

工业中的现代表面分析技术 (II)

表面分析技术在工业生产中的应用

杨得全 范垂祯

(中国空间技术研究院兰州物理研究所, 兰州 730000)

近 20 年来表面分析技术已经渗透到了各个工业部门, 由于现代表面分析技术在解决当前工业生产中的实际问题和关键工艺的质量控制中发挥了巨大的作用, 所以引起了工业各部门工程技术人员的普遍重视和关注。本文主要讨论了几种主要的现代表面分析技术在电子、冶金、材料、机械和化学等工业生产中的应用领域及其典型的应用实例。

Abstract

Modern surface analysis technology has been applied in every industrial field within the last two decades, playing an important role in the resolving of practical problems and quality control. Typical examples are given of applications in the microelectronic, metallurgical, material, machine-building and chemical industries. The role of surface analysis in the national economy is also elucidated.

最近十多年来, 随着表面分析仪器商品化程度的提高和表面分析方法的逐步完善, 表面分析已由最初的实验室基础研究转向工业应用研究, 工业发达国家的许多工业部门均配置了各种表面分析设备, 用于工业中实际问题的解决, 工艺质量的控制, 发挥了巨大的作用。

一、在电子工业中的应用^[1-8]

电子工业是当前各国国民经济发展的一个重要部门, 近 20 年来, 半导体微电子工业有了飞速的发展, 很多人认为, 这与表面分析技术的广泛应用是分不开的。现代表面分析技术在微电子工业中的应用主要反应在以下诸方面。

1. 表面污染的检测

一个完整的电子器件制备过程包括许多工艺, 如材料生长, 薄膜沉积, 芯片表面清洗、图像刻蚀等。高性能的电子器件, 特别是高可靠性, 大规模集成电路器件, 对工艺中的污染是要严

格控制的, 如基底表面污染严重会影响薄膜的附着力, 界面态的性质等, 可导致器件失效, 电特性退化等。对于一般的污染, AES, XPS 能够很方便的检测出表面或界面的污染元素。在电子材料生产中要严格控制痕量元素的污染。SIMS 则可以很高的灵敏度 (ppm—ppb) 检测到可能污染的元素。在许多半导体材料中, C, O, S, Cl 等非金属轻元素的存在是十分有害的, 但一般化学分析方法难以检测; 火花源质谱法也由于环境本底干扰很难给出定量结果。目前, 人们正在完善 SIMS 定量分析方法, 逐步用于 Si, GaAs, GaP, HgTeCd 半导体材料中杂质元素的定量分析^[9]。

2. 外延生长和掺杂

现代半导体器件中常常需要在基片表面上外延生长一层或多层单晶薄膜, 其中最主要的两种方法是分子束外延 (MBE) 和有机金属汽相化学沉积 (MOCVD) 技术。单晶层的结晶情况及晶体方向可用 RHEED 来检查, 化合物

的组分比可用 AES 确定。因此,大部分 MBE 设备上配有 AES 和 RHEED 等表面分析手段,以便随时检测外延层的生长情况。有些电子器件中,在基片表面往往外延多层单晶薄膜,如 GaAs 低噪声器件和功率器件中,先在 GaAs 基片上外延生长三—四层 GaAs 薄膜,厚度在 100nm—3 μ m 之间,在不同层中有不同浓度掺杂。在这种情况下,掺杂元素的浓度及其分布更为人们所关心,如图 1 所示是一种 GaAs 大功率芯片中所用的基片上 MBE 外延三层不同掺杂浓度的 SIMS 深度剖面分析结果。最外层硅浓度为 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$,次外层为 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,第三层(与半绝缘 GaAs 相接触)为 $2-4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 。图 1(a) 的结果说明,每一层上存在大量的污染,分析认为是快门动作有漏气问题,图 1(b) 是改进工艺(解决快门漏气问题)后的 SIMS 分析结果。

