

FOKUSOIMATTOMAN IONISUIHKUN KÄYTTÖ MIKROANALYTIIKAN NÄYTTEENKÄSITTELYSSÄ

Pro gradu -tutkielma
Turun Yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Materiaalitiede
2012
LuK Jere Manni
Tarkastajat:
FL Jyrki Juhanoja
FL Markku Heinonen

MANNI, JERE: Fokusoimattoman ionisuihkun käyttö mikroanalytiikan
näytteenkäsittelyssä

Pro gradu -tutkielma, 73 s.

Materiaalitiede

Syyskuu 2012

Tutkielma käsittelee fokusoimattoman ionisuihkun (BIB - *Broad Ion Beam*) käyttöä näytteiden poikkileikkauksien valmistamisessa. Työn tarkoituksena on testata BIB-ionipoikkileikkaajan toimintaa käytännössä ja luoda kattava määrä osaamista ja informaatiota laitteen rutiininomaista käyttöä varten. Laitteen testaamisessa käytetään erilaisia näytteitä, joiden poikkileikkauksia tarkastellaan ja analysoidaan SEM:llä.

Perinteisesti näytteiden poikkileikkauksia on tehty mekaanisin menetelmin, kuten hiomalla ja mikrotomilla. Näiden menetelmien yleisimpiä ongelmia ovat deformaatiot ja ylimääräisten artefaktien kiinnittyminen näytteeseen. Erityisesti heterogeeniset materiaalit, joissa on paljon rajapintoja erilaisten materiaalin välillä, ovat herkkiä deformaatioille. Pehmeisiin materiaaleihin kiinnittyy helposti artefakteja hionnassa ja huokoset reiät täyttyvät usein hionta-aineella. Lisäksi mekaaniset menetelmät aiheuttavat vauriota useiden satojen nanometrien syvyyteen, jonka vuoksi tärkeä informaatio esimerkiksi kiderakenteesta saattaa tuhoutua.

BIB on uudentyyppinen näytteenkäsittelymenetelmä, jossa käytetään fokusoimatonta ionisuihkua sekä maskilevyä poikkileikkauksen muodostamiseen. Osa näytteestä pidetään maskilevyn yläpuolella, johon leveä ionisuihku kohdistetaan, jolloin materiaalia irtoaa näytteestä ionipommituksen vaikutuksesta, mutta vain maskilevyn yläpuolella olleesta osasta. BIB-poikkileikkaukset ovat tyypillisesti suuruudeltaan n. 0,5 mm x 0,5 mm, mikä on tuhansia kertoja suurempi ala kuin samassa ajassa fokusoidulla ionisuihkulla (FIB - *Focused Ion Beam*) tehdyt poikkileikkaukset. Koska ionisuihku osuu näytteeseen 90° kulmassa, poikkileikkauspintaan syvyys suunnassa kohdistuvat vauriot on minimoitu. Ionisuhkumenetelmissä ei ilmene mekaanisten menetelmien tavoin deformaatioita tai artefakteja poikkileikkauspinnalla.

Työn aikana määritettiin BIB:n sputterointinopeudet eri jännitteen arvoilla sekä eri sputterointialoilla käyttäen Si-standardinäytteitä. Mittauksissa havaittiin sputteroitavan seinämän ”kallistuminen”, minkä seurauksena sputterointinopeus kasvaa ajan funktiona. Tätä on pyritty todistamaan teoreettisilla laskuilla.

Lopuksi esitetään useita BIB:llä valmistettuja poikkileikkauksia eri materiaaleista. Poikkileikkausten onnistumista sekä BIB:n soveltuvuutta on arvioitu jokaiselle näytteelle erikseen.

Asiasanat: sputterointi, argon ionisuihku, poikkileikkaus, SEM, näytteenkäsittely, BIB

