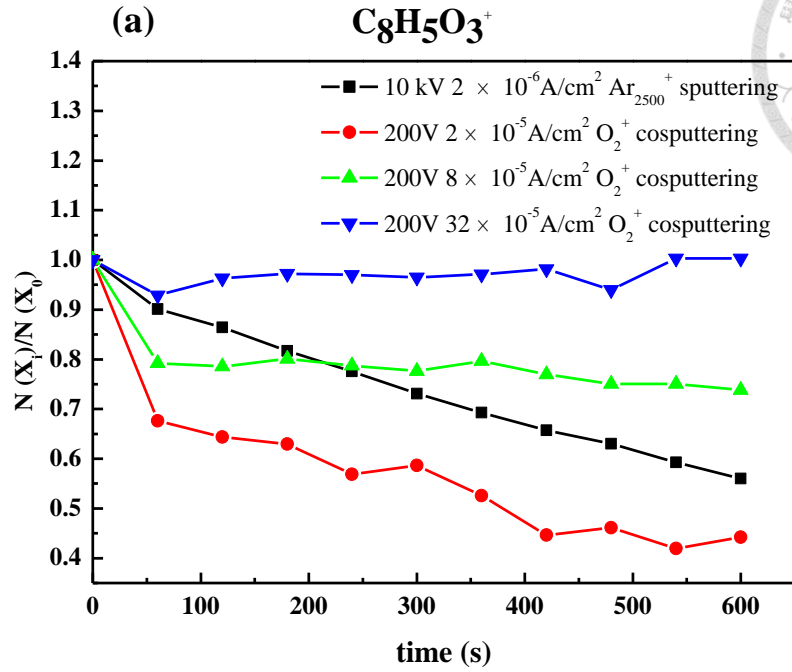


圖 48. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($\text{Ar}_{2500}^+ 10 \text{ kV } 2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) 與電壓固定為 200V，而電流密度分別為 2 、 8 、 $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度

