



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103728362 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201310752137. 8

(22) 申请日 2013. 12. 31

(71) 申请人 深圳出入境检验检疫局工业品检测
技术中心

地址 518000 广东省深圳市南山区工业八路
蛇口国检大院检验大楼

(72) 发明人 余淑媛 杭纬 李彬 吴透明
刘志红 冯均利 任聪 李勇
王嘉莉 宋保靓 吴景武 刘冬

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

G01N 27/64 (2006. 01)

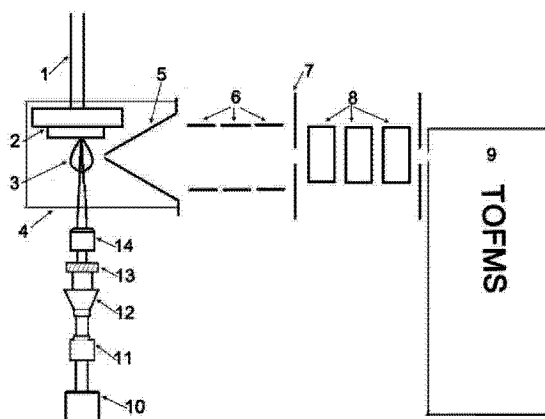
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种基于激光溅射电离的薄层快速深度分析方法

(57) 摘要

一种基于激光溅射电离的薄层快速深度分析方法,构建激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置;包括激光光学部分和飞行时间质谱部分,光学部分包括激光器、衰减器、扩束器、光阑和聚焦透镜,飞行时间质谱部分包括前端固定有二维移动平台的进样探杆,二维移动平台被伸入至离子源腔体中,在腔体中充有惰性气体,所述离子源腔体的一侧面具有采样锥,在采样锥后面具有依次有离子透镜系统,和飞行时间质谱分析器探测,通过飞行时间质谱分析器制作激光每次作用的谱图,从谱图中确定出激光的钻穿脉冲数从而获得镀层的厚度。本发明减少对样品的破坏,放宽了对样品形状和尺寸的要求,减少了基体效应,具有较高灵敏度和较低检出限且分析速度快。



1. 一种基于激光溅射电离的薄层快速深度分析方法, 首先构建激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置; 所述装置包括: 激光光学部分和飞行时间质谱部分, 其中所述激光光学部分在光路上依次包括激光器、衰减器、扩束器、光阑和聚焦透镜, 其中所述激光器为纳秒激光器或者飞秒激光器, 所述飞行时间质谱部分包括进样探杆、在所述进样探杆的前端固定有二维移动平台, 所述二维移动平台用于放置待测固体薄层样品, 所述二维移动平台被伸入至离子源腔体中, 在所述离子源腔体中充有惰性气体作为辅助气体, 所述离子源腔体的一侧具有采样锥, 其中采样锥法线与样品平面距离约 10mm, 而样品法线与采样锥距离约 7mm, 在所述采样锥后面具有离子聚焦透镜系统, 在等离子透镜系统后具有飞行时间质谱分析器探测所产生的离子;

使得所述聚焦透镜聚焦的激光通过离子源腔体正面的石英窗口, 射到所述待测固体薄层样品的表面, 利用所述飞行时间质谱分析器制作激光每次作用得到的完整谱图, 从谱图中信号的变化确定出激光的钻穿脉冲数从而获得镀层的厚度。

2. 根据权利要求 1 所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述离子透镜系统依次包括第一离子透镜组、狭缝和第二离子透镜组。

3. 根据权利要求 2 所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述光阑中通光直径为 0.5 ~ 6mm, 扩束镜的扩束能力为 4 倍 ~ 20 倍。

4. 根据权利要求 3 所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述惰性气体为氦气、氩气或氮气。

5. 根据权利要求 4 所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述惰性气体的压力为 0.1 ~ 10torr。

6. 根据权利要求 1-5 中所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述进样探杆为直径约 5mm ~ 约 20mm 的不锈钢圆柱, 或为样品板。

7. 根据权利要求 1-5 中所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述激光器的参数为: 波长 157nm ~ 1100nm; 脉宽 100fs ~ 10ns; 脉冲能量 10 μ J ~ 500mJ; 脉冲频率 0.1Hz ~ 100kHz。

8. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的薄层快速深度分析方法, 其特征在于:

所述飞行时间质谱分析器的三级真空系统内的压力为 2×10^{-5} ~ 1×10^{-6} torr。

9. 一种用于薄层快速深度分析的激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置, 包括:

激光光学部分和飞行时间质谱部分, 其中所述激光光学部分在光路上依次包括激光器、衰减器、扩束器、光阑和聚焦透镜, 其中所述激光器为纳秒激光器或者飞秒激光器, 所述飞行时间质谱部分包括进样探杆、在所述进样探杆的前端固定有二维移动平台, 所述二维移动平台用于放置待测固体薄层样品, 所述二维移动平台被伸入至离子源腔体中, 在所述离子源腔体中充有惰性气体作为辅助气体, 所述离子源腔体的一侧具有采样锥, 其中采样锥法线与样品平面距离约 10mm, 而样品法线与采样锥距离约 7mm, 在所述采样锥后面具有离子聚焦透镜系统, 在等离子透镜系统后具有飞行时间质谱分析器探测所产生的离子。

10. 根据权利要求 9 所述的激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置, 其特征在于:

所述光阑中通光直径为 0.5 ~ 6mm, 扩束镜的扩束能力为 4 倍 ~ 20 倍;

所述惰性气体为氦气、氩气或氮气, 所述惰性气体的压力为 0.1 ~ 10torr;

所述进样探杆为直径约 5mm ～约 20mm 的不锈钢圆柱, 或为样品板。

一种基于激光溅射电离的薄层快速深度分析方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种薄层分析方法,特别的,涉及一种使用激光溅射电离进行薄层快速深度分析的方法。

背景技术

[0002] 随着材料科学和表面科学的发展,镀层和涂层的应用已经越来越普遍。利用表面处理技术在产品表面覆盖一层或多层的物质,不仅可以使产品拥有美丽的外观,而且能提高其防护性能。该技术应用已经从日常生活扩展到科学上精密仪器研制等领域。大多情况下,薄层材料的性能与镀层的厚度、组成及镀层元素的深度分布密切相关。因此对薄层的深度分析至关重要。

[0003] 当前,应用于薄层的深度分析技术主要有光谱和质谱两大类,其中,光谱类技术代表的有 X 射线荧光光谱(XRF),辉光放电光谱(GD-OES),激光诱导击穿光谱(LIBS),但是这些技术存在着严重谱图干扰,灵敏度和检出限较差。而质谱类技术代表的有二次离子质谱(SIMS),辉光放电质谱(GD-MS),激光溅射电感耦合质谱(LA-ICPMS),其中,LA-ICPMS 和 GDMS 虽然能检测大多数金属元素,但由于其等离子体温度的限制,对于非金属分析无能为力。而 SIMS 存在分析耗时和基体效应严重。所以当前的薄层分析技术存在的种种不足极大地限制了薄层工业的发展。

[0004] 综上,现有技术的薄层分析方法存在基体效应严重、横向分辨率较差、谱线干扰严重、灵敏度较低和分析耗时等的不足。因此,如何能够解决现有技术的不足,对各种材料,包括金属以及非金属,快速地进行薄层分析成为现有技术亟需解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提出一种基于激光溅射电离的薄层快速深度分析方法,首先构建激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置;所述装置包括:激光光学部分和飞行时间质谱部分,其中所述激光光学部分在光路上依次包括激光器、衰减器、扩束器、光阑和聚焦透镜,其中所述激光器为纳秒激光器或者飞秒激光器,所述飞行时间质谱部分包括进样探杆、在所述进样探杆的前端固定有二维移动平台,所述二维移动平台用于放置待测固体薄层样品,所述二维移动平台被伸入至离子源腔体中,在所述离子源腔体中充有惰性气体作为辅助气体,所述离子源腔体的一侧面具有采样锥,其中采样锥法线与样品平面距离约 10mm,而样品法线与采样锥距离约 7mm。在所述采样锥后面具有离子聚焦透镜系统,在离子透镜系统后具有飞行时间质谱分析器探测所产生的离子;使得所述聚焦透镜聚焦的激光通过离子源腔体正面的石英窗口,射到所述待测固体薄层样品的表面,利用所述飞行时间质谱分析器制作激光每次作用得到的完整谱图,从谱图中信号的变化确定出激光的钻穿脉冲数从而获得镀层的厚度。

[0006] 优选地,所述离子透镜系统依次包括第一离子透镜组、狭缝和第二离子透镜组。

[0007] 优选地,所述光阑中通光直径为 0.5 ~ 6mm,扩束镜的扩束能力为 4 倍 ~ 20 倍。

[0008] 优选地,所述惰性气体为氦气、氩气或氮气,所述惰性气体的压力为 0.1 ~ 10torr。

[0009] 优选地,所述进样探杆为直径约 5mm ~ 约 20mm 的不锈钢圆柱,或为样品板。

[0010] 优选地,所述激光器的参数为:波长 157nm ~ 1100nm;脉宽 100fs ~ 10ns;脉冲能量 10 μ J ~ 500mJ;脉冲频率 0.1Hz ~ 100kHz。