Sisältö

Johdanto	1
1. Ionisputterointi.....	2
1.1. Ionisputteroinnin teoriaa	3
1.1.1. Ionitörmäys	3
1.1.2. Törmäysvyöryt.....	4
1.1.3. Atomien irtoaminen pinnalta	5
1.1.4. Sputterointisaanti	5
1.2. Ionisputteroinnin käytöstä.....	6
1.2.1. Sputterihärmistäminen (<i>Sputter deposition</i>).....	6
1.2.2. Pintakerrosten puhdistaminen.....	6
1.2.3. Ionietsaus	6
1.2.4. Tasoetsaus (ionipoikkileikkaaminen).....	7
1.2.5. Työstäminen fokusoidulla ionisuihkulla	7
2. Ionisputterointiin vaikuttavien tekijöiden vertailua TRIM-simulaatioiden avulla.....	8
2.1. Sputterointisaanti.....	8
2.2. Törmäysvyöryihin vaikuttavat tekijät.....	9
2.2.1. Yksittäinen törmäysvyöry	9
2.2.2. Ionin energia	12
2.2.3. Ionikoko.....	14
2.2.4. Ionin tulokulma	14
2.3. Ionien suorituskykyjen vertailua ionietsauksessa	16
2.3.1. Ionien tunkeutumissyvyys	16
2.3.2. Sputterointisaanti	16
2.3.3. Amorfisaatio	17
2.3.4. Suorituskyky	18
2.3.5. Yhteenveto.....	19
3. Ionipoikkileikkaaja (<i>Broad Ion Beam - BIB</i>)	20

3.1. Toimintaperiaate	20
3.2. Rakenne	23
3.2.1. Näytteenpidin/maskilevy ja näytteen dimensiot	23
3.2.2. Vakuumilaitteisto	25
3.2.3. Ionitykit	25
3.2.4. Mikroskooppi.....	26
3.3. Erikoistoiminnot.....	27
3.3.1. Nestetyyppijäähdytys	27
3.3.2. Kallistuskulma	27
3.3.3. Pintaetsaus	28
3.4. Huomioitavaa	28
3.4.1. Näytteen muodot ja koko.....	28
3.4.2. Kuumeneminen	29
3.4.3. Takaisinhärmistyminen	29
3.4.4. Verhoefekti	29
4. BIB-sputrausnopeustestit.....	29
4.1. Teoreettinen malli	30
4.2. Jännitteen vaikutus ionisuihkun virtaan.....	30
4.3. Sputrausnopeudet	32
4.3.1. Jännitteen vaikutus sputrausnopeuteen	32
4.3.2. Näytteen korkeuden vaikutus sputrausnopeuteen.....	35
4.4. Havaintoja ja laskuja	37
5. BIB-poikkileikkaukset	42
5.1. Poikkileikkausmenetelmät yleisesti	43
5.1.1. Mekaaninen hiominen	43
5.1.2. Leikkaaminen.....	44
5.1.3. Murtaminen.....	44
5.1.4. Ionietsausmenetelmät	44
5.1.5. Laserleikkaus	45
5.2. BIB-poikkileikkaukset erilaisilla näytteillä.....	45

5.2.1. Paperi.....	46
5.2.2. Korroosio	48
5.2.3. Maalikerrokset	51
5.2.4. Partikkelinäyte: lentotuhka	53
5.2.5. Näytteenvalmistus EBSD-mittauksen varten	56
5.2.6. Elektroniikkanäyte	59
5.2.7. Piikarbidi-hiomapaperi	62
5.2.8. Puu.....	63
5.2.9. Komposiittimateriaalit	66
5.3. Huomiotavaa	68
5.3.1. Näytteen kuumentuminen.....	68
5.3.2. Takaisin härmistyminen	68
5.3.3. Verhoefekti	69
5.4. Muita mahdollisuuksia.....	70
6. Yhteenveto	70
Kirjallisuus	72

Johdanto

Viime vuosien edistysaskeleet nanotieteissä ja teknologiassa ovat lisänneet paljon mielenkiintoa nanotasolla tapahtuvien asioiden tutkimiseen. Tietotekniikan ja laitteiden kehityksen myötä tutkimuksissa päästään tarkastelemaan entistä pienempiä yksityiskohtia jopa atomitasolla. Näin pienien yksityiskohtien tarkastelussa erityisen tärkeä rooli laitteiston lisäksi on näytteiden käsittelyllä. Suurin osa materiaalien tutkimusmenetelmistä vaatii näytteeltä hyvän pinnan, jonka muodostamiseen tarvitaan näytteiden esikäsittelyä kuten puhdistamista, leikkaamista, hiomista tai pinnoittamista. Tämän vuoksi on tärkeää kehittää myös uusia näytteidenkäsittelyyn sopivia menetelmiä, jotka ovat nykyisiä menetelmiä parempia, tehokkaampia ja näytteelle vähemmän tuhoa aiheuttavia.