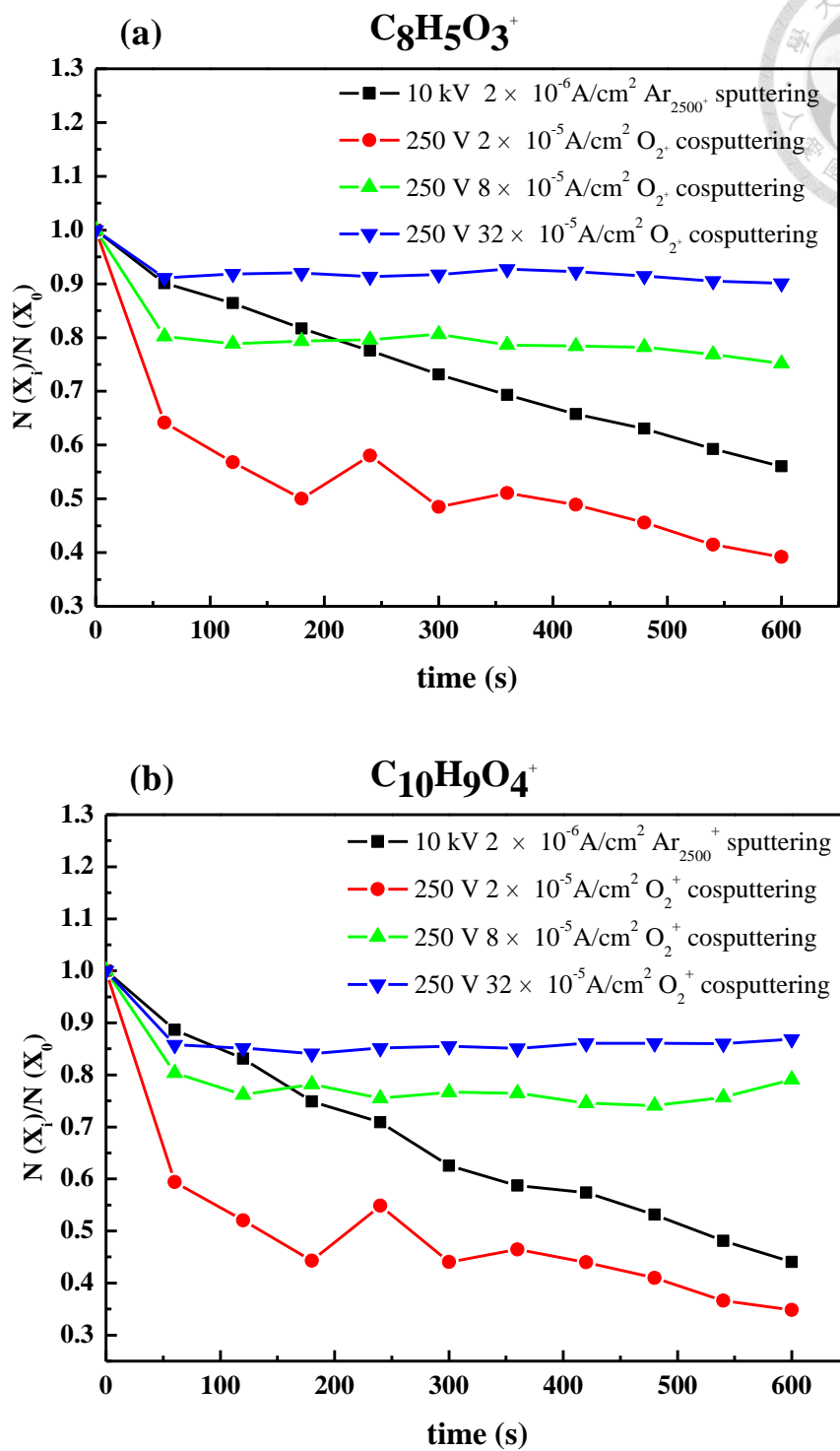


圖 49. 使用 Ar_{2500} 離子源 ($Ar_{2500}^+ 10\text{ kV } 2 \times 10^{-6} A/cm^2$) 與電壓固定為 250V，而電流密度分別為 $2 \cdot 8 \cdot 32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度

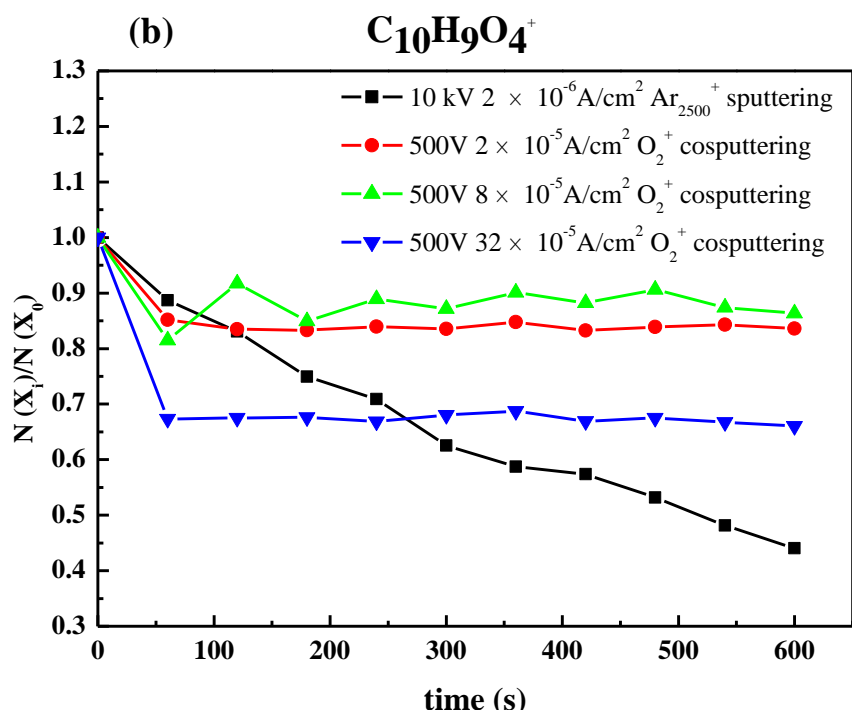
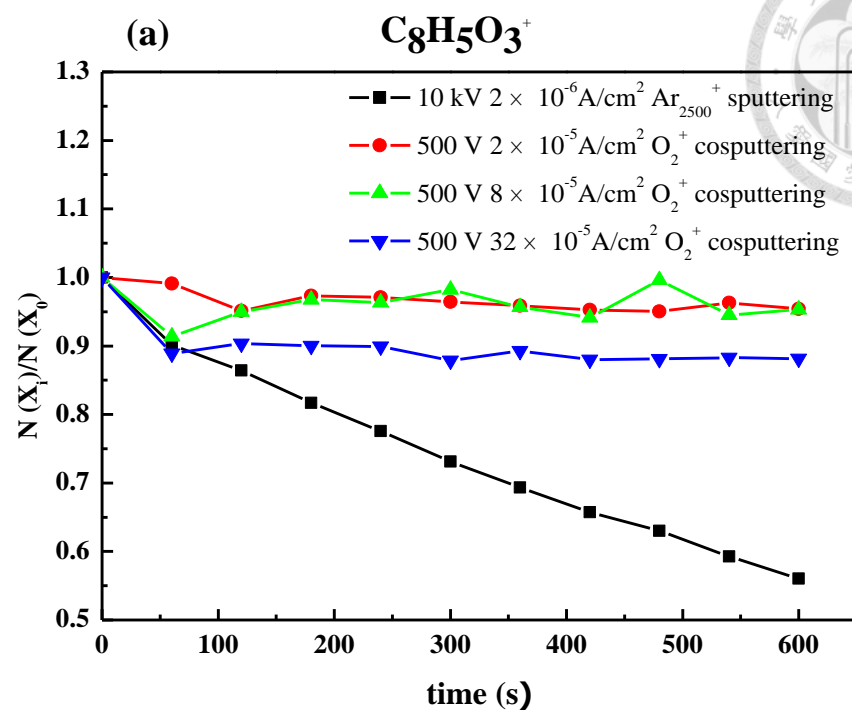


