

离子溅射在物质微观组织结构研究中的应用

程 鹏 翥

(中国科学院物理研究所)

离子溅射自 1852 年被 Grove^[1] 研究以来,至今已发展成为一种用途颇广的技术。如清洁固体表面、溅射淀积薄膜、制作微电子线路、加工光学器件、侵蚀金相样品及制作透射电子显微镜薄箔样品等。后两者现已成为研究物质微观组织结构的手段之一。四十年代末,有人用溅射法侵蚀锻件的“流线”,五十年代初,溅射法已被用来制备透射电镜样品。1960 年 Paulus 和 Reverchon^[2] 用装有离子枪的装置,制备锰铁氧化物薄箔,观察到堆垛层错,使溅射法制备样品的技术得到巨大的进展。

溅射法制备透射电镜样品的方法,是利用离子的轰击作用将样品光滑地减薄至出现一个或数个孔,在孔的周围有能透过电子的区域。此方法的优点是使所有材料都可减薄,如橡胶,多孔陶瓷、矿物、塑料、生物制品,多相材料等。它还可以制备一些特殊的样品,如金属的裂缝、小颗粒及碎片等,上述某些材料是很难用别的方法制备样品的。这种溅射减薄过程的择优侵蚀现象不如其它方法显著,样品表面的清洁程度也优于其他方法,制样的成功率也颇高。此外,对性质差别很大的材料它们的制样操作参量变化范围很小,而电解抛光和化学抛光的方法和操作参量的选择却复杂得多。若使用不同于减薄作用的溅射条件,样品表面将产生侵蚀作用,显露出材料的组织结构供光学显微镜及扫描电镜观察或制取复型。这种侵蚀作用是由于样品表面上与离子入射方向呈不同取向的晶面具有不同的溅射率 S 所致,此外样品表面物理状态及成分不同的区域具有不同的 S , 也导致侵蚀作用。

离子溅射设备

1. 二极管、三极管及射频型

其特点是被轰击的靶子(样品)处于低压辉光放电或等离子体中,这些系统的真空度较低(10^{-2} — 10^{-1} Torr),适用于制备大面积的样品,如金相样品的表面侵蚀及微电子线路的蚀刻等^[3]。有一种阴极真空侵蚀装置曾用来侵蚀金相样品^[4](见图 1),它的正负极垂直安装在玻璃容器内,样品放在阴极上。由于容器内气体(如氩)较稀薄,电子与气体原子碰撞时产生离子的机率较小,因而需要在容器外面加上轴向磁场(~ 100 Oe),使电子作螺旋运动,增加电子的有效运动路程以增大电子与气体原子的碰撞机率,从而获得较大的离子流。这种装置的优点是设备简单,缺点是样品不能倾斜和转动,而且只能轰击样品的上表面,不宜减薄透射电镜样品,再者由于容器内压力不是很低,被轰击掉的物质容易在样品上再淀积。

2. 冷阴极辉光放电离子枪

目前商品设备多属于这种类型(见图 2)。其主要部件为离子枪,阴、阳极为带孔的平板,两者之间为离子加速区域,它们之间的距离约 2—5mm,此参数对离子流的影响是不灵敏的。工作气体(如氩)由微调阀进入离子室,由阴极发出的电子通过阳极的孔进入离子室将气体离子化。两电极间电场的加速作用将离子由阴极孔引出并轰击在样品表面。为了获得稳定的气体放电,阳极孔直径 D_a 必须是阴极孔 D_c 的 2—4 倍。这种单孔枪轰击面积的直径约为

1mm, 用来制备直径 2.3—3mm 的透射电镜样品。而多孔枪能获得大而均匀的轰击面积, 如 13 孔离子枪的离子注直径近似为 7 毫米, 当入射角为 75° 时 (垂直入射时为 0°), 均匀轰击圆面积的直径为 13 毫米, 可用于透射电镜样品的制备。37 孔离子枪垂直入射时, 均匀轰击面积达 $1-2\text{cm}^2$, 多用于表面制备, 例如, 去掉机械抛光的形变层, 抛光样品及表面侵蚀等。有一种结构与上述离子枪不同的静电离子枪^[5] (见图 3), 阴极为不锈钢筒, 内装有两根直径为 1.5mm 彼此相距 5mm 的两根钨棒作为阳极, 离子出口处装有短筒, 以减小出口处电场的畸变, 在短筒附近还装有聚焦电极。此种离子枪具有高的溅射率, 如对铜的减薄率超过 $10\mu\text{m}/\text{h}$ 。这种枪的另一类型为球形枪^[6] (见图 4), 能产生发散度很小的强离子束。当加速电压为 5kV 时, 对铜的减

