

儀器設備技術手冊與 訓練教材

<u>化學分析電子光譜譜儀</u> (XPS)

撰寫人:李瑞欽

2022年5月31日

1	前言簡介	3
2	原理	4
3	機台介紹	5
4	機台操作	7
5	案例圖譜分析與注意事項	.24

1 前言簡介

廠牌及型號: Ulvac-Phi Inc. PHI VersaProbe 廠商聯絡方式:台灣代理商公司(博精科技,02-27467620) 儀器購置年月: 2008 年 3 月 加入貴儀年月: 2008 年 5 月

重要規格:

- 1. X-ray 光源為 Scanning X-ray Monochromator (Al Anode)
- 2. 能量分析儀採 180° spherical capacitor energy analyzer 加上 multichannel detector
- 3. 真空系統≦6.7×10⁻⁸ Pa
- 4. Energy resolution (能量解析度)≦ 0.5eV at Ag 3d^{5/2} peak
- 5. analysis area (分析面積)≦ 10µm~1400µm
- image(分析影像) ≧10µm
- 7. Max sample size(樣品尺寸) ≦ 25.4 mm (1 inch.) diameter
- 8. ARXPS (角度解析功能)
- 9. Zalar rotation depth profiling (迴旋式縱深分析)

主要附件:

- 1.5KV Argon ion gun,可作清潔 sample 的表面和 depth profile 分析
- 2.電荷中和系統:自動化高電流冷陰極電子與低能量氫離子雙槍系統,中和樣品表面累積 的電荷
- 3.電腦系統
- 4.Transfer vessel 。

儀器性能:化學分析電子能譜儀,又名X射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscope, XPS),是設計來進行物質表面定性與定量的化學分析。ESCA 的基本功能為

全能譜分析(survey analysis)、元素線掃描(line scan)、化學成像(chemical imaging)與成分縱 深分佈(depth profiling)。成分縱深分佈包括離子濺擊縱深分佈與適用於超薄薄膜之角度解析 (angle-resolved)縱深分佈兩種。

2 原理

XPS/ESCA 原理就是藉由光電效應,當 X 光照射至樣品內部時,原子內層的電子將被激發產生光電子,而只有靠近材料表面的光電子才能逃離被儀器測得。藉由分析此光電子,可得知表面元素組成種類,進而判斷化學鏈結。



圖 1. XPS/ESCA 原理簡意圖



圖 2: PHI VersaProbe 基本構造簡意圖

3 機台介紹

3.1 硬體介紹:
A. 真空結構的基本描述
- Rough pump, Turbo pump 及Turbo pump控制面板
- 離子泵, 鈦昇華泵及離子泵 控制面板 (lon pump controller)
- 真空壓力計量器(Gauge Control)

B. 系統硬體的基本闡述(光學與及電子控制)

- 電子槍光學及11.425電子槍控制
- 電子槍掃瞄電子控制
- Heat Exchanger (冷卻用)
- 型號FIG-5離子槍及11-066 離子槍控制器
- SCA Analyzer
- 中和器及中和器電子控制 (Neutralizer)
- 電腦介面 系統通訊通道(USB及RS-232)













View of the optics on the vacuum console.

3-2軟體介紹

系統軟體的基本闡述

- PC-SUMMIT介紹
- "Watcher" 的功能
- 中和器控制軟體 (Neutralizer)
- 離子槍控制軟體

4 機台操作

A.開機程序:

1. 先把此緣色按鈕打開



2. 打開離子真空顯示器,如果真空在10⁻³ Pascal或以下,可到下一步. 否則請先聯絡

Ulvac-Phi客服

3. 開啟電腦電源,完成開機後打開 Watcher 軟件,先執行 Pump Intro

2.)	Pump Intro	(1.)	Backfill Intro
Т	ransfer Sample		Diff vtv Open
	N	OTE:	Close Vent Valve

Vacuum Tasks (Vacuum Watcher software)

4. 確認以下3個控制都回到"開啟"(On),按"Start HV按鈕(需要按下比較長的時間才會真正打開)開啟後電壓值應該可以到6千多。



5. 打開Cardrack Power



6. 在打開PC-Summit之前, 可在Device Manager中確定以下兩個USB Driver是否已經找到 沒有的話可以回到上一步重啟Cardrack Power