圖 50. 使用 Ar_{2500} 離子源 (Ar_{2500}^+ 10 kV $2 \times 10^{-6} A/cm^2$) 與電壓固定為 500V，而電流密度分別為 2 、 8 、 $32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 下之 O_2^+ 共濺射 PET 後的 (a) $C_8H_5O_3^+$ (b) $C_{10}H_9O_4^+$ 訊號強度



4.4 濺射速率與表面形貌結果之比較

濺射速率對於在做縱深分析的過程中是一重要的參數之一，一來可以間接反應其移除濺射損傷的快慢，另外，在對一特定的材料及濺射條件下做濺射時，期望其濺射速率需維持一致，因此本實驗將量得的濺射深度與濺射時間相除，將得到的各平均濺射速率統整於表 5 中，發現單獨以 $10\text{ kV } 2 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 的氬簇離子源濺射 PET 表面時，其濺射速率約為 3.4 nm/min ，而單獨以 $500\text{ V } 32 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 的氧離子源濺射發現其平均速率僅為 0.8 nm/min ，因此對於如：單獨使用 200 V 與 250 V 的氧離子作濺射時，其濺射速率必然更低，因此在本實驗中，則無再做探究。而藉由圖 51 濺射速之比較，可以清楚發現以 $\text{Ar}_{2500}^{+}\text{-O}_2^{+}$ 共濺射下，其濺射速率較純使用 Ar_{2500}^{+} 或 O_2^{+} 之濺射離子源明顯來得高，且隨著所使用氧離子源的加速電壓越高，有增快的趨勢，而越快的濺射速率將有利於縱深分析，因為可以縮短所需的濺射時間，且其中也有助於並加速移除 Ar_{2500}^{+} 與 O_2^{+} 對表面所造成的濺射損傷。

另外，於表 5 中也整理出在各種濺射離子源條件下，濺射一小時後的 PET 表面粗糙度，其粗糙度是以均方根 (root-mean-square, RMS) 方式表示，藉由圖 52 可以清楚知道單獨使用 Ar_{2500}^{+} 濺射後一小時後的 PET 表面，粗糙度有一明顯的增加，約為 36.4 nm ，而圖 53 則是分別利用原子力顯微鏡，觀察使用 Ar_{2500}^{+} 濺射前後的 PET 表面形貌，由於 Ar_{2500}^{+} 濺射源是以一定方向的角度入射，所以受濺射後的表面呈現一層狀結構 (lamellar feature)，如圖 53(b)，而表 6 中的 AFM 圖，則是觀察與氧離子源共濺射後的表面形貌圖，比較之下可以發現在共濺射下，比單獨使用 Ar_{2500}^{+} 其表面粗糙度反而略低，推測其因素是由於在儀器設備上，氧離子濺射源與氬簇離子濺射源，彼此互相夾一角度 (158°)，因此在共濺射時， O_2^{+} 可部分抹平 Ar_{2500}^{+} 所造成的表面形貌，使得整體粗糙度可降低，但也發現隨著所使用的共濺射氧離子源的電壓越高，對表面的粗糙度也會有所影響，其粗糙度有漸漸增加的趨勢，若樣品表面越粗糙，對於日後的應用，可能會影響縱深分布分析中之

深度解析度，造成界面擴張現象，尤其在緊密排列的有機元件之縱深分布分析中將成為一限制因子，於本實驗中，比較發現使用低電壓 200 V O_2^+ 做共濺射時，所量得的表面粗糙度是較低的。



表 5. PET 經 Ar_{2500}^{+} 與 O_2^{+} 離子源濺射後的表面粗糙度與濺射速率

Sputter condition	Current density (A/cm^2)	Sputter depth (nm)	Sputter time (min)	Sputter rate (nm/min)	Roughness (nm)
Pristine surface					2.0
Single Ar_{2500}^{+} 10kV	2×10^{-6}	203.6	60	3.4	36.4
Single O_2^{+} 500 V	32×10^{-5}	768	960	0.8	
Cosputter with O_2^{+} 200 V	2×10^{-5}	1027.3	60	17.1	8.9
	8×10^{-5}	1030.9	60	17.2	21.2
	32×10^{-5}	1549.9	60	25.8	25.8
Cosputter with O_2^{+} 250 V	2×10^{-5}	1358.2	60	22.6	30.0
	8×10^{-5}	1414.3	60	23.6	34.4
	32×10^{-5}	1785.6	60	29.8	53.7
Cosputter with O_2^{+} 500 V	2×10^{-5}	1806.7	60	30.1	40.9
	8×10^{-5}	2027.6	60	33.8	88.1
	32×10^{-5}	2195.0	60	36.6	51.1



