

# CCD—SIMS 图像数字处理系统及其 在马口铁抗腐蚀性能研究中的应用

Lu S F

(The University of Western Ontario, Canada)

曹永明

(上海复旦大学材料系 200433)

**[摘要]** 由于 SIMS 具有高的杂质检测灵敏度,并能进行全元素分析,所以在微电子、冶金、地质等领域得到广泛应用。近年来,随着 SIMS 图像数字化处理系统的开发,进一步开拓了 SIMS 的三维微分析功能<sup>[1]</sup>。通过一次实验即可完成杂质元素的线分布、面分布和微区深度分布的三维分析。本文通过马口铁抗腐蚀性能分析结果,简要介绍 CCD-SIMS 图像数字系统的原理和有关功能。

**关键词:** 三维结构 电荷耦合照相机 数字化图像检测系统

## 1 引言

镀锡铁皮俗称马口铁,是食品工业中的一种重要包装材料。在碾轧了的薄铁皮上镀一层锡,经适当处理后就成了表面光洁的马口铁皮。表面锡层增强了马口铁皮的抗腐蚀性能。随着工业用锡价格的不断上升和电镀技术的发展,迫切需要减薄马口铁表面锡层的厚度。但锡层的减薄加剧了马口铁容器内壁的锈斑腐蚀过程,甚至引起穿孔。这显然是容器所盛食品与马口铁相互作用所致。为搞清这一作用的过程,有必要研究马口铁的表面状况,尤其是薄铁皮表面在碾轧过程中所形成的轧痕起伏,对马口铁质量的影响最为重要。利用 SIMS 分析获得的离子像可以直观地反映马口铁基体薄铁皮表面形貌的粗糙程度。上海复旦大学材料系曾使用 IMS-3f 型离子探针分析处理过马口铁质量问题。分析过程中,用摄像机从萤光屏上摄下了  $\text{Sn}^+$  像的变化过程,如图 1。图 1(a)是马口铁表面锡层内  $\text{Sn}^+$  像的分布情况。当溅射分析了一段时间后,锡层已基本溅射完,露出了铁皮基体,因此在图 1(b)中出现了条形的阴影区,它对应于铁皮基体不平整的高凸处,这两幅离子像可以直观地反映马口铁基体铁皮表面的不平整性。若采用图像数字化处理的 SIMS 仪器分析,可得到更多的信息。现在复旦大学的仪器上已配备了美国 CHARLES EVANS 公司的图像数字处理系统。

1993年8月12日收



图 1 马口铁的 Sn<sup>+</sup>二次离子像

对 AISI(American Iron and Steel Institute)等单位提供的马口铁样品进行分析时,我们采用了具有 CCD 图像数字化系统的 SIMS 进行测试.这是一种能完成三维图像处理的分析工具.分析中采集的所有信息全部由计算机存贮,供以后进一步回顾分析和数据处理时使用.根据需要,可回顾样品表面某一局部微区范围甚至是点内锡层纵向结构的深度分布曲线,也可回顾整个分析区内某一水平剖面或垂直剖面上杂质元素的分布情况,甚至可给出三维的离子分布图像,见图 2. 因此,一次分析测试所获数据可得多种结果,使 SIMS 技术的应用更加广泛.

### 2 CCD 图像数字系统

电荷耦合器件(Charge Coupled Device)亦称 CCD 像机,1970 年由 Bell 实验室发明后<sup>[2]</sup>,开始用于军事领域,很快就推广到其它领域,目前已有不少实验室的显微镜模式 SIMS 用上了 CCD 图像数字系统.

CCD 是由一系列像素排列组成的器件,每一像素包括三个结构类似于金属—氧化物—半导体电容器(MOS)的基本单元组成<sup>[3,4]</sup>,见图 3.

