

文章编号: 1001-3849(2005)03-0043-04

表面过程的直接观测

刘仁志

(武汉风帆表面工程有限公司, 湖北 武汉 430015)

摘要: 介绍了表面技术研究和运用中的表面过程的直接观测技术。表面过程能被直接观测,主要是微电子技术和电子计算机技术发展的结果。表面过程的直接动态观测包括结晶过程、晶粒成长、取向、表面吸附、解吸、表面接触、摩擦、磨损、电沉积过程及离子迁移过程等。

关键词: 表面过程; 扫描显微镜; 直接观测

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** B

Direct Observation of Surface Process

LIU Ren-zhi

(Wuhan Fengfan Surface Engineering Co., Ltd., Wuhan 430015, China)

Abstract Direct observation techniques for surface process in the research and application of surface technology are introduced. That surface process can be directly observed is mainly due to the development of microelectronics and electronic computer techniques. Direct dynamic observation of surface process includes processes of crystallization, crystal growth, crystal orientation, surface adsorption, surface desorption, surface contact, friction, wear, electrodeposition, ion migration and so on.

Keywords surface process; scanning microscope; direct observation

引言

在表面技术的研究和开发工作中,一直都要用到各种测试和观测技术,以获取有用的信息来确定或改进所研究的产品或工艺。在以往的表面技术开发中所用到的观测手段,除了某些静态样本比如热处理材料的金相可以借助显微技术直接观测外,所有的动态表面过程都无法直接观测到。只能借助间接的测量来描述。比如电极过程的动态,特别是双电层内的过程,多少年来都是借助测量电极电位变化的曲线来间接获得信息的。尽管这些间接的方法随着技术特别是电子技术的进步不断得到改进,对表面技术的开发有着重要的指导价值,但是直接观测

始终是人类认识事物的最有效方法,所有间接观测技术的出现都是在无法直接观测时才得以发展的,并且所有间接的方法都是以能模拟或反映直接观测结果为目的的。因此,只要有可能,科研人员都会开发直接观测技术,来捕捉更多的信息以便完善现有的技术。

现在,在微电子技术和电子计算机技术飞速发展的新世纪,各种直接观测技术应运而生,特别是对微观过程的观测已经在许多领域进入实用阶段,这些成功的例子促使表面技术人员开始运用各种最新的直接观测技术来研究表面过程,并且取得了值得关注的进步。本文拟根据文献[1]就这方面的情况加以介绍,一孔之见,难免挂一漏万,仅供参考。

收稿日期: 2004-04-28

作者简介: 刘仁志(1947-),男,湖北武汉人,武汉风帆表面工程有限公司高级工程师。

1 表面过程的直接观测技术

1.1 直接观测所用到的技术和设备^[1]

现在对表面进行观测所用到的技术涉及微电子技术、显微技术、电脑及解析软件、微传感技术等。所用到的设备有各种扫描型显微镜,比较典型的有以下几种:

探针式扫描显微镜 [Scanning Probe Microscope],简称 SPM

隧道式扫描显微镜 [Scanning Tunneling Microscope],简称 STM

原子间力显微镜 [Atomic Force Microscope],简称 AFM

场式扫描型光学显微镜 [Scanning Near-field Optical Microscope],简称 SNOM

激光扫描显微镜 [Scanning Laser Microscope],简称 SLM

电化学扫描显微镜 [Scanning Electro Chemistry Microscope],简称 SECM 等等。

事实上在 20 世纪中期,电子显微镜已经用于科研和开发,但那时都是对静止的样本进行观测,而现在的一个显著进步就是可以对动态的样本进行观测,更重要的是这种新的显微技术不仅仅只是用于科学研究,并且已经用于一些微观过程的生产或加工控制,这种动向在进入纳米时代会进一步增强。