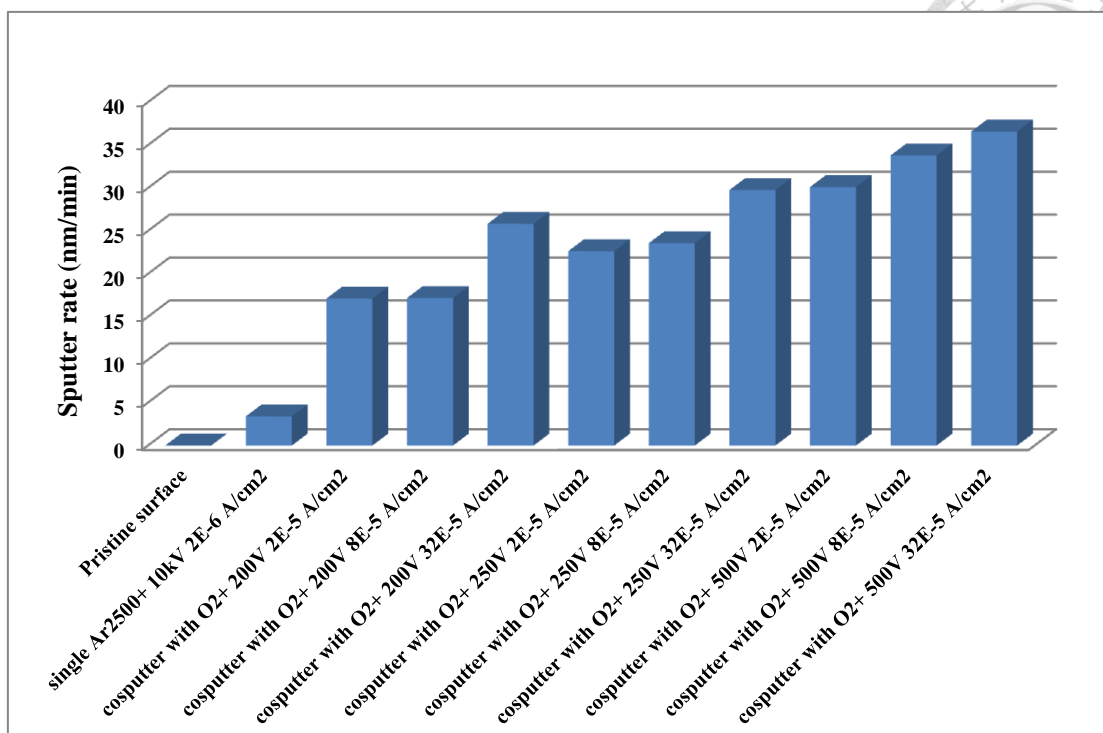


圖 51. 以各種濺射條件對 PET 做縱深分析的濺射速率之比較圖

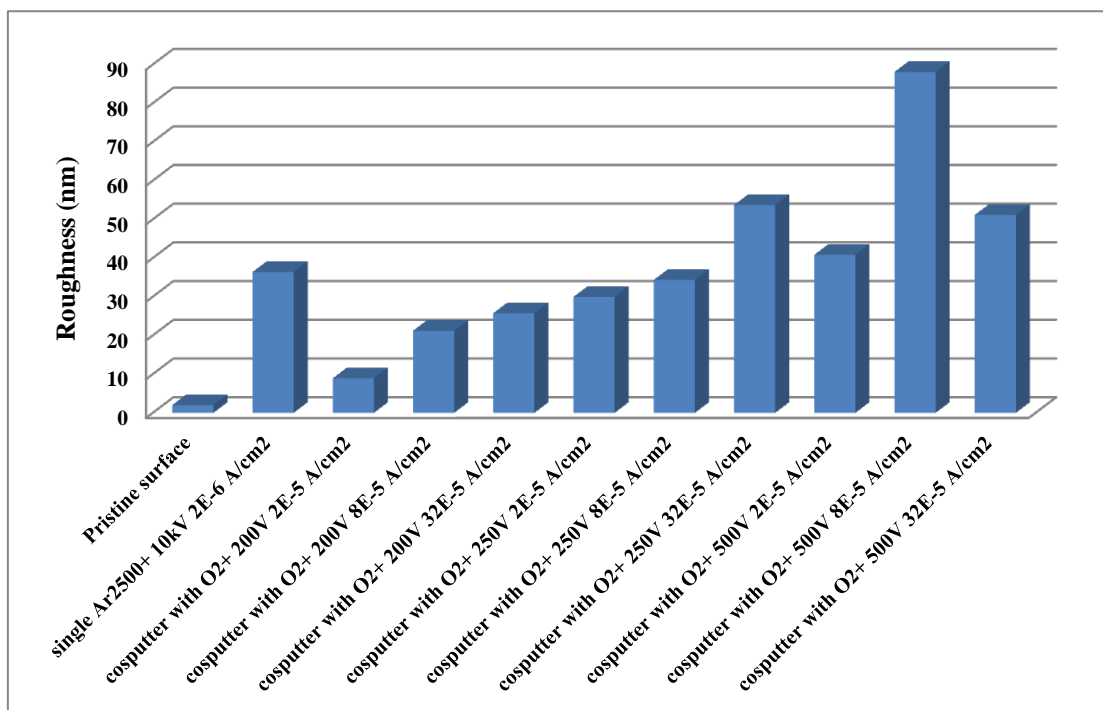


圖 52. PET 受 Ar₂₅₀₀⁺與 O₂⁺濺射一小時後的表面粗糙度之比較圖

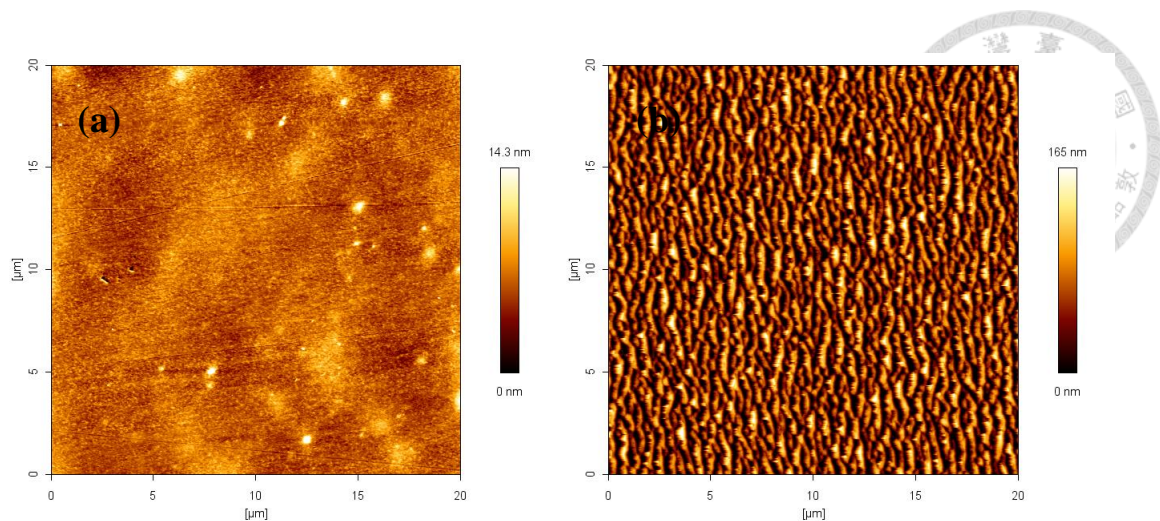


圖 53. (a)濺射前及 (b)使用 $10\text{ kV } 6 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2 \text{ Ar}_{2500}^{+}$ 一小時後的 PET 表面形貌

表 6. 以 $10\text{ kV } 6 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 的 Ar_{2500}^{+} 與不同條件下的 O_2^{+} 共濺射一小時後的 PET 表面形貌，其掃描範圍均為 $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 。

O_2^{+} 電流密度 O_2^{+} 加速電壓	$2 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$	$8 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$	$32 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$
200 V			
250 V			
500 V			

第五章 結論