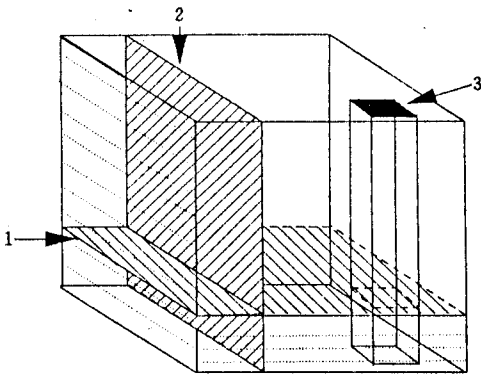


图 2 三维分布 (1. 水平剖面; 2. 垂直剖面; 3. “点”深度分布)

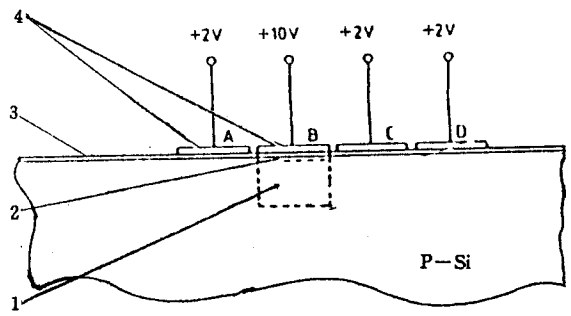


图 3 CCD 结构示意图<sup>[1]</sup> (1. 空穴耗尽区 2. 电子陷阱 3. 氧化层 4. 电极)

当电极 B 的电位为 +10V 时,该电极下面的 P—Si 衬底中的空穴被电场赶走,形成空穴耗尽区,而这些区域内的电子则在电场作用下,移动到电极下面的电子存贮区——电子陷阱。其它一些电极由于电位低,不能形成空穴耗尽区,也就没有存贮电子的能力。

当外界有光入射到 CCD 器件上时,在 P—Si 衬底中产生电子空穴对。B 电极下面所产生的电子空穴对被电场拆开,空穴赶出耗尽层,电子进入存贮区。存贮区内所存电子数正比于入射光的强度,从而将光信号转化成电信号并存贮下来。

如将电极 B 的电位降到 +2V,同时电极 C 的电位升至 +10V,则在电位变化过程中,电极 B 下面的耗尽区将消失,并失去存贮电子的能力,而电极 C 下面将形成新的空穴耗尽区和电子存贮区,原先在 B 电极下的电子移至电极 C。因此,合理设计各电极上的电位变化,可使存贮的电信号有规律地依次移动,最后被模拟输出。CCD 的电荷转移过程和结构如图 4 所示。随着图像列阵时钟脉冲的变化,每一列中各像素内存贮的电信号由下向上依次转移然后再水平转移,最后模拟输出。

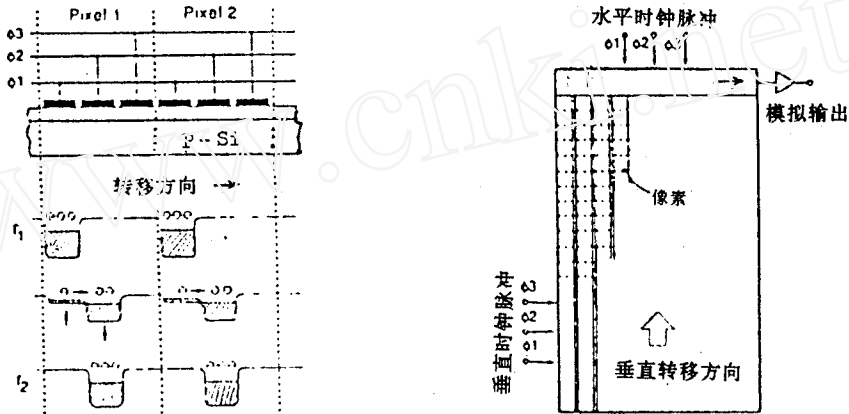


图 4 CCD 信号传递示意图<sup>[5]</sup>

每个像素的线度为 6~27 微米。整个列阵只需一个模拟输出端。现在的微电子工艺可以把数量很大的像素紧凑地排列在一个小面积内,提高了 SIMS 图像的空间分辨能力。具有 CCD 图像系统的 CAMECA IMS-3f 型 SIMS 实验装置示意图如图 5。