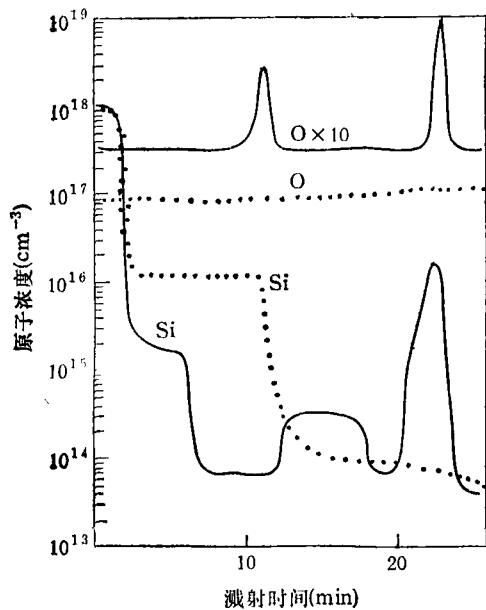


图 1 分子束外延 GaAs 掺 Si 的 SIMS 深度剖面分析
实线为工艺改进前的结果;虚线为工艺改进后的结果

注入掺杂是广泛用于半导体器件制备的重要工艺之一。离子注入过程往往由于工艺问题,不能满足器件要求。例如,一次在 GaAs 中注入过程中,注入效果不理想, SIMS 分析表明,注入源气体中含有 CO 污染气体(质量数

与 ^{28}Si 相等)是导致注入效果差的主要原因。同时 SIMS 可用于注入元素在不同退火条件下近表层的深度分布情况,帮助找到最佳退火工艺和条件。SIMS 在该领域在研究中,表现出了其他分析方法无法相比拟的优点。主要表现在 SIMS 对掺杂元素分布及污染元素的分析有十分高的探测灵敏度和动态范围($10^{13}-10^{22}$ 原子/ cm^3)。特别是目前发展的一些高性能 SIMS 仪器(含商品化仪器),由于采用了高性能的一次离子枪、质量分析器和电子闸门等特殊技术,使掺杂元素深度分布的分析结果更接近真实情况。令人不幸的一点是, SIMS 在定量分析方面有较大的困难。但是,近年来发展的溅射中性离子质谱(SNMS)在很大程度上弥补了 SIMS 在定量分析方面的不足。在电子材料及微电子工业中受到了广泛的重视。

3. 电子工业中薄膜工艺

薄膜工艺是微电子技术的一个重要组成部分,几乎每种器件都离不开薄膜的制备。薄膜的种类有绝缘膜和金属导电膜。对绝缘膜来说,要求有较高的牢固度和良好的绝缘性能,其中薄膜界面组成与结构是影响薄膜附着力的主要因素。AES, XPS 和 SIMA 分析表明,界面上杂质的存在常常会导致薄膜附着力减小,同样薄膜制备工艺中引入的杂质亦会导致薄膜的粘附特性变差,杂质对绝缘性能来说更为有害,特别是金属杂质的存在,是引起器件电击穿,电特性退化的主要原因。金属或合金薄膜在半导体器件中用做导电引线。对它的要求是良好的接触性能和较小的接触电阻。早期在硅片上沉积的 Au 引线用 AES 观察到一个十分有趣的硅低温迁移现象。在清洁的硅片上蒸镀几百纳米厚的 Au 薄膜,将其置于氧气氛(或空气)中加热至 150°C , Au 膜颜色有轻度变化,用 AES 分析说明, Au 膜表面形成 SiO_2 膜;原来的 Au 膜变为 Au-Si 亚稳态合金,形成的 Au-Si 界面混合层与温度、时间、氧分压等加热条件有关。在同样的条件下加厚 Au 膜的厚度, Au 膜表面没有 SiO_2 形成。这个简单的实验结果说明,在一定条件下氧原子能够通过 Au

膜将 Si “抽”上来。显然, Au 表面 SiO_2 的形成及其 Au-Si 合金层的形成对引线的焊接及减小接触电阻都是不利的。从另一角度来讲, 过厚的 Au 膜又会造成贵金属的浪费。通过对不同环境温度作用下 Si 的穿透作用过程进行 AES 分析, 可得到 Au 膜的最佳厚度。管壳上金属薄膜的厚度也很有讲究, 如一种 GaAs 微波功率管壳, 主体材料采用无氧铜, 先在其上镀一层 Ni 膜, 再镀一层 Au 膜。如无 Ni 膜, 发现在焊接温度下 Au 膜表面存在氧化铜, Au 膜变为 Au-Cu 化合物合金, 加 Ni 的作用在于阻挡 Cu 的扩散, 然而过厚的 Ni 膜对管壳的导热性能不利, Au 过厚会消耗大量的贵金属, 适合厚度的 Ni 膜和 Au 膜能够达到良好的导热性和节约贵金属的作用。这些最佳工艺参数可借助 AES 深度剖析得到。