Suurin osa mikroanalytiikan tutkimuslaitteista on pintaherkkiä ja tärkeä tieto saadaan vain materiaalin pintakerroksista. Usein halutaan kuitenkin tutkia materiaaleja syvemmilläkin kuin vain pinnalta. Poikkileikkaukset ovat hyödyllinen tapa saada informaatiota materiaalien rakenteesta sen sisäosista. Perinteisesti poikkileikkauksia on tehty mekaanisesti leikkaamalla, hiomalla tai murtamalla. Näillä menetelmillä valmistettujen poikkileikkausten haittana ovat kuitenkin mekaanisen rasituksen aiheuttamat ongelmat, joiden vuoksi tärkeä informaatio näytteestä saattaa vääristyä tai tuhoutua.

Toisenlainen ja uudempi lähestymistapa valmistaa poikkileikkauksia on käyttää ionisputterointia. Sputteroinnilla tarkoitetaan materiaalin irrottamista näytteen pinnalta voimakkaasti kiihdytettyjen ionien avulla. Valmistamalla poikkileikkaus sputterointimenetelmin vältetään yleisimmät mekaanisten menetelmien aiheuttamat ongelmat.

Ionisuihkumenetelmiä on kaksi: fokusoitu ionisuihku FIB (*Focused Ion Beam*) [1][2] ja fokusoimaton ionisuihku BIB (*Broad Ion Beam*) [3]-[8]. FIB:ssä ionisuihku on kohdistettu pienelle, parhaimmillaan vain muutamien nanometrien kokoiselle alueelle. Se on erinomainen menetelmä silloin, kun vaaditaan hyvin tarkasti kohdistettuja poikkileikkauksia. BIB on menetelmä, jossa fokusoimattoman ionisuihkun ja

maskilevyn avulla voidaan tehdä poikkileikkauksia, joiden leveys on normaalisti yhden millimetrin luokkaa ja syvyys useita satoja mikrometrejä. FIB on ionisuihkumenetelmistä tunnetumpi ja yleisempi, mutta sillä muodostetun poikkileikkauksen koko on hyvin rajallinen, eikä se sovellu suurempien poikkileikkausalojen tarkasteluun kuten BIB.

Tämän työn päätarkoituksena on tutkia BIB-ionipoikkileikkaajaa rutiininomaisessa käytössä. Laitteen käyttö suuntautuu pääosin teollisten näytteiden poikkileikkeiden valmistamiseen, joita tutkitaan pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM - *Scanning Electron Microscope*). Työssä keskitytään ymmärtämään BIB:n toimintaa ja sen käyttömahdollisuuksia. Laitteen käyttöä opetellaan kokeellisesti erilaisia materiaaleja käyttäen ja mahdolliset ongelmat pyritään ratkaisemaan työn aikana. TRIM-simulaatioiden (*The Transport of Ions in Matter*) [9] avulla pyritään selventämään fysikaaliseen ionisputterointiin vaikuttavia tekijöitä sekä sputteroinnin vaikutusta näytteeseen.

Lopuksi haluan kiittää Top Analyticaa, joka mahdollisti tämän työn tekemisen. Top Analytica Oy Ab on Turussa toimiva yritys, joka tarjoaa yrityksille ja tutkimuslaitoksille tutkimus- ja analyysipalveluita. Tähän työhön liittyvät näytteet ovat valmistettu ja analysoitu yrityksen tiloissa ja laitteilla.

1. Ionisputterointi

Sputterointi, eli materiaalin irrottaminen kiinteän aineen pinnalta energettisten hiukkasten törmäyksissä, havaittiin ensimmäisen kerran jo yli 150 vuotta sitten, kun kaasujen ionisaatiokammioissa olevissa katodeissa huomattiin eroosiota [10]. Kesti noin 50 vuotta kunnes sputteroinnin fysikaalinen prosessi tunnistettiin ja noin 100 vuotta kunnes kvantitatiivinen selitys alkoi kehittyä [11]. Tänä aikana sen käyttömahdollisuuksia on tutkittu erittäin paljon ja siihen liittyvät yksityiskohdat ovat melko hyvin tunnettuja. Ionisuihkuteknologia alkoi kehittyä 1960-luvulla, kun avaruusaluksiin tarkoitettuja ionisuihkuihin perustuvia moottoreita alettiin kehittää Yhdysvaltojen avaruushallinnon NASA:n [12] sekä Neuvostoliiton tutkimuksissa [13]. Teknologian kehittyessä myös ionisuihkuihin perustuvan ionisputteroinnin käyttö alkoi yleistyä. Nykyään ionisputterointia ei pidetä pelkästään eroosiota aiheuttavana riesana,