下面以电化学显微镜装置为例介绍这类设备的工作原理,图 1 是用于电极过程直接观测的电化学显微测试的原理图。

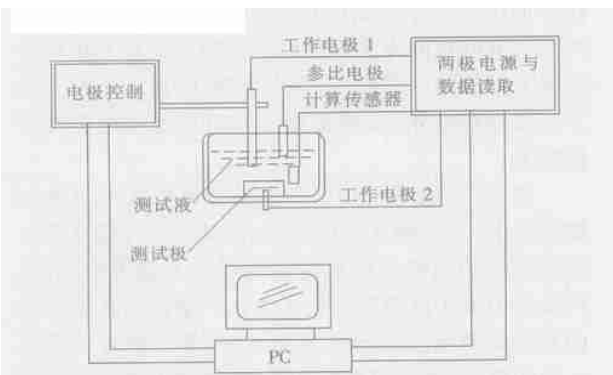


图 1 电化学显微测试装置

它是通过在被测电极上方的任意高并设置的探针在二维方向上扫描来获取信息,以电脑进行解析而以直观图形表现表面的状态。使用这种装置可以观测电镀溶液中各组分及添加剂等对电镀过程的影

响,其镀层的形貌可以通过电脑屏幕观测。比较不同主盐浓度或不同添加剂和不同条件下不同的镀层组织形貌,可以确定最佳的镀液组成和合适的添加剂。

这类直接观测装置的共同点是都使用了显微技术的同时,采用了电脑解析和屏幕显示技术,这与电脑科技的进步和微传感器的采用是分不开的。这类装置的应用结束了以往只能通过测量极化曲线来间接了解表面双电层信息的历史。

1.2 表面过程的直接观测

1.2.1 电化学显微镜的应用^[2]

表面过程中很重要的一个领域是电化学过程。研究电化学过程对电镀、电解、电池等技术和工艺的改进是十分重要的。传统的研究方法是极化曲线的测定、微分电容的测定等,比较先进的方法是利用旋盘电极或加入电脑解析的电化学测试组合式仪器。而利用电化学电子显微镜,则可以得到更多更直观的信息。

首先,利用 SECM 可以直接观测电沉积物的微观结构。利用针状测试头与被测电极的近距离接触可获得过 $1\mu\text{m}$ 的解像度。对有些镀层甚至可以获得更精确的解像度,比如银的析出,可以达到 $0.2\mu\text{m}$ 。这种测试也可以用于溶解过程、腐蚀过程或其它电化学过程,比如钝化过程等。

利用 SECM 还可以更精确地确定一些重要的电化学参数,包括对高速化学反应的解析、离子迁移数、钝化电流、腐蚀电流等的测量。

更重要的是,利用 SECM 不仅可以对固液界面进行测量,而且可以对液液界面和生物活性样本进行测量。不仅可以测量完全反应的结果,比如金属的沉积或溶解,还可以对一些中间过程或副反应进行测量,从而使研究人员更多地了解电化学反应的真实过程,对这些过程做出适当的有利于改进这些过程的调整。

由于可以在分子水平对电化学过程加以研究,这对表面活性剂的选择、络合物的选取、表面性能的改善等都是具有重要意义的。

1.2.2 表面过程的动态观测

通过显微技术来观测表面的微观状态并不是现在才有的新技术,但以往的观测样本只能是静态的,并且对样本的制作也有许多限定和要求,这就限制了其应用的领域。现在直接观测技术一个重要功能

是可以对有些过程进行动态的观测,这对确定精确的工艺参数和各项工艺指标都有十分重要的意义,并且有可能通过直接观测而修定一些以往由于间接测量所得出的错误结论。

表面过程的直接动态观测包括结晶过程、晶粒成长、取向、表面吸附、解吸、表面接触、摩擦、磨损、电沉积过程、离子迁移过程等等。例如,等离子体膜的密度是活性等离子体膜在制作过程中的重要参数,在实际测量中由于各种干扰而很难准确测量,当这些微粒的带电量和密度都较大的时候,微粒间的库仑力大于每个微粒的热运动力,使粒子的热运动减速,这时以激光照射这些微粒,就会因其不同的反射状态而使其具有可视性,经电脑进行解析后,这种由于粒子间距离大小和排列层数(厚度,也就是成膜过程中影响膜厚的因素如时间等)不同而产生的不同反射参数,就可以转化为密度。这就是 SLM 测量等离子体密度的简要原理。