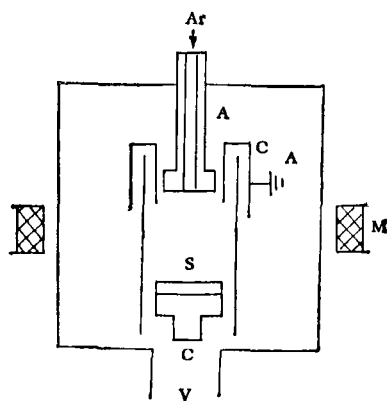


图 1 阴极真空侵蚀装置

S—样品; V—真空泵; A—阳极
C—阴极; C_A—辅助阴极; M—磁体

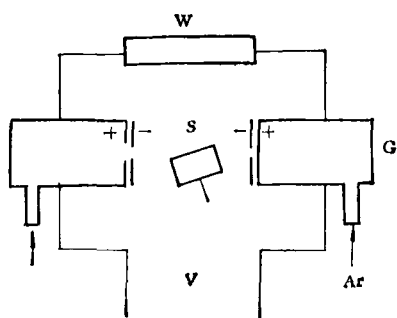


图 2 离子枪型溅射装置

S—样品架; G—离子枪; V—真空泵;
W—观察窗口

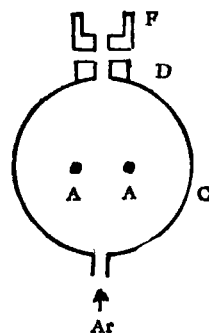


图 3 筒状静电离子枪

A—阳极; C—阴极; D—减小场畸变短筒;
F—聚焦电极

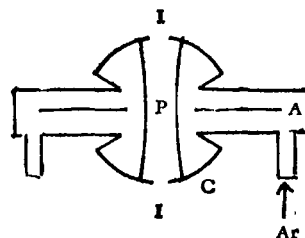


图 4 球形离子枪

A—阳极; C—阴极; P—等离子体;
I—离子出口

薄率为 $18\mu\text{m}/\text{h}$ 。还有一种 Penning 型离子枪, 已用于日本产的商品设备中, 可用于表面侵蚀及透射电镜制样^[7]。

溅射率 S 及影响它的因素

在早期, 溅射现象被解释为一种热过程, 即认为原子离开固体表面是由于离子在固体表面产生局部高温的蒸发过程所引起。后来发现了由单晶表面溅射的原子具有择优溅射方向^[8] 等结果, 人们才认为溅射过程是离子动量的转移过程。表征溅射过程的最主要参量为溅射率 S , 它是各种溅射理论的主要研究课题。其定义为每个人射离子溅射靶原子的数目。影响它的因素有离子的种类、质量、能量、入射角度和被溅射物质的种类、原子密度、温度等。了解这些因素与 S 的关系, 对认识溅射过程和指导实践是有益的。

1. 溅射率 S 与离子及被溅射物质性质的关系

实验证明 S 随入射离子质量的增大而增大, 如使用惰性气体氦、氩、氪、氙的离子溅射同一种固体, 则 S 按上述离子的顺序增大。由于氩的价格低廉, 故为实用的气体。当离子以相同的能量轰击各种固体时, 铜、银、金的 S 甚高, 而钛、铌、钽、钨等的 S 甚低, 适合用来制作离子枪的阴极及样品夹头等部件。但由于价格及加工等原因, 上述部件多用不锈钢制作。

2. 离子能量 E 对 S 的影响

离子垂直入射时, S 与离子能量的关系如图 5 所示。当离子能量低于阈值时, 不能产生溅射; 超过阈值之后, S 很快增大到极大值。当离子能量更高时, 离子穿透固体较深而不能将较深处的原子轰击出来, 因而 S 下降。此外高能离子会引起材料的损伤, 生成位错、孔穴、堆垛层错, 故制样时实际采用的离子加速电压为 2—10kV。

