

工业中的现代表面分析技术 (I)

主要仪器和方法简介

范垂祯 杨得全 陈 宇

(中国空间技术研究院兰州物理研究所, 兰州 730000)

本文扼要地介绍了几种工业中常用的现代表面分析仪器和方法,如俄歇电子谱(AES)、X-射线光电子谱(XPS) [或称化学分析用电子谱(LSCA)]、二次离子质谱(SIMS)等的基本工作原理、仪器结构、使用方法及其特点,简单讨论了与表面分析有关的超高真空技术、样品表面的清洁、离子束溅射及无损检测等问题。

Abstract

A review is given of the main principles, structure and characteristics of several surface analysis instruments and methods which are usually applied in industry, such as Auger Electron Spectroscopy (AES), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). Some main problems involved in surface analysis methods including ultra-high vacuum techniques, cleaning of the sample surface, ion beam sputtering of the surface and nondestructive analysis are also discussed.

1985年夏天,国内某工厂生产的大规模集成电路全为不合格产品,该厂投入大批技术力量进行工艺试验和常规化验,历时三个月,没有任何结果。后来有人想到利用现代化的表面分析仪器进行分析测试,在某研究所的协助下,仅用半天时间就找到了问题的症结。此后该厂对某项工艺加强了控制,生产恢复了正常。

以上是表面分析技术在电子工业中应用的一个例子。应用现代化表面分析技术解决机械、化工、石油、航空航天、电子等工业中的技术问题的例子不胜枚举。

表面通常是指固体最外面的几个单层。从微观上看,表面的组分、原子排列、表面原子的电子态和体内的常不相同;从宏观上看,表面具有一些不同于体内的特殊的力学、电学、磁学、光学和化学性质。即表面的性质和体内的性质常有差异,二者又互相关联,表面的性质极大地影响着整体的性质。许多物理作用和化学

反应都是或者首先是发生在表面。诸如摩擦与润滑、超高真空下的金属表面的粘着、金属的腐蚀与钝化、催化剂的中毒与活化等。实际上表面的特殊性质已为人们所利用,在工业生产中,为保证产品质量、可靠性和稳定性,在积极利用表面的特殊性质的同时,已经开始了对表面的分析研究,但多半是从宏观上、经验上入手,往往不能从本质上解决问题。

表面分析技术的发展和成就使得人们能够从原子和分子级水平来认识表面,从微观的组分、几何结构、电子态的分析结果来认识表面。同时由于离子溅射可对材料表面进行逐层剥离,这样就使得近表面、薄膜内和界面问题变成表面问题,使表面分析应用范围大为扩展。现在许多表面分析仪器已引入工业生产中,成为一些高技术产业生产过程中质量控制的必要工具,并逐渐成为产品质量评估、故障研究和失效分析的有力手段。

一、工业中常用的表面分析仪器和方法^[1-5]

表面分析是应用激发探针(如电子、离子、光子、电磁场、热等)与表面相互作用产生次级粒子,通过对这些粒子进行分析,获得与表面有关的信息。

表面分析方法和仪器有近百种之多,但目前比较成熟、仪器化程度高的并不多。工业中现代表面分析手段以三大类为主,即扫描俄歇微探针(SAM),X光电子谱(XPS)和二次离子质谱(SIMS),其他的还有反射式高能电子衍射谱(RHEED),离子散射谱(ISS),电子激发脱附质谱(ESDMS)等。

1. 扫描俄歇微探针(SAM)

扫描俄歇微探针是在普通俄歇电子谱(AES)基础上发展起来的。AES示意图如图1所示。电子枪发射出能量 E_p 为几千电子伏的电子束,打到被分析的样品表面,从样品表面发射出不同能量的二次电子。在直角坐标系中,如果横坐标为二次电子能量,纵坐标为二次电子数量,此即为二次电子能谱。二次电子中有一种特征电子叫俄歇电子,俄歇电子来源于