[0011] 优选地,所述飞行时间质谱分析器的三级真空系统内的压力为 2×10^{-5} ~ 1×10^{-6} torr。

[0012] 本发明还公开了一种用于薄层快速深度分析的激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置,包括:

[0013] 激光光学部分和飞行时间质谱部分,其中所述激光光学部分在光路上依次包括激光器、衰减器、扩束器、光阑和聚焦透镜,其中所述激光器为纳秒激光器或者飞秒激光器,所述飞行时间质谱部分包括进样探杆、在所述进样探杆的前端固定有二维移动平台,所述二维移动平台用于放置待测固体薄层样品,所述二维移动平台被伸入至离子源腔体中,在所述离子源腔体中充有惰性气体作为辅助气体,所述离子源腔体的一侧具有采样锥,其中采样锥法线与样品平面距离约 10mm,而样品法线与采样锥距离约 7mm。在所述采样锥后面具有离子聚焦透镜系统,在等离子透镜系统后具有飞行时间质谱分析器探测所产生的离子。

[0014] 优选地,所述光阑中通光直径为 0.5 ~ 6mm,扩束镜的扩束能力为 4 倍 ~ 20 倍;所述惰性气体为氦气、氩气或氮气,所述惰性气体的压力为 0.1 ~ 10torr;所述进样探杆为直径约 5mm ~ 约 20mm 的不锈钢圆柱,或为样品板。

[0015] 综上,本发明采用以下技术方案:(1) 光束调制,因为脉冲激光的能力是根据高斯分布的,也就是激光束中心部分能量高,边缘部分能量较低,所以要用于薄层分析,不仅需要调制激光能量,而且需要去除激光边缘的低能量部分,取出中心均一的光斑。所以激光先经过衰减器调制激光能量,然后将光束通过扩束镜进行光斑放大,然后再由光阑去除边缘低能量的激光部分,取出中心的光斑,最后通过聚焦透镜聚焦到薄层样品表面,薄层发生均一的溅射和电离。(2) 激光电离飞行时间质谱分析,由于采用高功率激光有效地降低了基体效应,通过往离子源充入辅气有效地降低离子动能分散和多价离子。最后然后通过采样锥对离子提取,然后离子透镜提取的离子束进行聚焦和调扁平,到达排斥区后将离子排斥到反射式的飞行时间质量分析器进行鉴定。

[0016] 根据本发明的基于激光溅射电离质谱的薄层快速深度分析方法,有效减少对样品的破坏并且放宽了对样品形状和尺寸的要求;有效地减少了基体效应,分析对象从导体薄层扩展到非导体薄层领域。并且具有较高灵敏度和较低检出限;分析速度快,分析一个样品仅需数十秒,这使得大批量样品的快速分析成为一种可能。

[0017] 综上,本发明克服了其他薄层分析技术的不足,同时还提供了诸多丰富的信息,比如,镀层厚度的确定,多元素的同时检测,无标样时也可以对组成进行半定量快速分析。本发明对于组成复杂的薄层样品也可实现很好的分析。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明的激光溅射电离薄层快速深度分析方法所使用的激光溅射电离垂

直飞行时间质谱装置；

[0019] 图 2 是根据本发明实施例 1 的激光溅射金相显微镜弹坑图；

[0020] 图 3 是根据本发明实施例 2 的纳秒激光电离不同深度的 Zn 层镀锌薄板的深度分析图；

[0021] 图 4 是根据本发明的实施例 2 的激光钻穿脉冲数校准曲线；

[0022] 图 5 是根据本发明的实施例 3 的不同薄层深度分析结果谱图；

[0023] 图 6 是根据本发明的实施例 4 的不同薄层的激光电离飞行时间质谱的深度分析图；

[0024] 图中的附图标记所分别指代的技术特征为：

[0025] 1、进样探杆；2、二维移动平台；3、等离子体；4、离子源腔体；5、采样锥；6、第一等
离子透镜组；7、狭缝；8、第二等离子透镜组；9、飞行时间质谱分析器；10、激光器；11、衰减
器；12、扩束器；13、光阑；14、聚焦透镜组。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。可以理解的是，此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明，而非对本发明的限定。另外还需要说明的是，为了便于描述，附图中仅示出了与本发明相关的部分而非全部结构。