4. 失效分析和可靠性评价^[5,6]

表面分析技术被认为是半导体器件失效物理分析和可靠性评价中最得力的手段之一。有人曾对高速运算放大器芯片漏电流增大、击穿电压下降的失效现象用 SIMS 分析, 发现 Na, K 等碱金属离子在差分电路三极管区域的氮化硅绝缘层中出现大量富集, 所以形成漏电流增加和击穿电压下降的电特性退化现象。分析认为, 这个现象主要是由于薄膜制备过程中, Na, K 等金属元素污染造成电迁移发生, 一定时间后就在三极管区形成这些金属元素的富集。引线接触失效常常发生于电子元件中。表面分析发现, 发生这种失效的原因有: Au 膜中杂质在表面偏析或污染, 导致薄膜接触的附着力下降; 表面氧化物的形成, 如俄歇电子谱分析指出, 在镀金弹簧点表面氧化锌是使接触电阻增大的直接原因。图 2 是 Al-Si 合金接触点的组分 AES 深度表面谱图, 其中 (a) 的电阻小, (b) 的电阻大。从深度谱图容易看出, 不良接触区 Al-Si 界面上至少有部分氧化层存在, 它的存在是接触电阻增大的主要原因。分析认为氧的污染来源于 Si 表面。AES 在分析 AuTi 与 Si 接触性能退化时发现, AuTi 表面存在严重的 Ti 偏析。

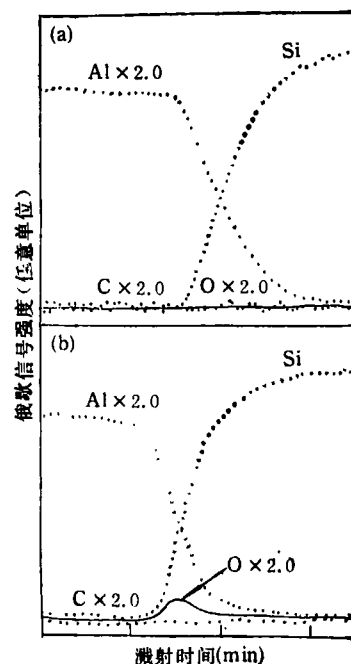


图 2 铝-硅结触点的俄歇深度剖面谱图
(a) 结触电阻小; (b) 结触电阻大

二、在冶金和材料工业中的应用^[7-10]

表面分析技术从一开始就与材料工业密切相关。从最初观察表面形貌与结构的电子显微镜, 发展到现在应用各种表面分析方法进行材料与工艺质量的控制分析。从更深的层次上了解材料性质及其工艺条件与表面成分、结构之间的关系。

1. 在冶金工业中的应用

冶金工业中, 表面分析技术从矿石成分分析到金属材料冶炼、性能评价等都取得了很大的成功。应用最为广泛的一个领域就是金属材料脆化和断裂。表面分析的大量数据结果说明, 晶界的化学成分是影响材料力学(如高、低温韧性, 疲劳等)、化学和电学等性能的重要因素。近十多年来, 人们用表面分析技术对晶粒界面组分和表面偏析的现象进行了广泛的研究。研究晶界和晶粒表面偏析现象主要借助于 SAM 分析和真空系统的断裂技术。实验结果证实有杂质偏析到晶界边界, 这种偏析导致了

表 1 导致钢脆性的各种元素效应^[9]

脆性元素	H, N, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Bi
与脆性一起偏析的元素	Mn, Ni
助偏析元素	Cr
阻止偏析元素	Ti, Mo
增强晶界结合而出现的元素	C