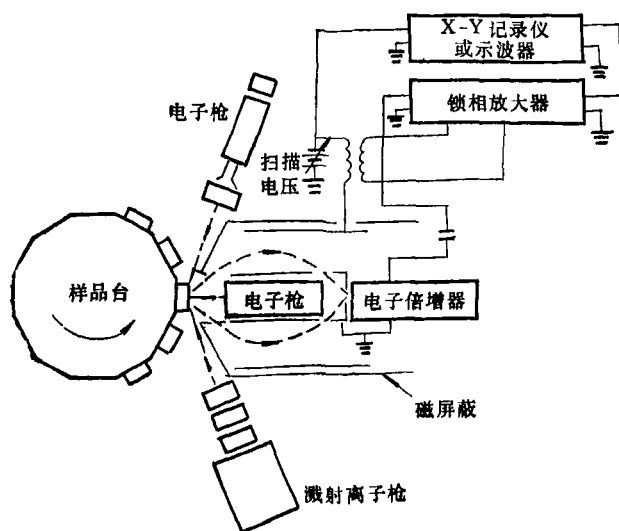


图1 AES示意图

激发原子的退激发。如图2所示,原子内壳层K的电子被能量为 E_p 的一次电子打出,形成一个空穴,有可能 L_I 能级的电子填充此空穴,多余的能量使 L_{III} 能级的电子发射出去,此即为 $KL_I L_{III}$ 能级跃迁,发射出来的电子能量显然只与三个能级的电子结合能有关,与 E_p 无关。通过图1所示的能量分析器,在分析二次电子动能时就可以获得俄歇电子能谱。

由于不同元素的原子同一能级的电子束缚能不同,同一元素原子不同能级的电子束缚能也不相同,因此俄歇电子具有元素特征。根据俄歇电子能谱谱峰位置和形状可以确定某一元素的存在。

SAM的电子枪发射出来的一次电子束斑直径大多在 $0.1\mu\text{m}$ 以下,电子束可以在样品表面做光栅扫描,在扫描过程中同时获取表面上相应的各点的俄歇信号。

SAM的主要特征。

(1) 如上所述,根据俄歇电子特征谱线的能量可对元素作指纹鉴定,检测极限为 0.1% 单原子层。因为俄歇跃迁涉及三个能级的电子,所以SAM不能检测H, He元素。

(2) 诸元素各类俄歇电子能量在 2000eV 以下,相应逸出深度小于 2nm ,因此SAM给

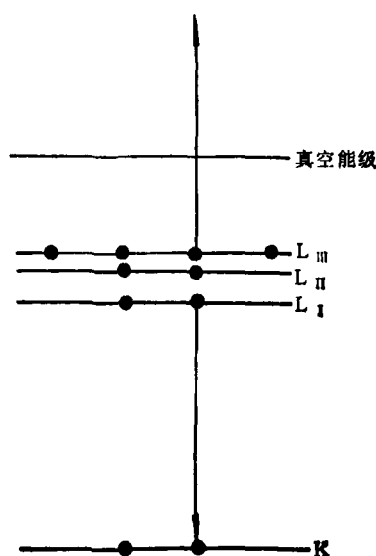


图2 $KL_I L_{III}$ 俄歇跃迁

出的是表面的信息。同时由于一次电子束直径很小(有的可小到 10nm), 这样 SAM 就有较高的深度分辨率和较高的横向分辨率, 即有较高的空间分辨率。

(3) SAM 分析除给出定性结果外, 还可给出定量结果, 为诸表面分析仪器中定量精度最好的一种。

(4) 由于一次电子束可在样品表面扫描, 除了给出点的分析结果外, 还可给出元素沿表面一定区域内一条垂直线或水平线的含量分布(即线分布), 以及该区域内各点处的元素含量分布(即元素俄歇像)。

(5) 在某些特殊情况下, 根据俄歇峰位置、形状以及宽窄变化可以判断元素原子所处的化

学环境。

(6) 大多数 SAM 仪器兼有扫描电子显微镜的功能, 可获得二次电子像 (SED), 用于表面形貌观察。

2. X 射线光电子谱 (XPS)

XPS 的仪器方块图如图 3 所示。在能量为 KeV 的 X 射线作用下, 样品表面发射出光电子, 通过能量分析器可得到光电子的能量分布, 即光电子谱。XPS 从 50 年代起就已逐步成为化学结构分析的有效方法, 并成为表面分析的主要手段之一, 由于早期主要应用于化学方面所以又叫化学分析电子谱 (ESCA)。瑞典的 Kai Siegbahn 因为在光电子谱方面的卓越贡献而荣获 1981 年诺贝尔物理奖。