vaan siitä on muodostunut hyvin yleinen ja korvaamaton menetelmä näytteiden tutkimuksessa, valmistuksessa ja käsittelyssä. Sitä käytetään mm. pinta-analyyseissa, syvyysprofiloinneissa, pintojen puhdistuksessa, ionietsauksessa, mikrorakenteiden muodostuksessa sekä ohuiden kalvojen kasvattamisessa [10].

Tässä työssä ei käydä läpi sputteroinnin syvällistä ja raskasta teoriaa [10][14], vaan pyritään ymmärtämään fysikaaliseen sputterointiin liittyviä ilmiöitä käytännön tasolla. Fysikaalisella sputteroinnilla tarkoitetaan prosessia, jossa ei tapahdu kemiallisia reaktioita. Sputteroinnissa voidaan myös käyttää kemiallisesti aktiivisia ioneja, jolloin kyseessä on reaktiivinen sputterointi.

1.1. Ionisputteroinnin teoriaa

Useita eri prosesseja voi tapahtua materiaalin pintakerroksessa, kun siihen osuu ioni. Nämä prosessit saavat alkunsa jo muutamien kymmenien eV:ien ionien törmäyksessä. Pieni osa ioneista siroaa takaisin suoraan pintakerroksista ilman kiderakenteellista vaikutusta materiaaliin. Pinnasta pois sironneiden ionien määrään vaikuttaa ionin energia, tulokulma ja massa sekä kohdeatomien massa [10].

1.1.1. Ionitörmäys

Ionitörmäys tapahtuu, kun ioni liikkuu kohti materiaalia ja kohtaa atomin. Ionin ja atomin törmäyksessä, ioni luovuttaa osan liike-energiasta kohdeatomille ja jatkaa matkaa törmäten yhä useampiin atomeihin, kunnes kaikki liike-energia on käytetty. Atomien siirtymistä hilapaikoiltaan tapahtuu, jos ioni antaa törmäyksessä atomille hilasiirtymäenergiaa E_d (vaadittava energia, jotta atomi voi poistua hilapaikaltaan) vastaavaa määrää suuremman energian [9]. Törmäyksen vaikutuksesta liikkeelle lähteneet atomit voivat aiheuttaa lisää siirtymiä atomi-atomi törmäyksissä ja saman prosessin kautta yhä enemmän atomeita irtoaa ja törmäilee toisiinsa. Tätä sanotaan myös törmäysvyöryksi (*collision cascade*). Ioni menettää energiaansa myös atomien ionisaatioon, elektronien virittämiseen (fotonien muodostuminen) ja fononien muodostamiseen.

Ionien pysähtyttyä, ne voivat jäädä osaksi materiaalin rakennetta tai riippuen kemiallisista tekijöistä ja kohteen lämpötilasta ne voivat kulkeutua takaisin pinnalle diffuusion vaikutuksesta. Loukkuun jääneet kaasuionit voivat aiheuttaa kuplimista

materiaalin pinnalla. Ionitörmäyksessä voi myös tapahtua fotonien ja elektronien emissiota. [10]

Erittäin pienillä energioilla (<5 eV) puhtaalle metallipinnalle osuva ioni ei aiheuta kiderakenteellista tuhoa [15]. Näin pienellä energialla osuva ioni voi joko kimmota pinnasta tai adsorboitua siihen kiinni [15]. Aineiden adsorptiokertoimet määrittävät ionin kiinnijäämisen todennäköisyyden.

1.1.2. Törmäysvyöryt

Ioni vapauttaa törmäyksissä energiaansa muille atomeille, jotka voivat törmätä toisiin atomeihin ja edelleen vapauttaa omaa energiaansa muille. Tämänlaisten törmäysten sarjaa sanotaan törmäysvyöryksi. Tarkastellaan, mitä törmäyksessä tapahtuu erilaisissa tilanteissa. Olkoon törmäävän atomin (tai ionin) atomiluku Z_1 ja energia E . Se törmää paikallaan olevan atomin eli kohdeatomin kanssa, jonka atomiluku on Z_2 . Törmäyksen jälkeen törmäävän atomin energia on E_1 ja kohdeatomin E_2 .