📙 Device Manager	
Eile <u>A</u> ction <u>V</u> iew <u>H</u> elp	
🖶 💆 Ports (COM & LPT)	^
🕀 📾 Processors	
⊕ 🍨 Sound, video and game controllers	
🕀 😼 System devices	
🖻 🕰 Universal Serial Bus controllers	
Generic USB Hub	
🕰 Generic USB Hub	
😋 Intel(R) 82801GB USB Universal Host Controller - 27C8	
🖙 Intel(R) 82801GB USB Universal Host Controller - 27C9	
😋 Intel(R) 82801GB USB Universal Host Controller - 27CA	
😋 Intel(R) 82801GB USB Universal Host Controller - 27CB	
Intel(R) 82801GB USB2 Enhanced Host Controller - 27CC	
Phi USA USB-DR11	
Unknown Device	=
USB Printing Support	
USB Root Hub	~

- 7. 等待真空最少到 5x10⁻⁶ Pascal正常開啟 PC-SUMMIT
- (1) 到Watcher中開啟V4 (按下 Diff vlv Open)
- (2) 把 lon gun 切到備用模式 (Standby mode)
- (3) 把lon gun menu切成Long menu
- (4) 按下Ctrl+l打開Diagnostic menu
- (5) 確認Emission的 target 跟 current 值都一樣是25mA.
- (6) 如不相等, 可把滑鼠點在Emission Current (mA)上再點到Float (V)上, 來回點幾次.
- (7) 確認Emission的 target 跟 current 值都一樣是25mA之後,等待10分鐘.
- (8) 打開Ion gun Extractor pressure 視窗

mage -Holder:Linch- Diagnostics		
0.0 Auto 2		Cluse
SXI ton Gun-Ar- Simulation Mode Yes	Ion Gan -C60 Simulation Mode : Yes	
Refresi Beam(kv) 0.000 O	Beam (Anode) Veltage (NVz	Log Log every (sec.)
Markei Emission(mA) (24.92 O	Anodo Current (NAC	60000,000
Point Condenser(V) U	Less2 Voltage (kVz	Start
Line Objective(V) 3	Lens2 Current (uAc Lens2 Status:	Update Interval (sec)
	Filament Voltage (V):	2 •
	Filament Current (Az Hamout Status:	_
Location Ext. Pressure(onPa) (0.0	Grad Voltage (V):	
X :-691 Triangle (7544256)	Grid Cutrent (mAx Repeller Voltage V/c	
X(mm) 2.999 Y(mm) 5.597 Z(mm) 1.973 Update toterval (sec) 2 •	Grid Status:	
R(deg.) 360.000 T(deg.) 45.000 Average 1000×1000 X(um) 1400 Y(um) 1400	Extractor Voltage (Vic	<u></u>
Start the Meder	Temperature (Cc	-
Sputter Sputter Timed Extractor Pressure Im Gam. Ar-	Heater Power (%):	
Neutralize Ext. Pressure (mPa)	Hardware Blanking	-
Def Neutralize Stop 0.0	😴 Limiter (Rangeli) in Az	

8. 在lon gun software中, 打開Extractor pressure視窗, 慢慢打開手動氫氣閥門, 直到 Extractor Pressure (mPa) 上升到 40mPa 左右. 此一數值要穩定超過20分鐘. 如時間 長的時候數字下降, 可以把手動氫氣閥門再打開一點點. (此閥門非常敏感所以請特別小 心)





 把Thermal Valve control電源打開,把Thermal Valve Control 切到 Setpoint, Extractor pressure再來會穩定在15mPa左右.確認好之後可把Thermal valve control切回Limit,再 把 lon gun 轉回 Off.