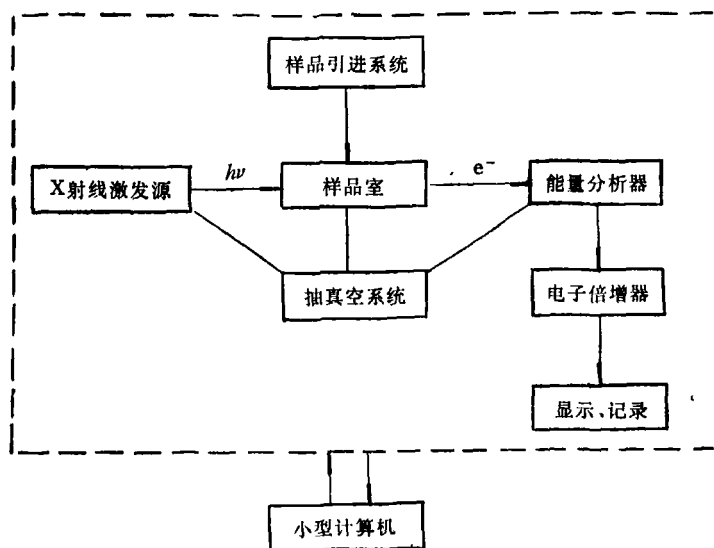


图3 XPS 的基本组成

图 3 为 XPS 仪器的基本组成示意图。若原子某能级电子束缚能为 E_b , 能量分析器的功函数为 ϕ_{sp} , 则

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{sp} \quad (1)$$

目前, 工业中使用的 XPS 的 X 射线源为 AlK_{α} 线 ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) 或 MgK_{α} 线 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$), ϕ_{sp} 是一固定值。这样, 很容易根据(1)式测得元素原子的结合能 E_b 。

XPS 分析的特点:

(1) 在 XPS 中, 光电子能量在 1400eV 以

下, 其平均自由程, 即信息深度与 SAM 相类似为 0—2nm 左右, 具有较高的深度分辨率。

(2) 除 H 以外, 可检测所有元素, 其灵敏度为 0.1% 单原子层。

(3) 可进行元素定量分析。

(4) XPS 最大的优点是可以给出化学信息。原子某一个壳层的电子束缚能 E_b 受到核内电荷和核外电荷分布的影响, 由于原子所处化学环境(如原子价)的不同而引起的电荷分布变化, 可以使 E_b 发生变化, 即光电子谱图上

相应的谱峰位置发生移动, 此即为化学位移。根据化学位移以及伴峰可以判断原子的状态(如是否被氧化以及氧化的程度等)。

(5) 普通的 XPS 的 X 射线照射样品面积大, 所以 XPS 横向分辨率不如 SAM。

3. 二次离子质谱 (SIMS)

SIMS 原理图如图 4 所示。数千电子伏的一次离子轰击到样品表面上产生的次级效应极为复杂, 在溅射产物中除中性粒子(原子、分子、原子团)外, 还有正离子和负离子(统称为二次离子), 通过质量分析器并对正离子按质量荷比(质荷比)分开, 可以得到二次离子数目按质荷比的分布, 此即为二次离子质谱, 相应的可得到负二次离子质谱。如果离子带有单位电荷, 质荷比也等于质量数。即二次离子质谱图可给出相应于不同质量的原子、分子及原子团的信号强度。

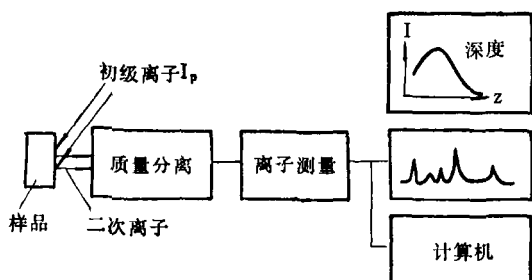


图 4 SIMS 原理图

SIMS 仪器从工作模式来看分两类: 一种是一次离子束直径很小(微米以下)、束流密度较大(可达 $5\text{mA}/\text{cm}^2$)、束能高(几 KeV 到 20 KeV), 表面剥离速度快 ($1-10^2$ 单层/s), 表面可以很快地被剥离掉。这种二次离子质谱为动态二次离子质谱, 如通常使用的离子探针即属于此种; 另一种就是 1970 年 A. Bennighoven 提出的超高真空条件下一次离子束斑直径大、束流密度小、束能低, 表面溅射速率低, 剥离一个单层的时间为一至几个小时, 可以认为在完成一次分析过程中原始表面未遭破坏, 也就是一次离子引起的表面组分和结构变化对所采集的信息的影响可忽略不计, 这称为低损伤二

物理

次离子质谱, 即静态二次离子质谱。

在检测确定的表面时, 大都采用静态 SIMS; 在做组分深度分布分析时, 常应用离子探针即动态 SIMS。

SIMS 的特点:

(1) 具有质谱技术特点, 可检测从 H 到 U 的所有元素、同位素和化合物。

(2) SIMS 是以观测一次离子轰击表面元素产生的二次离子为基础, 不仅可以提供关于表面元素组分的信息, 也可以提供化学结构信息。

(3) 灵敏度高, 最小可检浓度为 ppm—ppb 量级。

(4) 只在一定条件下, 可进行定量和半定量分析。

(5) 对于静态 SIMS 信息深度为一个单层, 检测极限为 10^{-6} 单层。

二、有关的一些技术问题^[3,6-10]