Atomin siirtyminen hilapaikalta eli siirtymä (*displacement*) tapahtuu, kun $E_2 > E_d$, jolloin atomi on saanut törmäyksessä tarpeeksi energiaa lähteäkseen hilapaikastaan. Vakanssi (*vacancy*) muodostuu silloin, kun $E_1 > E_d$ ja $E_2 > E_d$. Tällöin molemmat atomit poistuvat hilapaikalta ja osallistuvat törmäysvyöryyn liikkuvina atomeina. Hilapaikaltaan irronneen atomin energiasta E_2 on vähennettävä sen sidosenergia E_b , ennen kuin se joutuu seuraavaan törmäykseen. Jos törmäyksen jälkeen $E_2 < E_d$, niin kohdeatomi ei saa tarpeeksi energiaa irrotakseen hilapaikalta. Tällöin atomi vapauttaa energiaansa värähtelemällä, jolloin energia E_2 vapautuu fononeina ja atomi palautuu takaisin sen alkuperäiseen tilaan. [9]

Jos $E_1 < E_d$ ja $E_2 > E_d$ sekä $Z_1 = Z_2$, niin silloin törmäyksessä kohdeatomi irtoaa hilapaikaltaan, mutta törmäävä atomi jää hilapaikalle. Tässä tapauksessa törmäävästä atomista tulee sijaisatomi (*replacement atom*) ja energia E_1 vapautuu fononeina. Tämänkaltaiset törmäykset ovat yleisiä suurissa törmäysvyöryissä yksiatomisissa materiaaleissa. Jos $E_1 < E_d$ ja $E_2 > E_d$ sekä $Z_1 \neq Z_2$, niin törmäävästä atomista tulee välisija-atomi (*interstitial atom*) eli atomi, joka ei ole hilapaikalla. [9]

Viimeinen mahdollinen tapahtuma törmäyksessä aiheutuu, kun $E_1 < E_d$ ja $E_2 < E_d$, jolloin törmäävästä atomista tulee välisija-atomi ja $E_1 + E_2$ vapautuu fononeina. Jos materiaalissa on useita erilaisia atomeja, joilla on eri hilasiirtymäenergiat, niin E_d muuttuu jokaisessa törmäyksessä.[9]

1.1.3. Atomien irtoaminen pinnalta

Materiaaliin törmäävä ioni ei aina aiheuta suoraan atomien irtoamista pinnalta. Ioni törmää vain muutamahan tai ei yhteenkään pinnan atomiin tunkeutuessaan aineen sisälle. Ionin aiheuttamassa törmäysvyöryssä energia jakaantuu kuitenkin suurelle alueelle. Osa energiasta kulkeutuu kohti pintaa atomi-atomitörmäysten avulla. Pinta-atomi irtoaa pinnalta pois, kun siihen kohdistuvan voiman pinnan normaalin suuntainen komponentti ylittää pintasidosenergian E_s :n [11][9]. Toisin sanoen, kun pinta-atomi saa atomi-pinta-atomitörmäyksessä pinnan normaalin suuntaista liike-energiaa suuremman määrän kuin E_s . On myös mahdollista, että jokin muu kuin pinnan atomi liikkuu kohti pintaa törmäämättä muihin atomeihin, jolloin se voi irrota pinnalta, jos sillä on tarpeeksi liike-energiaa. Yleisesti pinnan sidosenergian voidaan approksimoida olevan yhtä suuri sen sublimaatiolämmön kanssa $E_s \approx U_s$ [11][9][15].

1.1.4. Sputterointisaanti

Sputterointia karakterisoidaan parhaiten sputterointisaannilla Y (*Sputtering Yield*), joka määritellään materiaalista irronneiden atomien määrän keskiarvona yhtä törmäyshiukkasta kohti.

$$Y = \frac{\text{pinnalta irronneiden atomien lukumäärä}}{\text{törmäyshiukkanen}} \quad (1)$$

Saantiin vaikuttaa voimakkaasti materiaalin atomien pintasidosenergia E_s sekä törmäysvyöryistä aiheutuva pinta-atomeihin kohdistuvien törmäysten määrä [9]. Määrään vaikuttaa törmäysvyöryn jakautuma, joka riippuu sekä törmäävän hiukkasen että sputtrattavan materiaalin ominaisuuksista. Törmäävälle hiukkaselle tärkeimmät ominaisuudet ovat energia, massa ja tulokulma. Kohdemateriaalin jakautumaan vaikuttavia ominaisuuksia ovat atomien massa, hilasiirtymäenergiat, hilasidosenergiat, pinnanmuoto sekä kiderakenne ja -orientaatio. Ionien ominaisuuksien vaikutusta törmäysvyöryihin ja sputterointiin käsitellään lisää luvussa 2.