透過此次 ToF-SIMS 實驗中，觀察到以 Ar_{2500}^+ 濺射 PET 會造成表面的結構傷害，特徵訊號強度呈現一穩定的下降，但當與適當參數的氧離子源進行共濺射時，整體訊號穩定度較單獨使用 Ar_{2500}^+ 離子更快達到，造成此差別主要原因在於，氧離子源可以氧化表面分子，以形成羥基(-OH)，OH 可用來提供氫離子，促進質子交換，使得二次正離子訊號可被強化，當此所增益的訊號蓋過因結構破壞所造成的訊號遞減時，整體訊號穩定度即會較 Ar_{2500}^+ 離子單獨濺射時為高。

除此之外，經過比較發現在一相對低的氧離子源電壓（200 V、250 V）共濺射下，訊號強度會隨著氧離子電流密度的增加而提升，但當氧離子濺射源的電壓加至 500 V 時，使用高電流密度達到訊號增益的效果卻不顯著，這是由於在高通量 (high fluence) 且高電壓的 O_2^+ 進行濺射時， O_2^+ 離子源對分析物會造成額外的表面損傷，其損傷層較深層，因此無法有效的被濺射離子源所移除，導致特徵破片產率下降，二次離子訊號強度因而相對較低，但另一方面，若是於低電流密度的氧離子源共濺射下，雖然損傷截面積值較大，但濺射速率同時也增快，因此損傷殘留越來越少，氧增強效果越容易顯現出來，之後，進一步以 AFM 分析濺射 PET 後的表面形貌，發現當氫簇離子與適當能量的氧共濺射時，表面粗糙度可降低，此將有利於做縱深分布分析。

綜合比較之下，我們找到 Ar_{2500}^+ 以及 O_2^+ 理想的電壓與電流條件，當使用 10 kV $2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ Ar_{2500}^+ 與低電壓高電流密度 (200V $32 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) 或高電壓低電流密度 (500V $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) 的 O_2^+ 進行共濺射時，發現對增強正離子訊號、移除表面損傷將有所幫助，因此，此次證明 Ar_{2500}^+ - O_2^+ 共同濺射技術於進行縱深分布分析時頗具實用價值。