表面分析技术是一项新的综合性强的技术, 下面将有关的技术和应考虑的一些问题做些说明。

1. 表面分析与超高真空技术

超高真空是指气体压力低于 10^{-6} Pa 的气氛。表面分析仪器的分析器和待分析样品均装在真空室内, 在压力低于 10^{-7} Pa (一般为 10^{-8} Pa) 的条件下工作。表面分析仪器的发展和应用与超高真空技术的进步、成熟是分不开的。这里所说的超高真空技术, 包括正确运转维护超高真空系统的技术。

在真空室内单位时间碰撞于单位表面的气体分子数 n 可表示为

$$n = 3.5 \times 10^{24} \frac{P}{(MT)^{3/2}} [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}], \quad (2)$$

其中 M 为气体分子量, P 为气体压力, 以 Pa 为单位, T 为绝对温度。

对于空气分子平均分子量 $M = 28$, 若 $T = 300\text{K}$, 覆盖一个单层的气体分子数为 $3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, 粘附系数为 α , 则覆盖一个单层的时

间

$$\tau = 10^{-7}(\alpha P)^{-1} \text{ (s)}. \quad (3)$$

α 通常接近于 1, 这样若在一定时间, 例如 1 小时内, 保持表面清洁, 不为真空中残余气体所覆盖, 至少要求有 10^{-8} Pa 量级的真空条件。

在对表面进行动态和短时间分析时, 压力可高些, 如做剖面分析和离子探针分析时, P 为 10^{-6} — 10^{-7} Pa 亦可。上面讲的真空室压力是指剩余气体压力, 不包括因工作需要充入的气体压力。如离子枪为产生 Ar^+ 束, 离子枪的电离室充入 Ar 气体后, 可使真空室压力升高到 10^{-4} Pa。

总之, 没有良好的超高真空环境, 表面分析得不出好的结果。

2. 清洁表面的获得

任何一个表面在大气中不可避免地会被环境所污染, 如被氧化、碳化, 甚至有氟和硫化物出现在表面。有时污染层可能很深, 也就是说, 在工业生产中, 送来进行分析的样品大多数已失去了原始表面。例如, 含有少量的 Sn 的 Fe 样品, 在真空室中低温断裂后直接分析断口未见有碳和氧, 而在大气中断裂, 分析断裂表面时就有碳和氧。在工业中进行表面分析时为获得和保持清洁表面通常采用下面一些方法。

(1) 断面分析, 采用在表面分析仪器的高真空室内实现低温冷断的方法。许多表面分析仪器中具有此类冷断装置。

(2) 外延生长(如分子束外延)和各类薄膜沉积过程, 化学反应需要动态控制的, 最好是将表面分析仪器与相应的生产装置相连接, 进行实时的在线分析(原位分析)。

(3) 去除表面污染可用加热、氧化、还原等方法, 有的表面分析仪器样品台具备样品加热装置, 真空室有充气管路和针阀, 可实现上述处理。

(4) 被分析样品出气量大、挥发污染物多时, 需在预处理真空室内进行预处理, 然后进入分析室。

3. 表面分析与离子溅射技术

在 XPS, SAM 仪器中均装有溅射用离子

枪, 可方便地对被分析的表面进行离子溅射。当轰击到表面上的离子能量大于某一数值后, 表面上的物质可能以中性原子、分子或离子等粒子的形式被打出, 此即溅射。每个人射离子溅射出来的粒子数称为溅射系数 S 。

溅射系数 S 的大小与入射的离子种类、能量和入射角有关, 也与受轰击表面的组成、表面结构等有关。

溅射系数 S 的大小表明表面被剥离的速度大小。如入射离子束流密度为 J , 单位时间离开单位面积的粒子数为 dN/dt , 则

$$\frac{dN}{dt} = \frac{JS}{e}, \quad (4)$$

其中 e 为电子电荷。

若表面一个单层的密度为 n_0 , 由(4)式可得出剥掉一个单层的时间 τ 为

$$\tau = \frac{n_0}{(dN/dt)} = \frac{n_0 e}{JS}. \quad (5)$$

若单层厚度为 δ , 则表面被剥离的深度变化率, 即溅射速率为

$$v = \delta/\tau = (\delta e n_0)/(JS). \quad (6)$$

提出将离子溅射技术引入表面分析技术中并加以应用, 应归功于 G. K. Wehner。如在 SAM 和 XPS 分析中, 通过离子溅射, 将表面以一定速度剥离, 并不断地收集不同深度处的信号, 就可以得出组分随深度的变化曲线, 即实现了所谓的剖面分析。剖面分析曲线的横坐标以时间为单位, 在溅射速率恒定不变时, 溅射的深度正比于溅射时间。通过改变入射离子能量和束流密度可改变 v 。一般做溅射剥离时, 入射离子束能量为 1—5 KeV。