在摩擦和磨损研究领域,相接触介质间正在运动中所发生的现象是最有价值的。以往我们都是对已经磨损的表面进行观测,甚至于可以用于 AFM 观测微观表面的磨损状态,但仍然只是静态的观测,对正在发生的过程只能推测而无法准确地得到真实的信息。当使用微视照相机从不同视角对运动中的试样进行观测取照并输入计算机进行解析,就可以得到正在摩擦中的图象,在这种系统中用上偏光技术进行 AFM 观察,可以对润滑剂的分子取向进行观测。

利用扫描光学显微镜和扫描型激光显微镜观测表面粗糙度、表面微裂纹、表面膜状态等都已经是很普遍的用途,其中 SLM 由于对非导电材料也可以进行观测而更有优势,比如现在用途和用量都在增长的陶瓷材料,在微电子领域有不少课题,都要用到 SLM 观测技术。例如在制作集成电路的硅片表面进行镜面抛光,由于在以后的线路蚀刻中极微小的缺陷就会导致报废,对其表面进行检测是必要的,以找到极微小的潜在缺陷,这种缺陷有可能使那一区域内的微电子元件失效。这时最有效的方法就是 SLM 观测,它不仅适用于非导体材料,并且其放大倍数也大大高于光学显微镜,前者的最大倍率可达 $\times 2\ 400$,而光学显微镜最大为 $\times 1\ 000$ 。

在成型加工中,可塑性材料注射成型的应用是很广泛的,但由于模具、成型工艺、材料、脱膜剂等多

种因素影响,成品的表面状态会出现各种变化而不合要求,如何确定和排除这些因素,就要了解各种因素在注射成型过程中是如何影响表面质量的,最好的办法就是对注射过程进行观测,这也已经成为现实。在模具的不同部位设置透光窗口(用玻璃材料密封),然后以极高速微型相机拍摄注射过程,可以得到模具和成型件表面界面的影像,这种高速相机的速度可达每秒 500~4 000 幅,特殊用途的可达每秒 40 000 幅。对于有些过于复杂的模具不能直接观测的,则可以通过超声波等技术对过程进行扫描,将信息传到电脑加以解析,同样可以得到一些各种因素对表面质量影响的重要资料。

2 表面观测技术用于微观表面加工

除了用于科研和质量控制,微观观测技术也随着微电子技术的发展而越来越多地直接用于生产过程。集成电路的生产已经是早就用到了显微镜技术,现在的超微型线路板的微线路和微孔加工,无不需要在显微状态下进行。这使得显微技术已经从一种科研和质量管理工作发展成为现代高科技生产中的重要辅助工具。

除上面提到的集成电路生产和微线路板生产,一些特殊的表面处理加工也用到表面显微技术,比如在一些材料表面特定区域进行微观阳极氧化,在表面生成单一分子膜,在微细局部电沉积贵金属材料等,都要借助表面微观观测技术。在这些应用中都用电探针作为传感器,由于现在已经发展出采用多头微电子探针技术,并且扫描速度也大大提高,从而对表面观测与控制达到了更高的水平。

为了提高电子器件的可靠性,对组装完成的线路板进行树脂封装已经是常见的方法,由于线路板的微细化,分立元件在线路板上的稳定状态在封装过程中是无法用肉眼确定的,这就使得这种封装要在可视条件下进行,于是用于这种封装的显微装置也应运而生。

不仅是表面加工过程,其它很多领域都已经在利用显微技术于实际生产过程,其中包括显微外科手术、显微修复、微型机器人制造和安装等,相信随着微电子技术的不断发展,显微加工的领域还会进一步扩展。