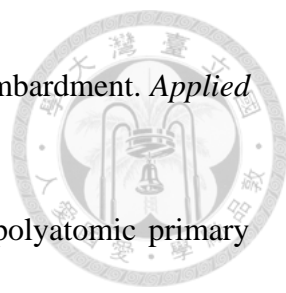
Reference

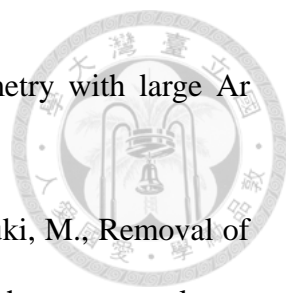


1. Leggett, G. J.; Vickerman, J. C.; Briggs, D.; Hearn, M. J., Surface studies by static secondary ion mass-spectrometry - cluster ion formation studied by Tandem mass-spectrometric techniques. *J Chem Soc Faraday T* **1992**, 88 (3), 297-309.
2. Senoner, M.; Unger, W. E. S., SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, 27 (7), 1050.
3. Adern, P., Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) -theory and practice. **2013**.
4. Mahoney, C. M., Cluster secondary ion mass spectrometry of polymers and related materials. *Mass spectrometry reviews* **2010**, 29 (2), 247-93.
5. Cheng, J.; Wucher, A.; Winograd, N., Molecular depth profiling with cluster ion beams. *The journal of physical chemistry. B* **2006**, 110 (16), 8329-36.
6. Gillen, G.; Simons, D. S.; Williams, P., Molecular ion imaging and dynamic secondary ion mass spectrometry of organic compounds. *Analytical chemistry* **1990**, 62 (19), 2122-30.
7. Mahoney, C. M., Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications, First Edition. **2013**, 117-205.
8. Vickerman, J. C.; Gilmore, I. S., Surface Analysis – The Principal Techniques, 2nd Edition. **2009**, 113-203.
9. Stapel, D.; Brox, O.; Benninghoven, A., Secondary ion emission from arachidic acid LB-layers under Ar⁺, Xe⁺, Ga⁺ and SF₅⁺ primary ion bombardment. **1999**,





- 140, 156-167.
10. Wucher, A., A simple erosion dynamics model of molecular sputter depth profiling. *Surface and Interface Analysis* **2008**, 40 (12), 1545-1551.
 11. Shen, K.; Wucher, A.; Winograd, N., Molecular Depth Profiling with Argon Gas Cluster Ion Beams. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (27), 15316-15324.
 12. Rol, P. K.; Fluit, J. M.; Kistemaker, J., Theoretical aspects of cathode sputtering in the energy range of 5-25 keV. *Physica* **1960**, 26, 1009-1011.
 13. 奈米檢測技術, 國家實驗研究院. **2009**.
 14. Andersen, H. H.; Bay, H. L., Nonlinear effects in heavy-ion sputtering. *Journal of Applied Physics* **1974**, 45 (2), 953.
 15. Andersen, H. H.; Bay, H. L., Heavy-ion sputtering yields of gold: Further evidence of nonlinear effects. *Journal of Applied Physics* **1975**, 46 (6), 2416.
 16. Thompson, D. A.; Johar, S. S., Nonlinear sputtering effects in thin metal films. *Applied Physics Letters* **1979**, 34 (5), 342.
 17. Johar, S. S.; Thompson, D. A., Spike effects in heavy-ion sputtering of Ag, Au and Pt thin films. *Surface Science* **1979**, 90, 319-330.
 18. Wong, S. S.; Stoll, R.; Rollgen, F. W., Ionization of organic molecules by fast molecular ion bombardment. *Z. Naturforsch* **1982**, 37a, 718-719.
 19. Davies, N.; Weibel, D. E.; Blenkinsopp, P.; Lockyer, N.; Hill, R.; Vickerman, J. C., Development and experimental application of a gold liquid metal ion source. *Applied Surface Science* **2003**, 223-227.
 20. Kollmer, F., Cluster primary ion bombardment of organic materials. *Applied Surface Science* **2004**, 231-232, 153-158.
 21. Stapel, D.; Brox, O.; Benninghoven, A., Secondary ion emission from arachidic