许多材料的低强度断裂。表面分析还表明,引起钢脆断的元素偏析只发生在近晶粒边界的几个单原子层内,此时晶界表面的元素富集浓度比体内高达 $2-10^3$ 倍,但其覆盖度一般小于一个单原子层。SAM 分析证实,钢的晶界偏析并引起低强度晶界破坏的元素见表 1 所示^[9]。工业生产中,由于低强度晶界破坏的例子很多,如 Hinkley Point 电站汽轮机转子在常规超速试车中转子损坏的情况。通过 SAM 分析转子碎片后发现,转子事故的起因是杂质 P 在晶界的偏析导致了合金钢的回火脆性。

马氏体时效钢是一种低碳高镍化的超高强度钢,其中 18Ni 马氏体时效钢具有高强度、高韧性、热处理简单、尺寸稳定等等优良性能,它主要用于宇航、火箭、飞机零件等方面。近十年来人们对这种钢应用表面分析技术进行了广泛的研究。SAM 和 XPS 对断口表面分析认为,偏析 Ti(C,N) 及 TiS 都是有害物质, Ti(C,N) 几乎是微裂纹的唯一起源,因为 Ti(C,N) 本身是脆性颗粒,可采用提高钢纯度的办法,特别是降低 Ti(C,N) 夹杂质的含量,来增加钢的韧性。SAM 在分析钢中夹杂物时,不仅能给出夹杂物的成分,而且能方便地给出夹杂元素的线、面及深度分布。

2. 在粘接、摩擦和磨损中的应用

能源是世界各国都关心的问题,而世界上近三分之一的现有能源消耗在磨损和摩擦之中,并且由此造成的磨损零件的损失价值每年约数亿美元,因此对于摩擦机理的研究和减少磨损的技术一直是世界各国普遍关心的问题。在摩擦现象中,除了关心表面的几何形状、粗糙度等宏观特性外,表面状态也是一个关键问题。近十多年来,由于表面分析技术的应用,使人们对摩擦、磨损、粘附等现象有了更深入的认识。

材料之间的粘接是实际工程中普遍关心的基本问题。表面分析证明,材料之间粘接时,污染物的存在会强烈影响粘接特性,有时尽管这种污染很少(不到单原子层);其次,材料之间的粘接性能与界面上原子的化学结合状态和原子间的扩散情况存在密切关系,因此粘接现象的研究与分析实质上是一个表面与界面分析问题。AES, XPS, SIMS 以及 RBS 等方法已广泛地用于材料粘接问题的研究,包括材料焊缝失效的分析。锡铅焊料是电子、通讯、航空航天工业广泛使用的焊料,随着热浸焊、波峰焊等自动焊接技术的普及,对焊料性能的要求愈来愈高。目前我国锡铅焊料存在的主要问题是抗氧化能力差,在热浸及波峰焊时,熔融状态的焊料在空气中会产生大量氧化渣。研究表明,氧化渣的成分主要是 SnO, Sn₂O 及锰的含氧酸盐,而且严重影响焊接质量。据统计,全国仅电子工业每年因此浪费约 350t 锡,直接经济损失达 7000 余万元。近年来研制的一种新型抗氧化焊料,其基本成分仍然是锡铅合金,所不同的是添加了微量 Ga 元素。这种焊料在熔融状态下可连续数十小时保持银白色而不氧化,而一般的国产及进口焊料在同样条件下,几分钟即产生氧化。为什么加入微量 Ga 元素会使焊料抗氧化性能大大增强? AES 分析结果表明,普通焊料表面因 Sn 富集,易于形成不断增厚的氧化层,因而抗氧化性能差;微量 Ga 元素在抗氧化焊料表面吸附倾向远大于 Sn,并在表面形成不到 10nm 的保护层,其中 Ga 在表面的含量为体浓度的 10^8 倍,高价 Ga 离子使液态焊料表面离子排列的空位增加,并使膜的比导电降低,是焊料具有抗氧化性的主要原因。