10. 完成開機程序

B.樣品分析

1. 確保中和器, 氫離子槍 all is standby mode

Image -Holder:1inch-		
0.0 0.0 0.0		Auto 2 SXI Refress Market Line Map
X(mm) 2.999 Y(mm) 5.597 Z(mm) 1.973 R(deg.) 360.000 T(deg.) 45.000 Stage X-ray SXI/Auto-Z Line Point/Area	Average 1000x1000 X(um) 1400 Y(um) 1400 Map Neutralizer Ion Gun C60 -	X : -691 Y : -336
3kV2x2 Sputter Neutralize	Standby	e (mPa)
DefNeutralize	ze Stop 0	.0

2. 準備樣品及置放在承托器上 (Sample holder) ,若用碳膠帶粘貼應保持在sample正下方 勿

外露,若為粉體試樣要以壓片機壓實,並以高壓氣體吹表至不掉粉粒,從sample holder 反面敲打也無粉末飛揚才合格。

 將樣品傳送室(Intro chamber)升壓回到大氣壓力 (操作"Watcher"中的"Backfill Intro"), 當 Intro 真空顯示器回到 9.2x10⁺⁴ Pascal後即可放入樣品 樣品傳送室



2.)	Pump Intro	(1.)	Backfill Intro
Transfer Sample				Diff viv Open
		NOTE:	0	lose Vent Valve

5 Physical Ele	octronics	
	Reals Proce	Simular School are Vi David Vi David V2 Claud V2 Claud V2 Claud V2 Claud V2 Claud V3 Claud V3 Claud V4
ennen Taolen Berry korro	Excite Mar	
Traveller Sample	Diff who Open	
	Close Viel Vilke	There is a second secon
unning Valting for good pressur	e în întro	4.70E-2 Pa Itsoglag Care

4. 將樣品傳送室降壓(操作"Watcher"中的 "Pump Intro"), 等待5-10min

5. 打開光源



6. 執行 PHI SUMITT XPS- for Versa Probe 程式如下畫面

• PHE SUMMETT XPS for	VersaProbe (Main Men	u)	
File(<u>F</u>) Measure(<u>M</u>) Acquisit	ion(<u>A</u>) Data(<u>D</u>) Option(<u>O</u>)	Service Mode(<u>S</u>) Window(<u>V</u>	() About(<u>B</u>)
잡성적	🔣 🗳 실	Cycle Stop	ence top
X-Ray Off	Neutralizer Off	lon Gun Stop	Stage Ready

,再按acquire 執行得到如以下的畫面。

(若重複執行,會使 Auto Z 出現異常,此時應將程式關專之後再重新執行一次PHI SUMITT XPS- for Versa Probe 即可)

OPPER STREET	Calls for Variable					1.1.1.1	St 111						
Tracht Physics of	T interimental in	dially have	C. Service 10.	and the second second	Margarith .	Caluta	*	-	6.0				Auto Z
inter term	sout send 1 and	Junite		11	Den I	201				1			
		제상학		1 62	and a second	1K							5.0
X-ray O		instraiton Off		ices Game Silver	8	tage Ready	-						Refresh
The second second second second	Contraction of the local division of the loc		Carlor and T	-				1	1				Markow
a spectra setta	e comonicati	1 Contraction of the	- Horney and	1 Personal Carlos					1				material
Hen Fort	240 534	Radward			<u>Q</u> R	Cancel	6.9		1				· · · · · · · ·
Acquire Total	Cycles Acq. Time	indei 1.4	Tatel Cutie			California-	1	1	1				Line
† + 10	0.00	Tetel	Cycles = 7	X0.2		Gcdmas							Hap
Hegin N	ame Pass Energy	Lowin	Ratiga	Energy Step	Timetter	Frepaids			+				1 2
	福祉	(eV)	TRY2	105	drist	a second second		1	1				Locators
- 2 0.00	73.603	800.000	8.005	0.825	50			-	1	-1			
1 2 200	117 450	0.000	1100.000	1.000	10		-			2			
4 9170	117 410	54.500	20.050	0.500	10	3	1	Biten19464	50 Tulea) 45 000	The second		TUNITION INC.	10.000
C S Cis	11.755	290,000	25.000	0.050	60	1	-	1.10403.000	an strang hand	-	ste + Honoring	and tone the	01.200
E 015	117.415	523 000	28.000	0 500	50	<u>i</u> 1	B	POM Xeav BP	SAUS-Z LINE POINTIANS	B MaD	in the second		Stage Controller
D Apar	11.753	362.000	20.050	0.100	50	1	24	HUT 5 578 2	Billion 2 (350 950 -2	time	Position Setting	Sarple	Holder Inf.
E 4030	23.502	362.000	29.000	0.100	50	1		LA COL	i mana la ano a		Lange Lange	· Maro	Change
r T							1.	muschi mas 1	E substra les uno 1	Stap	TON THEODOR	e i toward i	in the second se
1							-Di	MARCE 1 . 527 3	-15.010 ++ X ++ 25.003	-	Delete	bolistico	Calibration
1							-					JEALS COURS	-
there alon	AL OFT Reset	Dateto	Clear All	Sort B	instant Table	Test Acresity						Emission Di Sta	r 🗉 🗖 🕍
												Actual K	1 1
Spatter Mode		10	AR SPS	theory 5	can Mode	Montralize						Actual F	and the second second
Continues	ABernato	No Spetter	Ves. 8	ii/ Scan	Unocam	00 08	1					-	-
												K	4 4
Fubber SPatter.	CACYWW					Delay Time						Editor	and a state of
File No	the TLAter Arts O	eening1001.pdf	677			Catter						COmme Piper	
Conn	ere.						-					Y Stame	1 (+
100	-		*	A 1	-	-							
					O	2							
					HILDRAND .								
						-						4 . F	
						Charles and the							
							and the						
						-							
							1						
						The state							
-							-						
Start .	0.0	100		11 C	8 A.A.	121-0000		and a second	Distant Care	a ibe	Contraction Contract		an anna ann