- 
- acid LB-layers under Ar⁺, Xe⁺, Ga⁺ and SF₅⁺ primary ion bombardment. *Applied Surface Science* **1999**, *140*, 156-167.
22. Gillen, G.; Roberson, S., Preliminary evaluation of an SF₅⁺ polyatomic primary ion beam for analysis of organic thin films by secondary ion mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM* **1998**, *12*, 1303-1312.
23. Weibel, D.; Wong, S.; Lockyer, N.; Blenkinsopp, P.; Hill, R.; Vickerman, J. C., A C60 primary ion beam system for time of flight secondary ion mass spectrometry: its development and secondary ion yield characteristics. *Analytical chemistry* **2003**, *75* (2003), 1754-1764.
24. Yamada, I.; Matsuo, J.; Toyoda, N.; Kirkpatrick, A., Materials processing by gas cluster ion beams. *Materials Science and Engineering R* **2001**, *34*, 231-295.
25. Rabbani, S.; Barber, A. M.; Fletcher, J. S.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C., TOF-SIMS with argon gas cluster ion beams: a comparison with C60⁺. *Analytical chemistry* **2011**, *83* (10), 3793-800.
26. Matsuo, J.; Okubo, C.; Seki, T.; Aoki, T.; Toyoda, N.; Yamada, I., A new secondary ion mass spectrometry (SIMS) system with high-intensity cluster ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, *219-220*, 463-467.
27. Yamada, I., 20 years history of fundamental research on gas cluster ion beams, and current status of the applications to industry. **2006**, 147-154.
28. Yamada, I., A short review of ionized cluster beam technology. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **1995**, *B 99*, 240-243.
29. Mochiji, K., Enhancement of intact- ion yield and surface sensitivity by argon cluster. *Anal Bioanal Techniques* **2011**.
30. Ninomiya, S.; Nakata, Y.; Honda, Y.; Ichiki, K.; Seki, T.; Aoki, T.; Matsuo, J., A

- 
- fragment-free ionization technique for organic mass spectrometry with large Ar cluster ions. *Applied Surface Science* **2008**, 255 (4), 1588-1590.
31. Miyayama, T.; Sanada, N.; Bryan, S. R.; Hammond, J. S.; Suzuki, M., Removal of Ar⁺ beam-induced damaged layers from polyimide surfaces with argon gas cluster ion beams. *Surface and Interface Analysis* **2010**, 42 (9), 1453-1457.
 32. Yun, D. J.; Jung, C.; Lee, H. I.; Kim, K. H.; Kyoung, Y. K.; Benayad, A.; Chung, J., Damage-Free Photoemission Study of Conducting Carbon Composite Electrode Using Ar Gas Cluster Ion Beam Sputtering Process. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 159 (7), H626-H632.
 33. Ninomiya, S.; Ichiki, K.; Yamada, H.; Nakata, Y.; Seki, T.; Aoki, T.; Matsuo, J., Precise and fast secondary ion mass spectrometry depth profiling of polymer materials with large Ar cluster ion beams. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM* **2009**, 23 (11), 1601-6.
 34. Delcorte, A.; Restrepo, O. A.; Czerwinski, B.; Garrison, B. J., Surface sputtering with nanoclusters: the relevant parameters. *Surface and Interface Analysis* **2013**, 45 (1), 9-13.
 35. Shard, A. G.; Brewer, P. J.; Green, F. M.; Gilmore, I. S., Measurement of sputtering yields and damage in C60 SIMS depth profiling of model organic materials. *Surface and Interface Analysis* **2007**, 39 (4), 294-298.
 36. Ninomiya, S.; Ichiki, K.; Yamada, H.; Nakata, Y.; Seki, T.; Aoki, T.; Matsuo, J., Molecular depth profiling of multilayer structures of organic semiconductor materials by secondary ion mass spectrometry with large argon cluster ion beams. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM* **2009**, 23 (20), 3264-8.
 37. Ninomiya, S.; Ichiki, K.; Yamada, H.; Nakata, Y.; Seki, T.; Aoki, T.; Matsuo, J., Analysis of organic semiconductor multilayers with Ar cluster secondary ion mass

- spectrometry. *Surface and Interface Analysis* **2011**, *43* (1-2), 95-98.
38. Yang, L.; Seah, M. P.; Gilmore, I. S., Sputtering Yields for Gold Using Argon Gas Cluster Ion Beams. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23735-23741.
39. Delcorte, A.; Medard, N.; Bertrand, P., Organic Secondary Ion Mass Spectrometry sensitivity enhancement by gold deposition. *Analytical chemistry* **2002**, *74*, 4955-4968.
40. Adriaensen, L.; Vangaeve, F.; Gijbels, R., Metal-assisted secondary ion mass spectrometry: influence of Ag and Au deposition on molecular ion Yields. *Analytical chemistry* **2004**, *76*, 6777-6785.
41. Inoue, M.; Murase, A., Reduction of matrix effects in TOF-SIMS analysis by metal-assisted SIMS (MetA-SIMS). *Surface and Interface Analysis* **2005**, *37* (12), 1111-1114.
42. Wehbe, N.; Heile, A.; Arlinghaus, H. F.; Bertrand, P.; Delcorte, A., Effects of metal nanoparticles on the secondary ion yields of a model alkane molecule upon atomic and polyatomic projectiles in secondary ion mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2008**, *80* (16), 6235-44.
43. Kim, Y. P.; Lee, T. G., Secondary ions mass spectrometric signal enhancement of peptides on enlarged-gold nanoparticle surfaces. *Analytical chemistry* **2012**, *84* (11), 4784-8.
44. Kim, Y. P.; Oh, E.; Hong, M. Y.; Lee, D.; Han, M. K.; Shon, H. K.; Moon, D. W.; Kim, H. S.; Lee, T. G., Gold nanoparticle-enhanced secondary ion mass spectrometry imaging of peptides on self-assembled monolayers. *Analytical chemistry* **2006**, *78*, 1913-1920.
45. McArthur, S. L.; Vendettuoli, M. C.; Ratner, B. D.; Castner, D. G., Methods for