应用离子溅射可以去除表面污染层, 实现表面清洁处理, 为此目的工作时, 离子束流密度与能量均选得到较小。

无论是进行剖面分析还是对表面做清洁处理, 为使溅射均匀, 将离子束在表面做一定范围内的光栅扫描, 可得到理想的结果。

SIMS 一次束可兼做以上工作。

4. 关于无损检测问题

在分析过程和分析结束后, 特定的表面情

工科物理教师可以到交叉学科领域开展科学研究

曹天守

(华东冶金学院, 马鞍山 243002)

当前的工科物理课程缺乏与工程结合的特色, 亟待改革。工科物理教师可以到交叉学科领域开展科学研究, 既可优化教师本身的知识结构, 提高物理课的教学质量, 又能直接为经济建设作贡献。作者通过 10 年的科研实践证明, 达到上述目的是可能的。

一、形势逼人

工科物理教学面临又一次危机已不是危言耸听的推测, 而是活生生的现实: 学时一再减少; 与物理有关的不少专业招收研究生时不考物理学; 选修课开出率每况愈下; 学生对物理课程兴趣淡漠; 部分教师和干部也认为开设物理课作用不大; 物理教师实际收入低下, 其子女考大学时普遍不愿报考物理专业……。

“文革”期间那次危机的原因是急功近利, 全盘否定基础学科的重要性。而这一次, 除了急功近利思潮回升外, 另一个原因是工科物理本身缺乏与工程的结合, 是理科模式。

现代科技的特点之一是多学科的交叉组

况和功能没有变化或不受影响的分析被认为是无损检测。由于表面分析以检测激发探针与表面作用产生的粒子为基础, 探针与表面作用是少不了的, 它会对表面产生一定的影响, 因此表面分析不是绝对的无损检测。

XPS 使用 X 射线作为探针, 因为光子作用截面较电子与离子小, 所以在上述表面分析仪器中, XPS 表面损伤效应小。

在 SAM 分析中, 电子对表面的损伤效应主要表现为表面的脱附、吸附、氧化物分解等。

SIMS 所检测的粒子是离开表面的表面物质产生的离子, 同时表面还有中性粒子溅出, 与 SAM 和 XPS 相比, SIMS 对表面的损伤最大。

在分析不良导体时, 存在两个问题: 其一是散热不好, 其二是表面电荷积累, 可能使样品

合, 未来的工程师应首先具备对这种形势的适应能力和知识更新能力。然而, 我国的物理教学一直缺乏能力培养的特色, 缺乏新技术应用的特色, 教材内容的陈旧性和封闭性导致学生高分低能, 使后续课程教学感到不得力。因此, 冲破框框, 走出课本, 深入社会, 了解科学技术的现状成了很多物理教师共同的愿望。

二、我们的科研实践

1982 年夏天, 我们教研室成立科研小组, 开展社会调查, 到工厂参加义务劳动, 在实践中选题。本着扬长避短的原则, 我们选择了颗粒动力学这个不算时髦的课题, 并获得院自选题的“点火费”。在文献检索的基础上, 决定主攻

表面与样品台之间形成较大的电势差。这些均可能带来不良后果, 在分析中应注意消除电荷积累, 加强散热措施。

参 考 文 献

- [1] C. R. Brundle, in *Industrial Applications of Surface Analysis*, Eds. by L. A. Caper and C. J. Powell, American Chemical Society, (1982), 13.
- [2] A. Benninghoven, *Appl. Phys.*, 4-1(1973), 3.
- [3] A. Benninghoven, *Surface Science*, 53(1975), 596.
- [4] 陆家和、陈长彦等编, 表面分析技术, 电子工业出版社, (1987), 174, 213.
- [5] 谢希德, 自然杂志(增刊), (1981), 28.
- [6] G. Ertl et al., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Weinheim, Verlag Chemie, (1974), 1, 7.
- [7] 许振嘉、陈维德, 真空科学与技术, 5-5(1985), 45.
- [8] 范垂祯、余镇江, 真空科学与技术, 5-4(1985), 22.
- [9] 范垂祯、陈丹, 真空科学与技术, 10-1(1990), 22.
- [10] 范垂祯、陈丹, 真空科学与技术, 7-4(1987), 226.