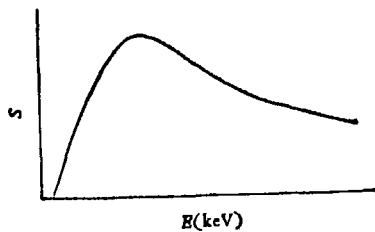


图 5 溅射率 S 与离子能量 E 的关系

3. 溅射率 S 与离子入射角 θ 的关系

几乎所有材料的 S - θ 曲线具有类似图 6 的结果。垂直入射时 ($\theta = 0^\circ$), 离子穿透较深, 不利于将原子打出固体表面, 故 S 甚小。当入射角增大时, 离子的动量主要转移给固体表面的一定厚度表面层内的原子, 此层内的原子易被溅射。随着 θ 增大, S 缓慢上升。当 θ 靠近 30° 时, S 较快增大; 在 70° — 80° 之间, S 达到极大值; 当 θ 为 90° 时, S 很快下降到零。在制备透射电镜样品时, 最好以 75° 入射作为主要减薄过程, 然后以 80 — 82° 的入射角减薄一小时。样品的质量和完全用 80 — 82° 入射的质量相同, 但时间节省多了。采用这种大的入射角度的优点是能减小辐照损伤层的深度并使样品厚

度较均匀。当离子垂直入射时, 辐照损伤层的深度最大; 当入射角为 70° 时, 此深度约降低到最大值的 $1/3$ 或 $1/4$ 。在溅射侵蚀光学显微镜样品时, 离子垂直入射, 样品转动和不转动皆可。若倾斜入射而样品不转动时, 样品将产生不同于样品本身结构的表面结构。当样品转动时, 这些表面结构将被削平到一定程度。倾斜入射和样品转动, 这两者相结合, 起着抛光作用。

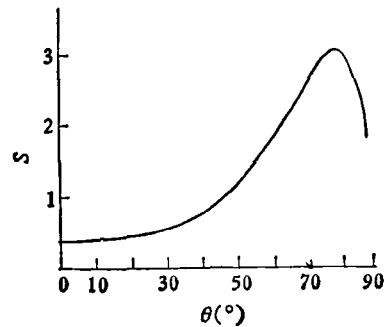


图 6 溅射率 S 与离子入射角的关系
(材料为硅玻璃; 入射离子为氩离子; 加速电压为 5.6keV)

影响溅射过程的其它因素

1. 样品表面的初始质量

表面要求高于电解抛光和化学抛光。粗糙的表面在离子溅射后不能获得平滑的表面, 这是由于样品表面各处入射角不同引起不均匀溅射所致。在溅射减薄之前, 样品应进行预抛光(机械抛光等), 并用 200 倍的显微镜检验。表面污物由于其 S 与被溅射材料不同也会影响溅射表面的质量。

2. 离子流 i 的大小

它决定于进入离子枪的气体流量和加速电压 V (见图 7)。操作时一般将加速电压先固定在合适范围, 再调节气体流量。由于离子被靶材料减速引起温升, 当离子流较大时, 温升较显著, 故溅射时应考虑样品对温度的敏感性。解决温升的方法有两种: 一种为降低离子流, 如非晶态的 Pb-Si 合金在用 $100\mu\text{A}$ 离子流溅射时发生晶化, 而用 $50\mu\text{A}$ 离子流时晶化被抑制; 另一种方法为冷却样品, 冷却剂之一为液氮, 使用液氮后不仅可以抑制样品的温升, 还可使用

大的离子流。这种方法适合于大多数材料的减薄条件为：加速电压 6kV；入射角 75°；离子流 100 μ A/每枪；真空度 2×10^{-4} Torr。有人在减薄非晶硒透射电镜样品时，用 10 $^{\circ}$ C 水冷却样品，将样品的温度由 46 $^{\circ}$ C 降至 28 $^{\circ}$ C(见图 8)，结果样品未发生晶化现象^[9]。