3 结 语

表面的许多性质本来就与表面的微观结构有着密切的联系,表面技术本身也是建立在对表面微观过程的认识和研究的基础上。因此,对表面过程的直接观测是在表面技术本身需要的推动下,在微电子技术和各种显微观测技术进步的支持下才得以实现的。随着这一测试技术介入表面技术研究开发领域,对表面技术的进步将是一个有力的促进。这不仅对

微观表面过程机理的研究方面会带来一些突破,还将对许多应用工艺的开发带来新的潜力。

参考文献:

- [1] 青木幸一,森田雅夫,堀内勉.微小电极を用いる電気化学測定法[M].东京:电子情报通信学会,1998.21.
- [2] 珠玖仁,大矢博昭,末永智一.电气化学显微镜的基础和应用[J].表面技术,2000,51(1):46.

材料表面处理 7 个期刊编辑部联合声明 ——关于一稿多投的处理

《材料保护》等 7 个杂志自创办以来,一直深受作者的支持,专业齐全,稿源丰富,对国内外材料表面处理技术的发展发挥了重要的作用,7 个期刊编辑部的全体成员深表感谢。然而,实际工作中出现的一些问题干扰了编辑部的正常运行,一稿多投便是其中之一。尽管大部分的重重复投稿已被剔除,但仍有少数文章发生重刊。为了杜绝此类事件再次发生,7 刊编辑部特联合声明如下:

1 一稿多投的表现形式

- (1) 同一篇文章,或核心成果,技术 70% 以上相同的文章投向不同的期刊编辑部
- (2) 文章内容完全相同,或核心成果,技术 70% 以上相同,改变文章题名和作者顺序后再次投向各期刊编辑部
- (3) 同一篇文章,或核心成果,技术 70% 以上相同的文章相隔一段时间后重新投稿。
- (4) 已发表过的文章,改头换面后其核心成果,技术 70% 以上相同,重新投稿。

2 一稿多投的危害

- (1) 浪费了编辑部的财力(重刊文章,其排版、纸张、印刷等无效)。
- (2) 浪费了编辑的精力(已刊出或未刊出的,编辑人员均有一定时间和精力付出)。
- (3) 耽误了正常的出版时间(开印前发现重刊,临时撤稿,打破了编辑部的正常工作秩序,使编辑工作处于被动状态,极易造成差错)。
- (4) 在国内外造成了恶劣的影响(作者自身在读者和期刊编辑部中留下了不好的印象;期刊在读者和期刊同行中也留下了不好的印象)。

3 对一稿多投作者的处理

自 2005 年 3 月 1 日起,7 刊编辑部将对一稿多投者进行如下几种方式的处理

- (1) 已付的版面费不再退回
- (2) 重复发表的文章各刊均不发稿酬,并责成一稿多投作者赔偿期刊重刊文章的印刷费用。
- (3) 对一稿多投的作者及其单位记录在案,7 刊同时公布,时间持续 1 年。
- (4) 7 刊 2 年内不再发表一稿多投作者的文章
- (5) 7 刊编辑部对 2005 年 6 月 31 日之前主动通知撤除一稿多投的作者,不追究责任。对其后发生的一稿多投者,仍按(1)~(4)条款进行处罚。

4 几点要求

为避免不必要的损失,7 刊编辑部提出以下要求,请各有关作者相互转告,并配合执行。

- (1) 文章多作者时,执笔者应及时通知其它署名者,以免信息不通给其他作者带来损失
- (2) 已经一稿多投且目前尚未在各刊发表的,请执笔者立即通知相关编辑部撤稿。

5 开诚布公

从 2005 年 1 月起,《电镀与环保》等期刊每期所刊文章的目次和摘要均将提前汇至材料保护杂志社,由材料保护杂志社负责查看相关文章重刊与否,并将有关问题通知各编辑部

《材料保护》《电镀与环保》《电镀与精饰》《电镀与涂饰》《中国表面工程》《表面技术》《表面工程资讯》编辑部

2004 年 11 月 30 日