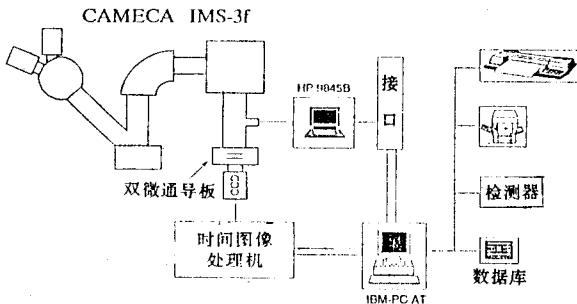


图 5 实验装置

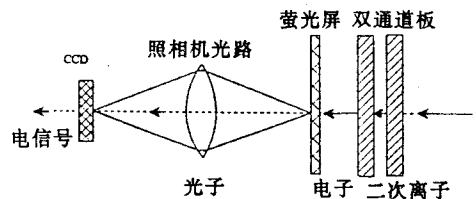


图 6 二次电子转换成电信号

经磁质谱计分离后的二次离子信号成像于双微通导板(见图 6), 激发出电子, 经放大加速后撞击在萤光屏上形成相应的离子像。萤光屏上离子像的可见光通过 CDHU<sup>®</sup> 4815—2000ES25 型 CCD 照相机光路, 投影到 CCD 图像列阵上, 最终被模拟输出到 MATROX MVP—AT 型时间图像处理机进行数字化处理, 然后通过 IBM—PC 机存入具有 80 兆 bit 的 Seagate 4098 型硬盘中。此 80 兆 bit 分成 10 兆和 70 兆两部份, 前者用于系统的运行, 后者用于图像数字信号的存贮, 可存贮 620 幅离子像, 每幅离子像包含  $256 \times 256$  个像素, 每像素占 16 bit。存贮的信号还可以转存到高密度的数据库中, 从而空出来存贮新信息。控制 SIMS 的主机 HP9845B 与数字处理系统的 IBM—PC 机之间使用 National IEEE 488 接口联接, 使二者工作同步。监视检测器便可观察即时的离子像, 也可显示所希望回顾的离子像, 并通过软盘程序, 使离子像加上所需的色彩。由摄像照相机记录检测器屏幕上的离子像, 也可通过软件由绘图仪描下所需的分布曲线。

整个 CCD 图像数字处理系统的关键部份是 MATROX MVP 时间图象处理机, 它能以每秒 30 幅离子像的速度获取信息, 可存贮 4 幅由  $512 \times 512$  个像素组成的离子像。

实验使用能量为 10keV 的  $\text{Cs}^+$  作一次束, 在样品表面扫描轰击范围  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ , 二次束像场取  $150 \mu\text{m}$ , 场光栏  $1800 \mu\text{m}$ , 检测信号采集面积  $150 \mu\text{m}$ , 能量狭缝全开, 为提高信噪比, 每个像素取 16 bit。CCD 照相机用铜馈线与  $\text{LN}_2$  源联接, 使 CCD 处在  $-30^\circ\text{C}$  的低温状态, 以减少热噪声。取二次离子  $^{16}\text{O}^-$ 、 $^{56}\text{Fe}^-$ 、 $^{118}\text{Sn}^-$ 、 $^{116}(\text{FeSn})^-$  分别表示马口铁镀层中氧的分布以及镀层结构。ALSI 等单位提供了抗腐蚀性能不同的马口铁样品。