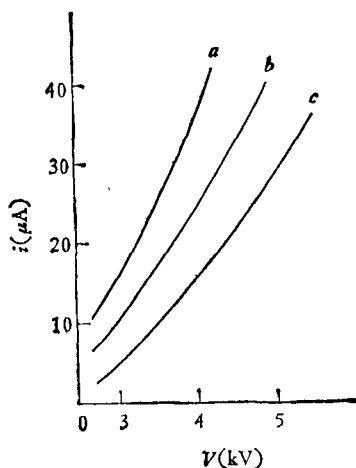


图 7 离子流 i 与加速电压 V 的关系
(气体流量: $a > b > c$)

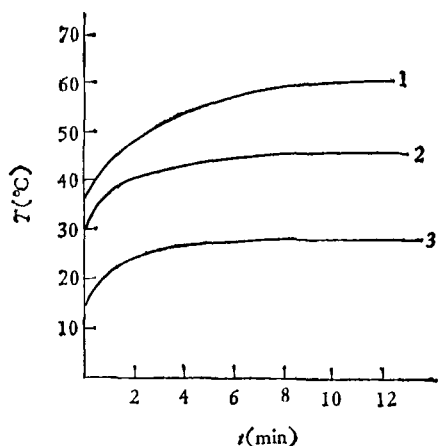


图 8 10 $^{\circ}$ C 水冷却样品时的温度变化
1—20 $^{\circ}$ 入射；2—15 $^{\circ}$ 入射；3—15 $^{\circ}$ 入射，冷却
(加速电压 4kV，离子流 25 μ A)

表面结构及离子损伤

在某些条件下，被溅射的表面会出现与材料本身结构不同的表面结构(如圆锥形、山脊

形、鱼鳞形等)。它们是由于停留在材料表面的外来原子、材料内的杂质原子及缺陷导致非均匀溅射所引起。如以圆锥形表面结构为例，当材料表面的外来原子及材料内的杂质原子的 S 小于材料的 S 时，在溅射过程中，它们屏蔽了在它们下面的材料，随着轰击时间的加长，表面就形成圆锥形结构。此屏蔽原理被 Wehner 等的实验所证明^[10]。他们用离子轰击在表面上散布着低 S 钼原子的铜靶，结果在溅射的表面产生微观的圆锥体，它的密度依赖于达到铜表面上的钼原子的数量。材料内部的缺陷(如位错)也能引起表面结构。由于靠近位错，晶面的畸变使得只有较少的离子能穿过位错区域，因此在位错区域能吸收更多的离子能量，使得位错区域较之周围具有更高的 S 。故当位错和溅射平面相交时，位错区域将被较多地侵蚀掉。在有些材料中，杂质分凝到位错上形成原子簇，若这些杂质的 S 较低，结果在溅射表面形成坑，而在坑的底部有圆锥物产生^[11]。消除和减小这种表面结构的方法是转动样品，采用大的人射角度，和使样品的初始表面保持干净。当这种表面结构不很显著时，它并不会严重影响透射电镜的观察，它只减小可供观察区域的面积。离子轰击固体表面会不可避免地引起不同程度的损伤。采用合适的溅射条件，能使样品减少辐照损伤，因为在低的离子能量和大的人射角度条件下，离子穿透固体的深度在 50 \AA 以下，损伤区域仅限制在样品很薄的表面层，它在样品中所占的比例是很小的。

制备样品的实例

1. 透射电镜样品的制备

由下述两例可以看出离子溅射法制样的优越性^[12]。电解抛光法制备的 TD-NiCr 样品的照片上弥散分布的 ThO_2 粒子数目较溅射法减薄的多些，这是因为电解抛光择优侵蚀了母体 NiCr，而对 ThO_2 粒子则较难抛光掉，而溅射法较均匀地去掉母体和 ThO_2 粒子。共晶的银-锆合金中银、锆是层状分布的，电解抛光时只有锆