移動樣品承托器至 Intro 的位置 (操作"SUMMIT"中 Stage 分頁的"Intro"按鈕)

Image	1 Intro	
0.0 Auto Z SXI Refresh Marker Point Line	Moving : Home position Push [Transfer Sample] button in Watcher. When sample transfer is finish, push [Up] button.	Up [Z] Sample Inf.
X(mm) 2.999 Y(mm) 0.002 Z(mm) 1.004 R(deg.) 358.800 T(deg.) 45.000 Sbow 1000×1000 X(um) 1400 Y(um) 1400	Intro dialog Task Message Pump Intro Complete. Transfe Yes No essage dialog (Pump Intro Complete. Transfe	er Sample? ansfer Sample?)
Stage Stage	Distro Moving : Home position Push [Transfer Sample] button in Watcher. When sample transfer is finish, push [Up] button.	Up [Z] Sample Inf. Set
	Intro dialog	

7. 傳送樣品(操作"Watcher"中的"Transfer Sample") 當Stage完成接好樣品Holder之後,會有一訊息指示"Set Holder"類型. 在按下任何鍵之前, 應先把傳導儀從分析室放回傳導室的原點(把Intro rod拉回Intro chamber)。 留意 main chamber的真空度應優於2x10-5否則不要傳送樣品(通常發生於做完depth profile之後,因sample sputtered 後降低了真空度)。此時可將intro rod推至中間再拉回原 點一次,再抽一次真空。若真空度仍未達到則需啟動鈦昇華泵。



8. 傳送樣品後,把離子鎗抽氣閥門(V4)打開 (執行"Watcher"中的 Diff vlv open) 如果螢幕出現"pick up sample error"表示sample stage未達定位(通常發生於重開機時),此時需進行 initialize 的程序

9. 氫離子槍及中和器切換為備用狀態(Standby mode)

10. 熱能閥門控制(Thermal valve control)由(limit, extractor 壓力為0)轉移至(setpoint, extractor 壓力維持在15mP附近)

11. 移動樣品承托器至X=0,Y=0位置(Z, 旋轉及傾斜度保持不變)

12. 設置Auto-Z Neutralize ON及Auto-Z Ion Neutralize ON,然後設置Auto-Z viewer ON.

在 Auto-Z 之前可將 Z 的高度先送至約 16-17mm 的高度節省 Auto-Z 的時間。



Image window (SXI/Auto-Z tab)



Image window (Stage tab and software joystick)

- 13. 第一次執行Auto-Z
- 14. 然後移至真正需要分析的位置
- 15. 在真正位置上,再次運行Auto-Z
- i. 如果需要在絕緣體上進行SXI image,請到下一步,否則直接到第16項.
- ii 去SXI/Auto-Z視窗-->設置 Neutralizer



iii.去中和器控制 (Neutralizer control)

按View-->Properties-->在 Emission Control menu-->把模式由"Auto"轉為"Manual" --> 輸入Filament Current:1.1A (中和器仍然是備用模式-Standby mode)



iv 運行 SXI 影像

Image window (Point/Area tab opened)



Right mouse click; Coordinates window.