用 AES 和 XPS 对锡青铜擦涂 MoS₂ 后的摩擦表面进行分析,结果说明摩擦中的化学

反应有利于 MoS_2 对金属的粘附和润滑,其反应产物如 Cu_2S , FeS 等与 MoS_2 一起阻止了金属间的直接结合,有利于减小摩擦。近年来,氮离子注入轴承钢用于提高轴承的耐磨性和减小摩擦系数,其寿命可提高 5—10 倍,这种技术广泛用于各类机械工业轴承和空间飞行器长寿命轴承。对偶摩擦实验结果表明,初始摩擦系数很小,起初认为是注入层的作用,但用 SAM 分析发现,注入后的样品表面有一很厚的石墨态碳层,碳层的厚度与注入剂量有关,它来源于注入室碳氢化合物的分解;XPS 分析指出,注入层中形成的是 Fe-N 化合物,含量与注入剂量有关,当注入剂量约为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 时注入出现饱和,再增加注入剂量会在注入层中产生过剩的 N 原子。表面分析说明 Fe-N 化合物的形成是减小摩擦系数的主要因素之一。

3. 在氧化和腐蚀中的应用

金属的腐蚀现象同样受到世界各国工业部门的普遍关注。据 70 年代末的估计,全世界每年耗资于修补、替换因腐蚀而损失的材料费就达 70 亿美元,单是美苏两国每年因腐蚀生锈而报废的钢铁材料就达几百万吨。金属的防腐蚀问题,实际上就是研究金属表面氧化层的问题及表面偏析的问题。工业应用中不锈钢是一种良好的材料。AES, XPS 分析结果指出,在不锈钢表面形成了一层稳定的 MnCr_2O_4 尖晶石型的保护层,防止了材料的继续氧化,这是不锈钢抗氧化的主要原因。在材料表面的腐蚀作用中, S, Cl, F 等非金属元素的影响也很重要, AES, XPS 等表面分析方法对这些元素的探测有较高的灵敏度。

三、在薄膜及材料表面改性中的应用

镀膜技术和材料表面改性是当前工业各部门广泛采用的新技术。镀膜和改性的目的在于将低质材料进行表面处理,替代优质材料,达到节省贵重材料和节约能源的目的。目前材料表面改性的主要方法有离子束注入,混合,表面渗碳、氮,激光、电子束、离子束表面硬化处理等。

它们的共同之处在于使表面形成了一层性能、组成和结构完全不同于体材料材料。应用现代表面分析技术可以从微观上了解改性层的化学组分、结构与宏观力学、热学等性能的关系,指导工艺参数的优化选择。

表面分析方法是薄膜工艺质量控制和分析的主要手段。一种广泛用于工业生产中的 TiN 薄膜,具有高硬度、耐磨损、导热性好和良好的光学性能。实际工业应用中关心的主要问题是薄膜的性能(力学、光学等)与其组分、结构和工艺参数之间的相互关系问题,其中薄膜与基底之间的附着力是人们普遍关注的重要问题之一。SAM 和 SIMS 分析认为,界面上氧的含量对不同的基底有不同的影响^[11,12]。不锈钢上沉积的 TiN 膜,薄膜附着力随界面氧含量的增加而减小,界面上的氧主要以氧化铁形式存在,这是导致薄膜附着力下降的主要因素之一。但对于玻璃上沉积的 TiN 膜,界面氧含量的高低几乎对薄膜附着力没有影响;XPS 和 AES 分析发现, TiN 薄膜中氧含量高低强烈影响薄膜的颜色,氧在 TiN 中以氧化钛的形式存在,在一定的反应气体浓度比下 TiN 反应会出现饱和。

四、其它工业领域中的应用^[8]

表面分析技术在其他工业部门同样得到了广泛的应用。其中化学工业就是一个重要的领域。据估计,目前全世界的化学工业中有 80% 的合成物是用催化剂制成的,其中最著名的当然是合成氨与合成橡胶,此外还有通过金属催化剂将 CO 和 H_2 合成甲烷。对于合成氨的催化反应过程过去曾做过大量的研究,但对其基本过程尚不十分肯定。使用表面分析方法,特别是多种表面分析方法的联合使用,使人们对该过程有了更深刻和全面的了解。