### 3 结果与讨论

SIMS 分析的实验结果表明, 马口铁样品抗腐蚀性能的优劣与铁皮基体表面的平整度有关。

在马口铁的生产过程中, 碾轧薄了的铁皮经酸洗后镀上一层锡, 然后热处理, 使锡熔融流淌, 形成具有光洁表面的锡保护层, 同时在锡铁界面处形成合金层。由于铁皮在碾轧过程中留下了不规则的轧痕, 导致铁皮表面不平整。热处理时熔融的锡向轧痕凹陷处流淌, 结果是轧痕高凸处的锡层变薄, 有时甚至会使合金层外露(图 7)。

由于铁皮基体和合金相对比锡更容易被腐蚀, 所以一旦轧痕高凸处的锡保护层在酸碱环境中消耗后, 露出的合金层和铁皮基体将很快发生锈斑腐蚀, 最终造成穿孔。

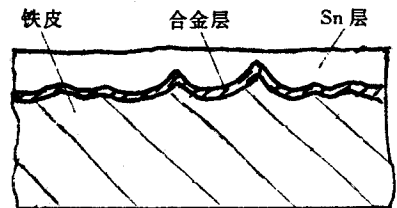


图 7 马口铁结构示意图

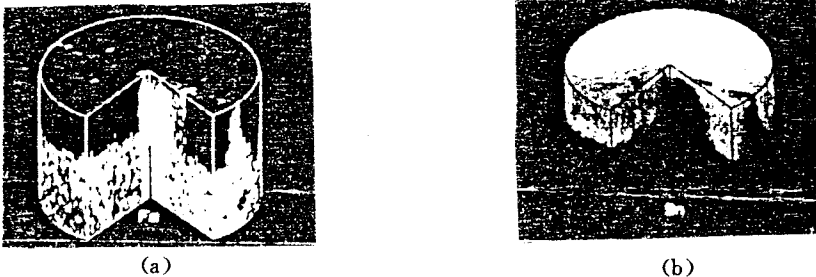


图 8 抗腐蚀性能差的马口铁



图 9 抗腐蚀性能良好的马口铁

图 8(a)是抗腐蚀性能差的马口铁样品的  $Fe^-$  三维离子像。在园柱体顶端表面附近有  $Fe^-$  信号,说明该样品铁皮轧痕起伏较大,热处理后锡层流淌它处,不足以复盖轧痕的高凸处。从图 8(b)中  $Sn^-$  的离子像看到这些地方没有锡保护层。

图 9(a)、9(b)分别是具有良好抗腐蚀性能的马口铁样品表面  $Fe^-$  和  $Sn^-$  的三维分布图像。

热处理过程中形成的铁锡合金层对马口铁的抗腐蚀性能也有一定的影响,它在某种程度上也有保护铁皮基体的作用。实际上,合金层的分布随轧痕的起伏而异。轧痕起伏太大之处,在高凸处只能形成很薄的合金层,甚至没有。利用计算机软件,我们观察了深度位于合金层区域的水平剖面内锡、铁及合金的分布情况,见图 10(原图是彩色照片):(a)中兰色是合金,绿色为锡,红色为铁,左上角的一条直线是表示观察这一剖面上三种成份线分布情况的线扫描轨迹;(b)中纵坐标是对应像素的离子信号强度,横坐标代表像素位置。可以看出该样品轧痕起伏较大,同一水平剖面内三种组份并存。

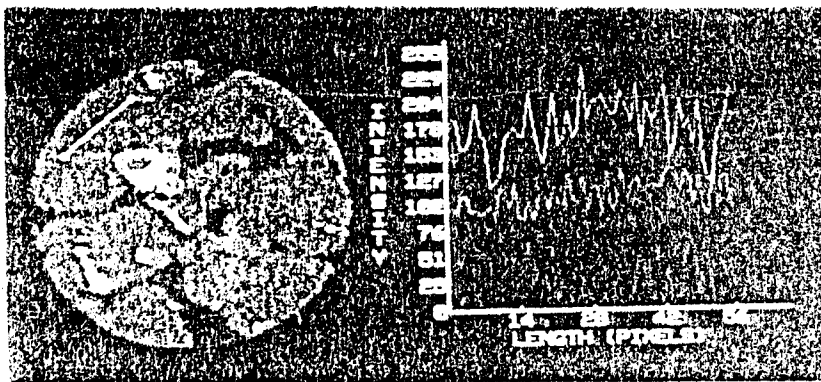


图 10 水平剖面上的元素分布(原图是彩照)