Image window (Map)

Image window (Free Line defined)

v 完成所需影像後-->設置Neutralizer Emission Control Menu Mode 由"Manual"回到"Auto"

16. 請在 X-Ray 分頁視窗中選擇 X-Ray 的設定(例如:100um....等等)

Stage X-ray SXI/Auto-Z Line	Point/Area Map -	Stage Controller
	Setting	
	X-ray Setting 100um25W15kV	
Work Function (eV) Current 3.60 Read	Photon Energy (eV) 1486.60	

17. 請先定義一個Survey(通常是1000eV至0eV Binding Energies), pass energy用187,以 得到較高的counts, time/step設20,欲降低S/N可增加repeat次數。Cycle stop表示所撷取 的資料要保留, abort表示data不儲存。

New Load Start Plint Bartware Ok Cance Acquire matrix Save Plint Bartware Ok Cance Acquire matrix 20 1.67 Acq Acq Acq Participant Cycles Acq 1.000 Energy Acq Acq P 1 20 2.8500 6000 20.000 1.000 50 1 P 1 20 2.8500 20.000 1.000 50 1 P 2 01s 2.3500 20.000 1.000 50 1 P 3 N1s 23.000 20.000 1.000 50 1 P 3 N1s 23.500 28.500 20.000 1.000 50 1 P 3 N1s 23.500 28.500 20.000 1.000 50 1 P 1 3.500 28.500 20.000 1.000 50 1	M	en	x Ray off u window	N-	editalizer Off		lon Gun Step	5	tage Ready
Acquire Trate Opcies Aug. Them 00m0 1 20 1.87 Acq 1 20 1.87 Acq The Step Hegen 1 202 22.500 44.000 20.000 1.000 50 1 2 0.16 23.500 62.000 20.000 1.000 50 1 2 0.16 23.500 22.000 20.000 1.000 50 1 2 0.16 23.500 22.000 20.000 1.000 50 1 2 0.16 23.500 28.500 20.000 1.000 50 1 3 N1 23.500 28.500 20.000 1.000 50 1 7 4 C1s 23.500 28.500 20.000 1.000 50 1 7 5 7 5 7 5 7 7 6 C1s 23.500 28.500 20.000 7.000 50	Acq	e an	un Setting - C	Detafiles M	Harriwa	e		OK	Cancel
Region Name Pass Energy (aV) Lower (aV) Range (aV) Energy Blap Tmistlap Region I State (aV)	A	cqi	uire Total Cyc 20	ies Acq. Time 1.87	(min)	2211			Acqu
Control Control <t< th=""><th></th><th></th><th>Region Name</th><th>Pass Energy</th><th>Lower</th><th>Range</th><th>Energy Step</th><th>Time/Step</th><th>Repeate</th></t<>			Region Name	Pass Energy	Lower	Range	Energy Step	Time/Step	Repeate
P 2 01s 23.500 523.000 20.000 1.000 50 1 P 3 N1s 23.500 523.000 20.000 1.000 50 1 P 3 N1s 23.500 301.000 20.000 1.000 50 1 P 1 C1s 23.500 285000 20.000 1.000 50 1 F	V	1	900	23.500	94,000	20,000	1.000	50	1
P 3 N1s 23.980 391.000 28.000 1.000 50 1 P 4 C1s 23.500 285.000 20.000 1.000 50 1 F	P	2	019	23.500	523 000	20.000	1.000	50	16
F 1 123 600 285 000 280000 1.000 50 1 F	F	3	NIS	23.500	391.000	20.000	1.000	40	1
	4	4	Cts	23.500	285.000	28,000	1.000	50	t);
Check All On All OE Envire Clear All Solt Chemistry Solt (195) AC									

Acquisition Setting window

18. 如需要,可針對每個元素進行精密確的掃瞄(Narrow Scan)



19.如果還有別項分析,請回到步驟第十四(按OK完成一個 sample)

New	Load	Save	Print	Hardware	<u>o</u> k	Cancel
Acqu	ire _{Total (}	Cycles	Acq. Time (I	min) 1 <- Total Cycles		
^↓	18		5.55	Total Cycles <= 2002		Acquire

20. 完成分析

21. 熱能閥門控制(Thermal valve control)由Setpoint轉移至Limit

此項目非常重要. 如Thermal valve control還在Setpoint上那麼氮氣會一直流進分析室.