核工业中许多技术领域也离不开表面分析技术。如用 SIMS 检验核废料。在寻找一个有效的可控热核反应的装置方面,超高真空对等离子体高温的保持是至关重要的,这取决于

粒子与器壁的相互作用,如表面离子溅射,脱附,氧和碳的化合与分解等,可用 AES, XPS, SIMS 等表面分析方法进行检测分析。

综观表面分析技术的发展与应用可以看出,现代表面分析技术不仅仅应用于上述电子工业,材料与冶金工业,化学工业等领域,而且还渗透到能源、石油、地质、环境保护以及航空航天工业;生物甚至食品工业中也有它的足迹,因为罐头食品容器的内表面状态决定了食品的贮存时限。同时,工业技术的发展也对表面分析技术和方法提出了新的问题和更高的要求,这无疑推动了表面分析技术的不断发展。

[1] M. P. Seah, *Surface Science*, **80** (1979), 80.
[2] D. F. Stein, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975), 268.

[3] 陆家和、陈长彦等编,表面分析,电子工业出版社,(1987).
[4] R. G. Wilson et al., *Secondary Ion Mass Spectrometry, A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*, John Wiley & Sons, (1989).
[5] A. Van de Wijk and H. W. Werner *Surf. Interf. Anal.*, **16** (1990), 253.
[6] 塩见弘、九保阳一、高桥洽太郎著(日),陈祝同译,失效分析及其应用,机械工业出版社,(1988).
[7] 张训生、许亚伯,材料科学与工程, No. 4 (1988), 1.
[8] L. A. Casper, C. J. Powell, *Industrial Applications of Surface Analysis*, American Chemical Society, (1981).
[9] C. J. McMahon, L. J. Marchut, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 450.
[10] F. Degreve et al., *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 4181.
[11] 余镇江、杨得全等,真空, No. 6(1988), 36.
[12] 杨得全、张韶红、范垂祯,薄膜科学与技术, **3-3**(1990), 42.

1992年第10期《物理》内容预告

知识和进展

任意子——一个违反常识的新理论(沈顺清);
铁电液晶——一种新型的显示与非线性光学材料(徐寿颐);
重力加速度绝对测定的新进展(李德禧);
重力加速度的新探索(钟鸣乾);
超声顺磁共振的原理和应用(刘方新)。

物理学和经济建设

(上接第566页)

学内容,叙述上条理分明,深入浅出,引人入胜,发人深思,很值得一读。

应该指出,二书之所以具有上述的特点,是由于作者广泛搜集物理学史的资料,特别重视搜集实验物理学史的第一手资料,并对所掌握的资料进行了深入钻研的结果。从80年代初开始,作者在教学之余,对物理学史发生了浓厚兴趣,并且有一个愿望,要把物理学史引进物理教学,以丰富教学内容,提高教学质量。于是在零的基础上,寻找线索,广事搜罗,不到十年,从图书馆和书店,从各个方面,也有直接从海外,收集到大批的文献资料以及照片和图片等,其中有很多可贵的第一手资料。这两本书正是在充分占有资料的基础上写的。但充分占有资料还

新一代磁体的开发(罗阳);
超声多普勒效应与人体血流彩色显象(陈龙);
冷等离子体表面改性设备的研制(胡建芳等)。

实验技术

穆斯堡尔成象技术(夏元复);
背散射和沟道分析在超导薄膜中的应用(袁洛)。

物理学史和物理学家

著名物理学家陆学善(唐廷友);
超导国家重点实验室介绍(姚玉书)。

不能保证把书写好。写得如此具有特色,写成具有创新的著作,占有资料只是第一步,只是打下一个基础;而更重要的则是对所得资料——加以鉴定,进行分析,用史的观点把资料串连起来,成为一个互有连系的系统。这是一个深入的钻研过程。这就是历史的研究。这两本书正是深入进行实验物理学史研究的科学成果。由此也表明,在开展物理学史的研究中,重视实验物理学史的研究,是有着深远意义的。

这两本书作为科学研究的成果,在我国是实验物理学研究的一个良好开端。更希望在实验物理学史这块园地上,有更多的人来耕耘,来播种,来培植,使幼苗不断茁壮成长,开出绚烂的花,结成丰硕的果。