[0027] 参见图 1，公开了根据本发明的激光溅射电离薄层快速深度分析方法所使用的激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置；所述装置包括：激光光学部分和飞行时间质谱部分，其中所述激光光学部分在光路上依次包括激光器 10、衰减器 11、扩束器 12、光阑 13 和聚焦透镜 14，其中所述激光器 10 为纳秒激光器或者飞秒激光器，所述飞行时间质谱部分包括进样探杆 1、在所述进样探杆的前端固定有二维移动平台 2，所述二维移动平台 2 用于放置待测固体薄层样品（图中未示出），所述二维移动平台被伸入至离子源腔体 4 中，在所述离子源腔体 4 中充有惰性气体作为辅助气体，离子源腔体的一侧面还有采样锥 5，其中采样锥法线与样品平面距离约 10mm，而样品法线与锥距离为约 7mm。在采样锥后面，也即离子源腔体外，有两组离子透镜系统，在等离子透镜系统后具有飞行时间质谱分析器探测所产生的离子。

[0028] 优选地，所述离子透镜系统依次包括第一离子透镜组 6、狭缝 7 和第二离子透镜组 8。其中第一离子透镜组 6 和狭缝 7 用于聚焦离子束，第二离子透镜组用于将离子束压扁使其在进入飞行时间质量分析器时垂直方向的离子动能分散减小。在一个示范性的实施例中，第一离子透镜组为由三个圆桶状结构组成的离子透镜组，第二离子透镜组为三组上下极片组成的离子透镜组。

[0029] 优选地，所述进样探杆 1 为直径约 5mm～约 20mm 的不锈钢圆柱，或为样品板。

[0030] 其中，所述激光器的参数为：波长 157nm～1100nm；脉宽 100fs～10ns；脉冲能量 $10\mu\text{J} \sim 500\text{mJ}$ ；脉冲频率 0.1Hz～100kHz。

[0031] 优选地，所述光阑中通光直径为 0.5～6mm，扩束镜的扩束能力为 4 倍～20 倍。所述衰减器根据需要选择合适的衰减能力。

[0032] 所述惰性气体优选为氦气、氩气或氮气，其压力优选为 0.1～10torr。

[0033] 所述飞行时间质谱分析器 9 的三级真空系统内的压力为 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr。

[0034] 其中,聚焦透镜组,衰减器,扩束镜,光阑均可以为商品化元件。所述飞行时间质量分析器可为商品化元件或者自行设计。

[0035] 本发明的深度分析方法为构建如上的激光溅射电离垂直飞行时间质谱装置,使得待测固体薄层样品被置于进样探杆 1 前端固定的二维移动平台 2 上,伸入离子源腔体 4。激光与待测固体薄层样品作用产生等离子体 3,离子源腔体 4 中充有压强为 0.1 ~ 10torr 的惰性气体作为辅气。从而使等离子体 3 中的多价离子产生多体碰撞而降价为单价离子。激光器 10 射出的激光束经衰减器 11 调节合适的能量值后通过扩束镜 12 将激光束扩大,然后由光阑 13 对激光束边缘低能量的部分移除,最后通过聚焦透镜组 14 聚焦后,通过离子源腔体的石英窗口,射到固体样品的表面微区。在高能激光照射下,样品溅射电离从表层逐渐发生到较深镀层或涂层直至基底。每次激光溅射出来的离子经由采样锥 5 取样后,由离子透镜组对离子束进行调制,具体而言:第一组离子透镜 6 对离子束聚焦,而第二组离子透镜 8 除聚焦外还将离子束压扁。最后将离子排斥到飞行时间质量分析器 9,其中,激光的每次作用分别对应一张完整的谱图,从谱图中信号的变化可以很明显的确定出激光的钻穿脉冲数从而计算获得镀层的厚度,此外,薄层各个部分的组成及随深度分布也可同时确定。

[0036] 下表 1 示出了在实施例 1-4 中所采用的激光器的参数。

[0037] 表 1 激光器参数

[0038]

激光器类型	纳秒激光	飞秒激光
频率	2 Hz	2 Hz
波长	1064 nm	1030 nm
脉宽	4.5 ns	500 fs
激光入射角	0°	0°
光阑直径	4 mm	4 mm
激光脉冲能量	0.5 mJ (导体基底) 1.8 mJ (非导体基底)	28 μJ (导体基底) 90 μJ (非导体基底)
光斑面积	40 μm	40 μm
功率	9.0×10^9 W/cm ² (导体基底) 3.2×10^{10} W/cm ² (非导体基底)	4.4×10^{12} W/cm ² (导体基底) 1.4×10^{13} W/cm ² (非导体基底)
离子源腔体压力	500 Pa (导体基底) 150 Pa (非导体基底)	