- 22. 離子槍及中和器設定為關閉 (Off)
- 23. 回到軟體"Watcher",運行"Pump Intro",然後等五分鐘



Pump Intro (Vacuum Watcher software)

24. 移動 sample holder 到取出位置(可通過軟體 SUMMIT-Stage 分頁中的 Extract 按鈕)



Extract button (Image window-Stage tab)

25. 通過運送樣品來打開 V1 (執行 Watcher 中的 "Transfer Sample")



26. 完成把sample holder拿回Intro chamber後, 再把Intro chamber升壓以取出樣品 (執行 Watcher 中的 Backfill Intro.



27. 小心地拿出樣品託盤(sample holder)

28. 關閉樣品運送室罩子及針對Intro chamber降壓(可用軟體Watcher中Pump Intro指令)29. 確保所有分析槍已關閉

- 氫離子槍巳關, 中和器巳關
- 光源巳闢

關機順序

- (1) 除 Watcher 以外, 先關閉所有軟件 (包括 PC-SUMMIT, MultiPak...etc)
- (2) 確定關閉氫氣體(1),先確定已經把Thermal valve control從Setpoint切回Limit
- (3) 在離子鎗的本體上,把以下圖中所示的手動閥門依所示方向關閉



(4) 確定關閉氫氣體(2) ,現在直接把Thermal valve control的電源關閉

(5) 在Watcher中,先執行Pump Intro,再確認儀閥門已經跟以下圖中是一樣的之後可以關 上電腦電源

D Physical E	lectronics		1	1
Nodzázer	E Sel Bail Cambe Vi Bays Parp E Baskil Hrs Dif dripm	Senson Actuators (71 Classed V1 tabla Gifer (72 Classed V2 Vent VA (72 Classed V2 Vent VA (72 Classed V3 Tabla Maddan (74 Classed V4 Gan Tabla Maddan V4 Gan Tabla Maddan V4 Gan Classed V4 Gan Tabla Maddan V4 Gan Vent VA	,	
		Scan	4 50F-5 Pa	P.P.6

(6)接著把下圖所示的兩個控制關上



(7) 跟著順序,進行下面兩個動作,完成關機程序。





* Stage initialization

當Stage操作不正常時, 會需要對Stage進行 Initialization, 在Stage Initialization的最後,使用 者需要自己手動去 Initialize R-axis(轉動軸)



此時需要自己轉動 R-axis如圖示刻點 成一直線.完成為一直線之後, 把Rotation再設成當時數值再加上 57度,再按Move. 完成動作最後再把Initialization的訊 息點 Ok.



5 案例圖譜分析與注意事項

分析案例:



PET:



縱深分析:





E. 不同種類的分析

- 1. 完整掃瞄及小範圍掃瞄
- 如何選擇設定
- 如何選擇"Pass Energy"及"Step Size"
- Charge Neutralization
- 2. 深度輪廓
- 如何選擇離子槍設定
- 清掃率
- 3. Line Acquisition
- 如何定義一條線
- 掃瞄及不掃瞄的含義
- 4. Mapping
- 如何定義一塊區域
- 如何取圖
- F. 其他進楷操作
- Sputter rate calibration(濺射率)
- Marco

G. MultiPak 的介紹
H. 儀器的起動與關閉
I. 日常檢查與保養方法

分析概念與注意事項

高X-Ray功率-->高靈敏度但是劣質的能量解像度(X-ray beam is big) 低X-Ray能量-->低靈敏度但是優質的能量解像度(X-ray beam is small) 高Pass Energy-->高靈敏度但是劣質的能量解像度(峰寬) 低Pass Energy-->低靈敏度但是優質的能量解像度(峰瘦) 大Step Size -->取得時間短但是峰形狀(解像度)差 小Step Size -->取得時間長但是峰形狀(解像度)好 高靈敏度-->雜訊比例好,所以分析再需時間短 低靈敏度-->雜訊比例差,所以分析再需時間