能被减薄,银不能被减薄,在照片上它们是黑色的。而经溅射减薄的样品银、锗两相都被显示出来。

采用电解抛光和溅射减薄相结合的方法是颇可取的。电解抛光 PbSb 合金未能得出满意的结果,若用溅射法减薄则制样时间长达 24 小时以上。可先用电解抛光法预减薄(不穿孔),然后溅射减薄,其条件是:加速电压 5.5kV,离子流 80 μ A/每枪,入射角度 75°,液氮冷却。样品被减薄至穿孔的时间仅为 30—60 分钟^[43]。为了缩短 B,C 的溅射减薄时间,将研磨成约 300 μ m 厚的样品用双喷嘴电解抛光方法进行预减薄,然后在加速电压为 6kV、入射角度为 70°的条件下进行溅射,仅需 4.3 小时就成功地制备了样品^[44]。上述例子说明,使用离子减薄手段的人员亦应较熟练地掌握电解抛光^[45]和化学抛光方法。特殊形状样品的溅射减薄法较之其他方法也具有其优越性。将包覆几层 PyC 和 SiC 的 UO₂ 核燃料颗粒(直径 1mm)镶嵌在树脂内,用超声方法切成直径 3mm 内含一个粒子的小圆片,仔细研磨后用溅射法减薄(加速电压 7kV,入射角 70°),于透射电镜中观察包覆层及它们的界面。金属线用火棉胶粘合在一起,研磨成厚 0.1—0.2mm 薄片后,切成直径为 3mm 的圆片进行减薄,制样的重复性优于电解抛光法。

2. 光学显微镜样品的表面侵蚀

(1) 离子枪法

铅合金(Pb86%-Sb10%-As1%)很难用标准的方法抛光和侵蚀。这时可用 37 孔的离子枪以 75°入射角轰击 24 小时,83°入射角轰击 4 小时,以上为抛光过程。然后垂直入射轰击 5 分钟,侵蚀出材料的结构^[46]。此外,还有一种先化学侵蚀然后溅射的方法^[47],例如,低熔点焊接合金(Sn54%-Pb26%-In20%)先经机械研磨、抛光及化学侵蚀,然后在加速电压为 5kV、入射角度为 75°的条件下溅射 19 分钟,此附加的处理提高了组织结构分辨率。

(2) 阴极真空侵蚀法

此方法成功地制备了粉末烧结的青铜样

品^[4],溅射时离子垂直轰击样品,样品不转动。

溅射法除了用来减薄和侵蚀样品外,还用来溅射淀积提高衬度的阴影复型^[48],其方法是用 37 孔的离子枪将炭垂直溅射在样品上,再将铂以选定的角度溅射淀积到炭膜上,整个过程只需 20 分钟,样品的重复性也很好。溅射淀积还可用于高分辨电子显微镜的研究。厚度约 15nm 的支承膜由于大的衬底作用,严重限制象的分辨率。溅射法可淀积很薄的钨膜^[49],其厚度估计为 0.8—1.2nm,在这种膜上再淀积金,能清楚地观察到很小的金原子簇。

离子溅射也被用来制备生物样品,不仅人的牙齿这类硬组织可以制样^[20],软组织如红血球^[49]也可用离子侵蚀,用扫描电镜观察它的组织。由于软组织是由轻的元素组成的,在离子轰击作用下,样品表面的溅射率几乎是同一的。为了加大溅射率的差别,常用氢离子,但仍有用氦离子和氧离子者。这种生物样品和塑料的离子侵蚀机制目前仍不清楚,它似乎不能用现有的机制来解释。

二十多年来,离子溅射制样技术虽已取得相当好的进展,但仍存在一些问题,有待改进。目前首先要解决的是如何提高溅射率的问题,如高溅射率的离子枪及相应的样品先进冷却方法的研究和使用。其次是操作过程的程序自动化等。这些问题得到解决以后,离子溅射制样技术将得到更广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] W. R. Grove, *Phil. Roy. Soc.*, **142** (1852), 87.
- [2] M. Paulus, F. Reverchon, *J. Phys. Radium Phys. Appl.*, **22** (1961), 103A.
- [3] 陈国明等, *物理*, **10**(1981), 210.
- [4] D. W. Tomkins, et al., *Powder Metallurgy*, **18** (1975), 283.
- [5] A. M. Ghander, et al., *Vacuum*, **24** (1974), 483.
- [6] A. M. Ghander, *Vacuum*, **24** (1974), 489.
- [7] Kentaro Yoshida et al., *J. Electron Microscopy*, **22** (1973), 5.
- [8] G. K. Wehner, *Phys. Rev.*, **102** (1956), 690.
- [9] D. W. Stevens, et al., *Microstructural Science*, **3**, Part A, New York, Elsevier, (1975), 319.
- [10] G. K. Wehner et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **8** (1971), 22.

(下转第 397 页)