[0039] 实施例 1：

[0040] 参见图 2，公开了纳秒激光器和飞秒激光器分别作用在铜基底多层样品后的弹坑金相显微镜图，其中(a) 纳秒激光溅射 2 次，(b) 纳秒激光溅射 10 次，(c) 飞秒激光溅射 8 次和(d) 飞秒激光溅射 40 次。其中纳秒激光功率 9.0×10^9 W/cm²，飞秒激光为 4.4×10^{12} W/cm²，由图可见纳秒激光溅射有明显的熔化，而飞秒激光溅射没有熔化现象，非常均一。所以飞秒激光更适合薄层分析。

[0041] 实施例 2：

[0042] 参见图 3，公开了纳秒激光电离垂直飞行时间质谱不同深度的 Zn 层的深度分析图，其中，Zn 的厚度分别为 11.4、15.5、17.1、28.6 μm。从图 2 中采用本发明的方法分析单镀层薄层样品可以获得很明显的镀层和基底的阶跃，由此说明该发明适合于单镀层样品分

析。

[0043] 进一步的,在图 4 对图 3 这四个不同的镀锌的铁样品中镀层厚度与钻穿脉冲数的校准曲线,校准曲线表明激光钻穿脉冲数随着镀层厚度的增加而线性增大,由此说明激光溅射速率是相对均一的,可通过脉冲数来换算出镀层厚度。

[0044] 实施例 3:

[0045] 参见图 5,对比了飞秒和纳秒激光电离垂直飞行时间质谱分析了不同的材料多层导体镀层导体基底所得到的谱图,具体为:Rh160nm/Au20nm/Pd1100nm 三层镀 Cu。从结果可见,在图 5 (a) 中采用纳秒激光器,图 5 (b) 采用飞秒激光器。从图 5 (a) 中可以看到,由于纳秒激光溅射速率大,第一次激光作用后前三层信号全部出现。因此,纳秒脉冲激光无法分析前三层镀层。而在图 5 (b) 飞秒激光可以实现前三层的分析,因为飞秒激光的深度分辨率较高。

[0046] 进一步,以 Pd 为例计算可得出纳秒激光电离垂直飞行时间质谱可以获得 $0.7 \mu\text{m}/\text{pulse}$ 溅射速率和 $1.0 \mu\text{m}$ 深度分辨率;而飞秒激光电离垂直飞行时间在质谱可以获得 $55\text{nm}/\text{pulse}$ 溅射速率和 310nm 深度分辨率,均比纳秒激光优越了一个数量级。

[0047] 实施例 4:

[0048] 参见图 6,对比了飞秒和纳秒激光电离垂直飞行时间质谱分析了不同的材料多层导体镀层非导体基底所得到的谱图。具体为:Cr1500nm/Ni200nm/Cu7000nm/塑料((C8H8·C4H6·C3H3N)×),其中纳秒激光功率 $3.2 \times 10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$,而飞秒激光功率 $1.4 \times 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$,图中的分析结果表明飞秒和纳秒激光电离垂直飞行时间质谱不仅可以分析导体的薄层样品,对于非导体薄层样品也是可以实现的。

[0049] 可见,根据本发明的基于激光溅射电离质谱的薄层快速深度分析方法,有效减少对样品的破坏并且放宽了对样品形状和尺寸的要求;有效地减少了基体效应,分析对象从导体薄层扩展到非导体薄层领域。并且具有较高灵敏度和较低检出限;分析速度快,分析一个样品仅需数十秒,这使得大批量样品的快速分析成为一种可能。

[0050] 综上,本发明克服了其他薄层分析技术的不足,同时还提供了诸多丰富的信息,比如,镀层厚度的确定,多元素的同时检测,无标样时也可以对组成进行半定量快速分析。本发明对于组成复杂的薄层样品也可实现很好的分析。

[0051] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施方式仅限于此,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单的推演或替换,都应当视为属于本发明由所提交的权利要求书确定保护范围。