图 11 是横向尺寸很小的微区内三种组份的深度分布曲线,由于该区的线度可以取得很小,所以又称“点深度分布”。图 11(a)和(b)分别对应于轧痕区域和非轧痕区域内的深度分布曲线。所选微区线度  $2\mu\text{m}$ ,包括四个像素,信号强度是这四个像素的平均值。

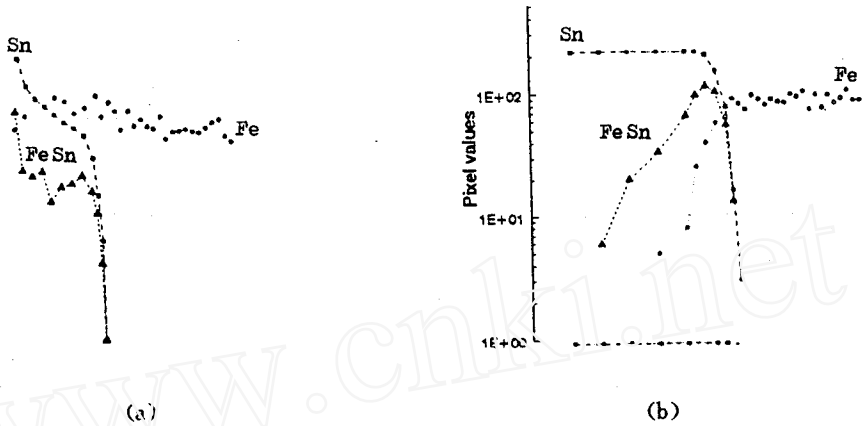


图 11 “点”深度剖析

CCD 图像数字系统的引入,使 SIMS 技术得到了新的发展。用一次实验分析所采集的数据,可获得常规 SIMS 分析需几次实验才能获得的信号,提高分析效率,开拓了 SIMS 的功能,因此具有图像数字处理系统的 SIMS 倍受关注。

### 参 考 文 献

- 1 Vickerman J C, Brown A, Reed N M. Secondary Ion Mass Spectrometry, Clarendon: OXFORD, 1989. 205.
- 2 Turner L, Mantus D, Ling Y C *et al.* Rev Sci Instrum, 1989, 60(5):886.
- 3 Kitchin C R. Astrophysical Techniques, Bristol: Adam Hilger Ltd, 1984. 17.
- 4 Roberts P T E, Chapman J N, Maclead A M. Ultramicroscopy, 1982, 8:385—396.
- 5 Hiraoka Y, Sedat J W, Agard A. Science, 1987, 238: 36.

## CCD—SIMS Image Digitized Detection System and Its Application to the Tin Anticorrosion Study

Lu S F

(The University of Western Ontario, London,  
Ontario N6A 5B7, Canada)

Cao Y M

(Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 1993-08-12

### Abstract

This paper presents the construction of a prototype system consisted of charge coupled devices (CCD), detecting and digitizing secondary ion images. Since the invention at Bell Laboratories in 1970, CCD has been used as detectors spanning variety of electro-optical and ion-optical applications due to its some good performances, such as low noise, high dynamic range, liner response and three-dimensional analytical ability so that it has been prompted into the applications as a detector in ion microscopy. We applied CAMECA IMS-3f equipped with CCD detecting system to study the 3-D structures of tin.

**Key Words:** three-dimensional structures, charge coupled devices (CCD), digitized image detection system.