1.2. Ionisputteroinnin käytöstä

1.2.1. Sputterihärmistäminen (*Sputter deposition*)

Yksi vanhimmista ja käytetyimmistä ionisputteroinnin sovellutuksista on sputterihärmistäminen. Tässä tekniikassa hyödynnetään sputteroinnilla irrotettuja atomeja. Kun sputteroitavan materiaalin viereen asetetaan näyte, niin sputteroinnissa irtoavat atomit lentävät kohti sen pintaa ja härmistyvät siihen kiinni. Tällä tavoin voidaan muodostaa ohuita kalvoja näytteen pinnalle.

1.2.2. Pintakerrosten puhdistaminen

Kaikki materiaalit altistuvat normaaliolosuhteissa ilmakehän kontaminaatioille. On lähes mahdotonta välttää hiilen ja veden aiheuttamalta kontaminaatiokerrokselta materiaalien pinnoilla. Ainoa tapa saada täysin puhdas pinta on valmistaa materiaali suoraan tyhjiöolosuhteissa, mutta tämä voi olla usein hyvin epäkäytännöllistä tai mahdotonta. Materiaalien pintojen tutkimuksessa on usein tärkeää saada pinta ensin puhtaaksi. Ionisuihku voidaan kohdistaa näytteen pinnalle, jolloin siinä olevia atomeita saadaan irrotettua ionien pommituksessa. Puhdistamisella pyritään poistamaan materiaalin pinnalta siihen kuulumattomat atomit eli kontaminaatiokerros niin, että varsinainen näyte ei vaurioidu. Pintojen puhdistaminen ionisputteroinnilla on tärkeä osa useiden materiaalien valmistusprosesseissa (esim. IC-piirit) sekä yleisimmissä pintaherkissä spektroskopiamenetelmissä (esim. XPS, AES, SIMS).

1.2.3. Ionietsaus

Ionietsauksella tarkoitetaan ionisuihkujen avulla tapahtuvaa kontrolloitua sputterointia, jonka avulla voidaan syövyttää pintaa ilman liuottavia kemikaaleja. On olemassa kaksi ionietsausmenetelmää: Ensimmäinen tapa on käyttää fokusoimatonta ionisuihkua, joka muodostetaan ionitykillä. Suihku voidaan kohdistaa tiettyyn kohtaan tai rasteroida suuremman alueen yli. Toinen tapa on plasmaetsaus, jossa näyte asetetaan kammioon, mikä on täynnä plasmaa. Kun näyte asetetaan negatiiviseen potentiaaliin, niin näytteen ympärillä olevan plasman ionit kiihtyvät kohti näytettä. Ionietsausta käytetään useisiin eri käyttötarkoituksiin niin tieteellisissä tutkimuksissa että teollisuudessa. Se on erityisen tärkeä menetelmä nykyaikaisten elektroniikan komponenttien valmistuksessa.

Yksi ionietsauksen käyttökohteita on näytteiden ohentaminen sovellutuksissa, kuten transmissioelektronimikroskopiassa (TEM), pietsosähköisissä muuntimissa tai infrapunasuodattimissa, joissa vaaditaan erittäin ohuita vain muutamien nanometrien paksuisia ohutkalvoja [10].

Toinen tärkeä ionietsauksen käyttö on mikrorakenteiden muodostaminen maskien avulla eli maskietsaus (*mask etching*). Maskietsauksessa materiaalin pinnalle tai sen yläpuolelle muodostetaan haluttu kuvio maskien avulla. Kun ionisuihku kohdistetaan alueelle, niin maskien suojaama alue jää sputtertoimatta, samalla kun suojaamaton alue syöpyy. Maski poistetaan etsauksen jälkeen, jolloin materiaalin pinnalle jää haluttu kuvio.