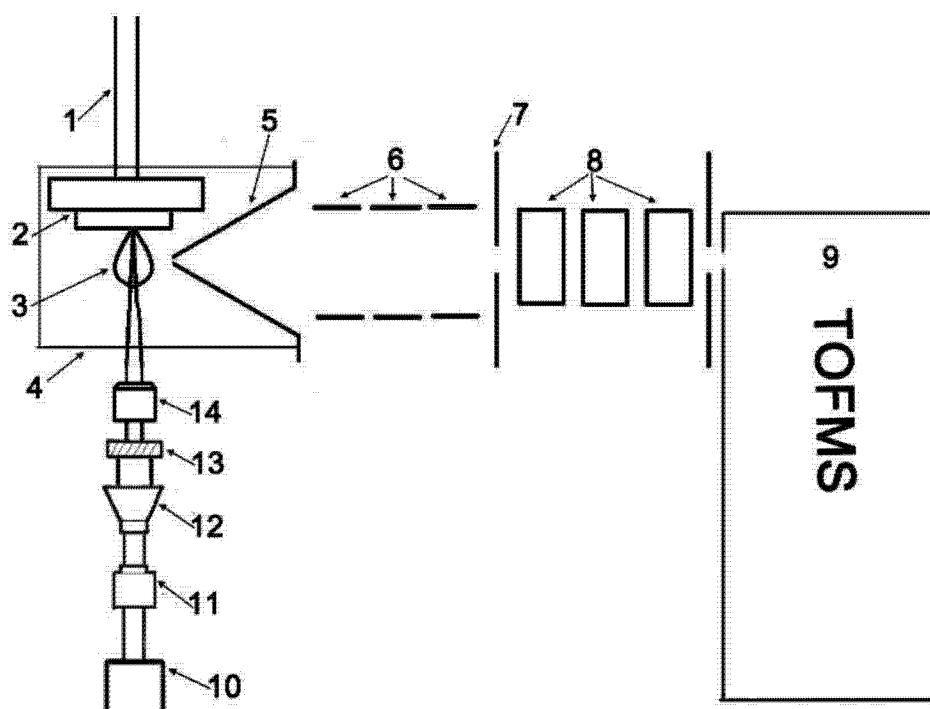


图 1

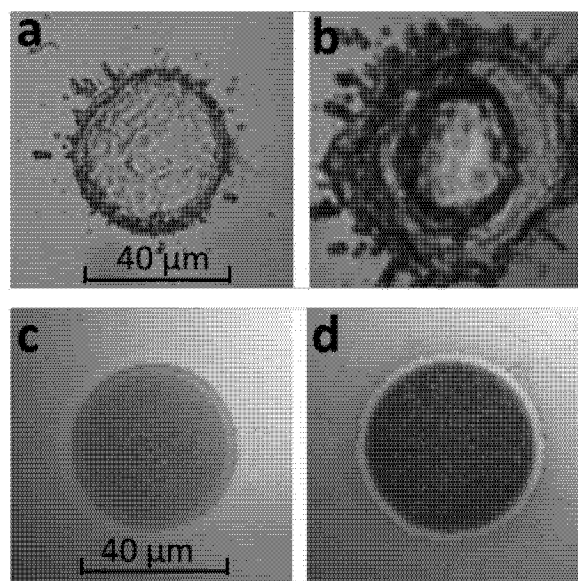


图 2

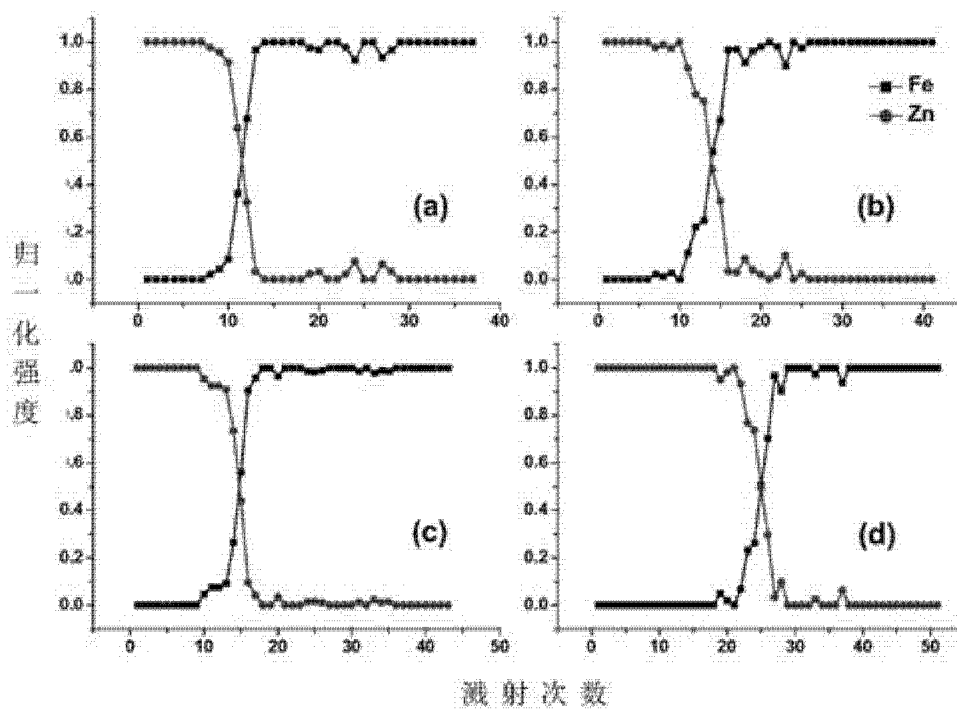