- 
- generating protein molecular ions in ToF-SIMS. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, 20 (9), 3704-9.
46. English, R. D.; Van Stipdonk, M. J.; Sabapathy, R. C.; Crooks, R. M.; Schweikert, E. A., Characterization of photooxidized self-assembled monolayers and bilayers by spontaneous desorption mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2000**, 72 (24), 5973-80.
47. Svara, F. N.; Kiss, A.; Jaskolla, T. W.; Karas, M.; Heeren, R. M., High-reactivity matrices increase the sensitivity of matrix enhanced secondary ion mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2011**, 83 (21), 8308-13.
48. Luxembourg, S. L.; McDonnell, L. A.; Duursma, M. C.; Guo, X.; Heeren, R. M., Effect of local matrix crystal variations in matrix-assisted ionization techniques for mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2003**, 75, 2333-2341.
49. Wu, K. J.; Odom, R. W., Matrix-enhanced secondary ion mass spectrometry a method for molecular analysis of solid surfaces. *Analytical chemistry* **1996**, 68, 873-882.
50. Conlan, X. A.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C., Is proton cationization promoted by polyatomic primary ion bombardment during time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis of frozen aqueous solutions? *Rapid communications in mass spectrometry : RCM* **2006**, 20 (8), 1327-34.
51. Piwowar, A. M.; Fletcher, J. S.; Kordys, J.; Lockyer, N. P.; Winograd, N.; Vickerman, J. C., Effects of cryogenic sample analysis on molecular depth profiles with TOF-secondary ion mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2010**, 82 (19), 8291-9.
52. Piehowski, P. D.; Kurczy, M. E.; Willingham, D.; Parry, S.; Heien, M. L.; Winograd, N.; Ewing, A. G., Freeze-etching and vapor matrix deposition for

- 
- ToF-SIMS imaging of single cells. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24 (15), 7906-11.
53. Franzreb, K.; Lörinčík, J.; Williams, P., Quantitative study of oxygen enhancement of sputtered ion yields. I. Argon ion bombardment of a silicon surface with O₂ flood. *Surface Science* **2004**, 573 (2), 291-309.
 54. Kudriatsev, Y.; Villegas, A.; Gallardo, S.; Ramirez, G.; Asomoza, R.; Mishurnuy, V., Cesium ion sputtering with oxygen flooding: Experimental SIMS study of work function change. *Applied Surface Science* **2008**, 254 (16), 4961-4964.
 55. Schmitt, A. K.; Chamberlain, K. R.; Swapp, S. M.; Harrison, T. M., In situ U–Pb dating of micro-baddeleyite by secondary ion mass spectrometry. *Chemical Geology* **2010**, 269 (3-4), 386-395.
 56. Li, Q.-L.; Li, X.-H.; Liu, Y.; Tang, G.-Q.; Yang, J.-H.; Zhu, W.-G., Precise U–Pb and Pb–Pb dating of Phanerozoic baddeleyite by SIMS with oxygen flooding technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, 25 (7), 1107.
 57. Witte, H. D.; Conard, T.; Vandervorst, W.; Gijbels, R., SIMS analysis of oxynitrides: evidence for nitrogen diffusion induced by oxygen flooding.pdf>. *Surface and interface analysis : SIA* **2000**, 29, 761-765.
 58. Liao, H. Y.; Lin, K. Y.; Kao, W. L.; Chang, H. Y.; Huang, C. C.; Shyue, J. J., Enhancing the sensitivity of molecular secondary ion mass spectrometry with C₆₀+O₂+ cosputtering. *Analytical chemistry* **2013**, 85 (7), 3781-8.
 59. MacDonald, R. J.; King, B. V., *Surface Analysis Methods in Materials Science*, second edition. 127-154.
 60. Friedbacher, G.; Bubert, H., *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, Second Edition. **2011**, 141-159.
 61. Pol, J.; Strohm, M.; Havlicek, V.; Volny, M., *Molecular mass spectrometry*

imaging in biomedical and life science research. *Histochemistry and cell biology* **2010**, 134 (5), 423-43.

62. Hoffmann, E. D.; Stroobant, V., Mass Spectrometry - Principles and applications 3th **2007**, 126-139.
63. Hoffmann, E. D.; Stroobant, V., Mass Spectrometry - Principles and applications 3th **2007**, 175-177.
64. Time-of-flight mass spectrometry. **2011**.
65. Gross, J. H., Mass Spectrometry. **2004**, 175-179.
66. Friedbacher, G.; Bubert, H., Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, Second Edition. **2011**, 443-463.
67. L., A. T.; Feldman, L. C.; Mayer, J. W., Fundamentals of Nanoscale Film Analysis. **2007**, 284-290.
68. JPK Instruments NanoWizard® Handbook. **2012**, 5-7.
69. Advantages of the TRIFT Analyzer for Imaging and Spectroscopy in the PHI nano TOF. **2012**, 46.