1.2.4. Tasoetsaus (ionipoikkileikkaaminen)

Tasoetsauksella tarkoitetaan poikkileikkkeen tekemistä ionisuihkun avulla. Ionipoikkileikkaaja on laite (BIB), jossa ionisuihkun ja maskilevyn avulla voidaan tehdä näytteeseen poikkileikkaus. Maskilevy asetetaan suihkun ja näytteen väliin niin, että vain pieni osa näytteestä jää näkyviin maskilevyn takaa. Tällöin vain näytteen näkyvä osa näytteestä altistuu sputteroinnille. Ionipommituksen vaikutuksesta näytteestä irtoaa materiaalia ja tarpeeksi pitkän pommituksen jälkeen näytteeseen muodostuu poikkileikkaus, jonka pinta on maskilevyn reunan kanssa samassa tasossa. Ionisuihku on näytteeseen 90 asteen kulmassa poikkileikkauspinnan normaalin suhteen, minkä vuoksi poikkileikkauspintaan kohdistuvat vauriot on minimoitu eikä pinnalle jää artefakteja. Ionipoikkileikkauksessa käytetään fokusoimatonta ionisuihkuja, jonka suuruus vaikuttaa suoraan poikkileikkausalan leveyteen. Suihkun puoliarvoleveys voi olla esimerkiksi 0,5 - 1,0 mm.

1.2.5. Työstäminen fokusoidulla ionisuihkulla

Fokusoidulla ionisuihkulla (FIB) pystytään tekemään erittäin pieniä jopa nanokoon muotoja. Sähkömagneettisilla linseillä pystytään ohjaamaan ionit hyvin pienelle alueelle (n. 5 - 100 nm). Ionisuihku on helposti käsiteltävissä eikä FIB vaadi maskia muodostaakseen mikrorakenteita, vaan sillä voidaan tehdä suoraan materiaalin pintaan haluttu muoto. FIB on yleensä yhdistetty elektronimikroskooppiin ja FIB:llä voidaan esimerkiksi leikata poikkileike halutusta kohdasta ilman näytteen siirtämistä erilliseen laitteeseen. Työstettävä alue voidaan tarkkaan rajata ja fokusoida, mutta poikkileikkaus-

ala on hyvin pieni ja suurempien esim. BIB-poikkileikkausaloja vastaavien alueiden työstäminen on käytännössä mahdotonta.

2. Ionisputterointiin vaikuttavien tekijöiden vertailua TRIM-simulaatioiden avulla

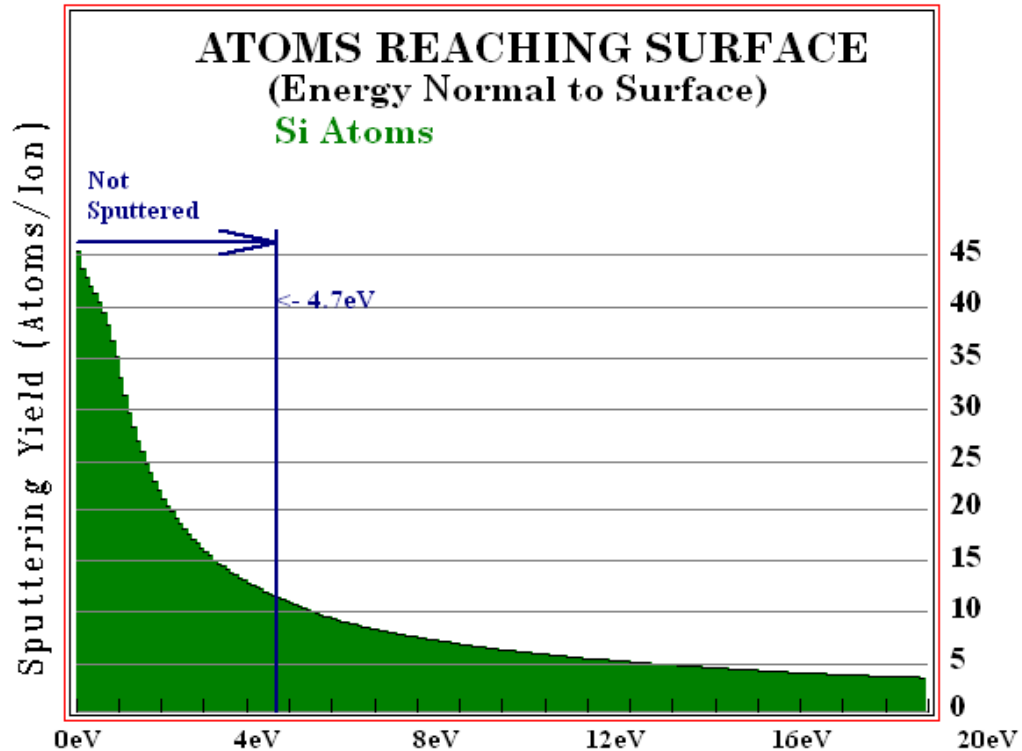
TRIM (*The Transport of Ions in Matter*) on osa SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) ohjelmistoa, jonka kehittäjät ovat J.F.Ziegler ja J.P.Biersack. SRIM on ohjelmistopaketti, jossa ioni-atomitörmäysten kvanttimekaanisten mallien avulla mallinnetaan ionien käyttäytymistä niiden tunkeutuessa materiaalin sisälle. TRIM käyttää Monte Carlo laskentaohjelmaa, joka laskee ionien ja atomien vuorovaikutusta toistensa kanssa, kun ioni kulkee materiaalin sisällä. Ohjelmisto sai alkunsa jo 1980-luvun alussa, mutta siitä on tehty useita päivityksiä. Tämän työn kirjoitushetkellä uusimmin oli julkaistu 2012. [9]