图 3

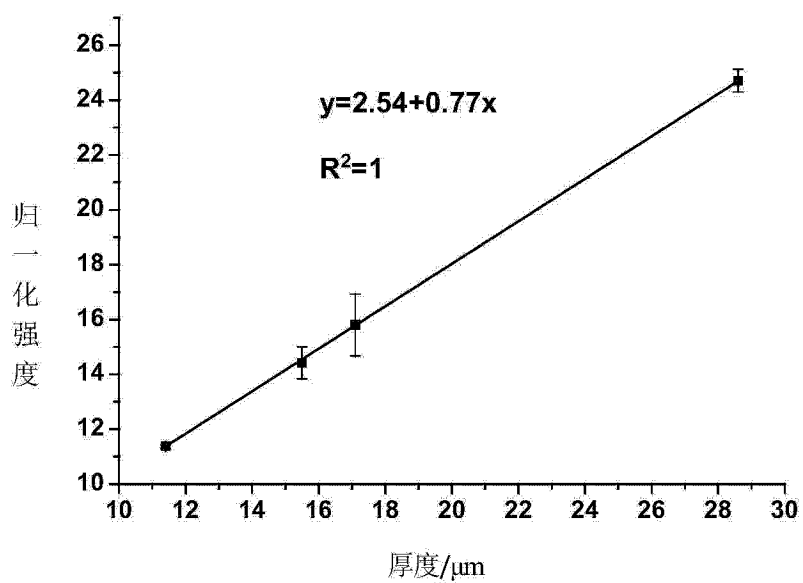


图 4

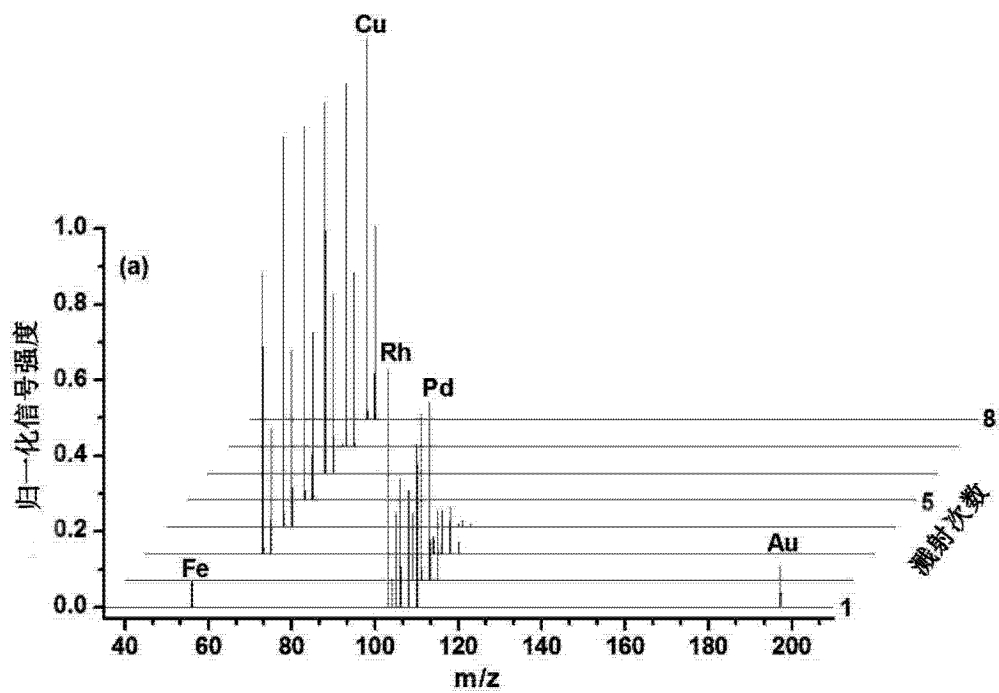


图 5 (a)

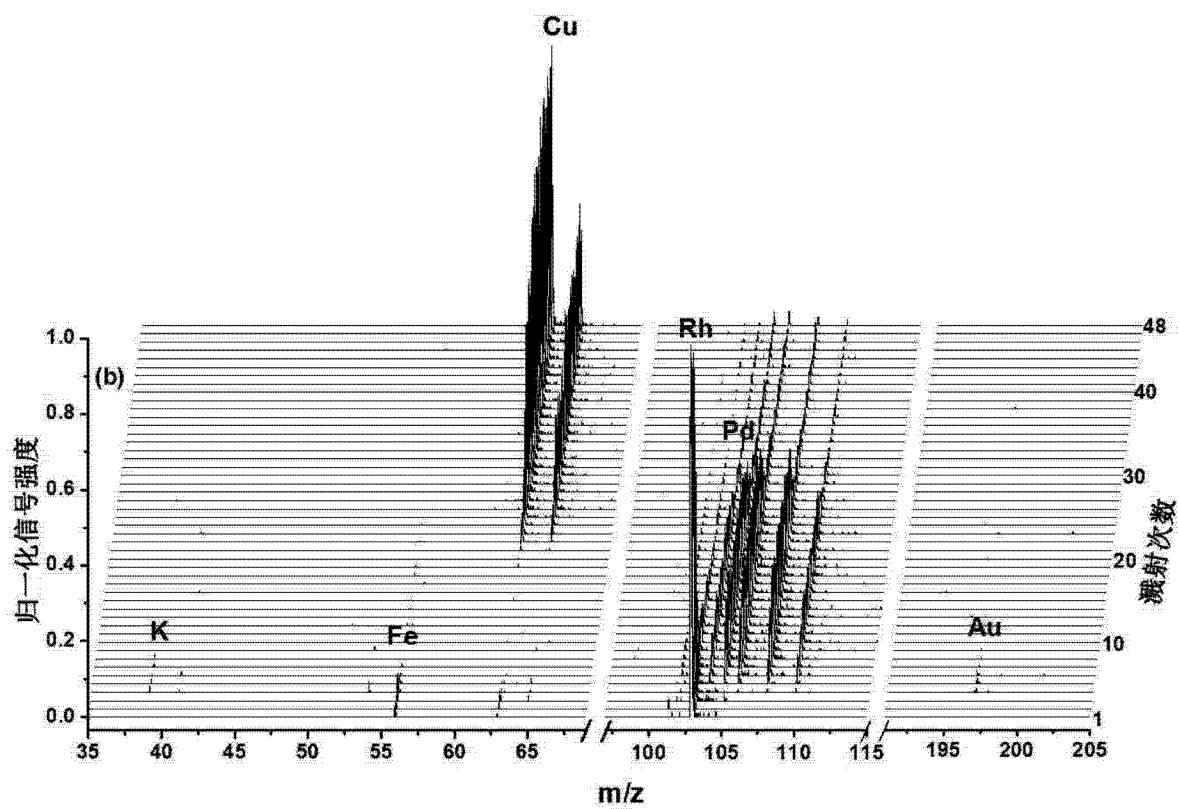


图 5 (b)

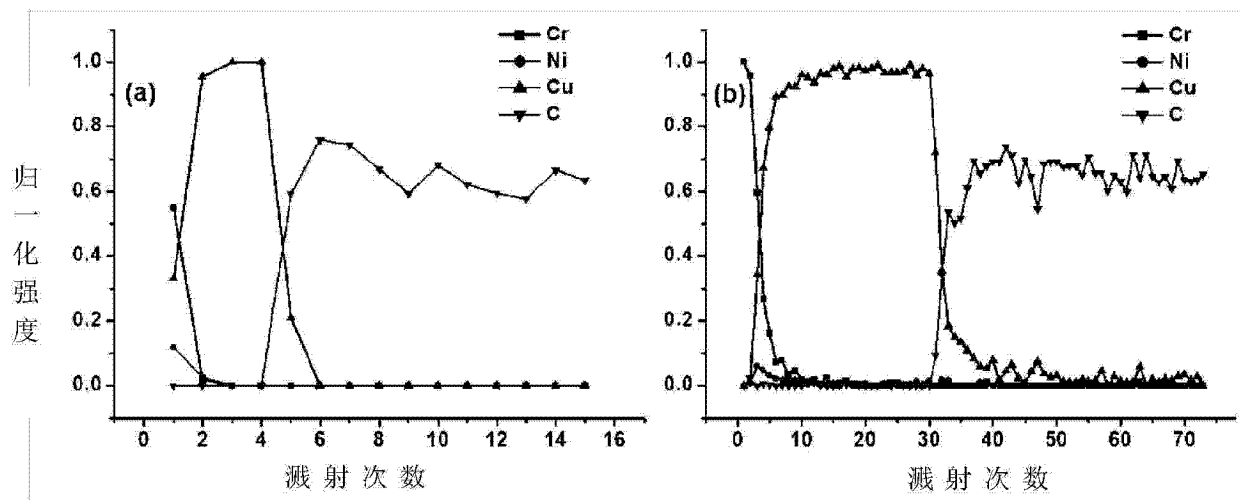


图 6