TRIM sallii käyttäjän muuttaa laajasti asetuksia, joiden perusteella ohjelma simuloi, mitä ionitörmäyksessä tapahtuu. Törmäävän ionin sekä kohdemateriaan ominaisuudet ovat vapaasti valittavissa. Ohjelmassa on valmiina suuri määrä informaatiota sekä valmiita asetuksia, joiden avulla ohjelman käyttö on helppoa. On kuitenkin muistettava, että ohjelman valmiit arvot eivät aina vastaa todellisia arvoja. Tällöin ohjelman kalibrointi on paikallaan [15]. TRIM on erinomainen ohjelma havainnollistamaan eri ionien, niiden liike-energian ja tulokulman sekä kohdemateriaalien vaikutusta sputterointiin.

2.1. Sputterointisaanti

TRIM-simulaatioissa sputterointisaanti S määritellään törmäysvyöryissä yhtä ionia kohti keskimääräisesti pintaan tulevien atomien määrällä, joilla on irtoamiseen tarvittava määrä (pintasidosenergia E_s) pinnan normaalin suuntaista energiaa. Pintaan tulevien atomien määrä riippuu törmäysvyöryn jakaumasta, joka riippuu monesta eri tekijästä, joita käsitellään seuraavassa luvussa. Saantiin vaikuttaa voimakkaimmin E_s , jonka vaikutuksesta sputterointisaanti kasvaa voimakkaasti sen pienentyessä kohti nollaa (kuva 1). Kuvasta nähdään, että pintaan pääsevistä atomeista vain pienellä osalla on tarpeeksi energiaa irrotakseen pinnalta. Keskimääräinen yhtä ionia kohti pintaan

tulevien atomien kokonaismäärä on kuvassa 0 eV:n kohdalla (kaikki yli 0 eV atomit) ja sinisen viivan (E_s) kohdalla se määrä, joilla on energiaa enemmän kuin E_s eli irtoavien atomien määrä (S).



Kuva 1 - Pintaan pääsevien atomien määrä (integraali) atomien pinnan normaalin suuntaisen minimienergian funktiona (keskimäärä/ioni). Sininen pystyviiva merkitsee pintasidosenergiaa E_s , jonka avulla voidaan kuvaajasta määrittää sputterointisaanti. Pinnalle yli E_s :lla pääsevien atomien lukumäärä ionia kohti näyttäisi olevan noin 12. Simulaatiossa 1000 Ar-ionia törmäsi Si:n 6 keV:n energialla 80° tulokulmalla.

2.2. Törmäysvyöryihin vaikuttavat tekijät

TRIM simulaatioita tehtiin törmäysvyöryjen havainnollistamiseksi. TRIM:n avulla simuloitiin ionien tunkeutumista Si-materiaaliin, jonka hilasidosenergia E_b oli 2 eV, pinnan sidosenegia E_s 4,7 eV ja hilasiirtymäenergia E_d 15 eV (oletusarvot Si:lle TRIM-ohjelmassa).

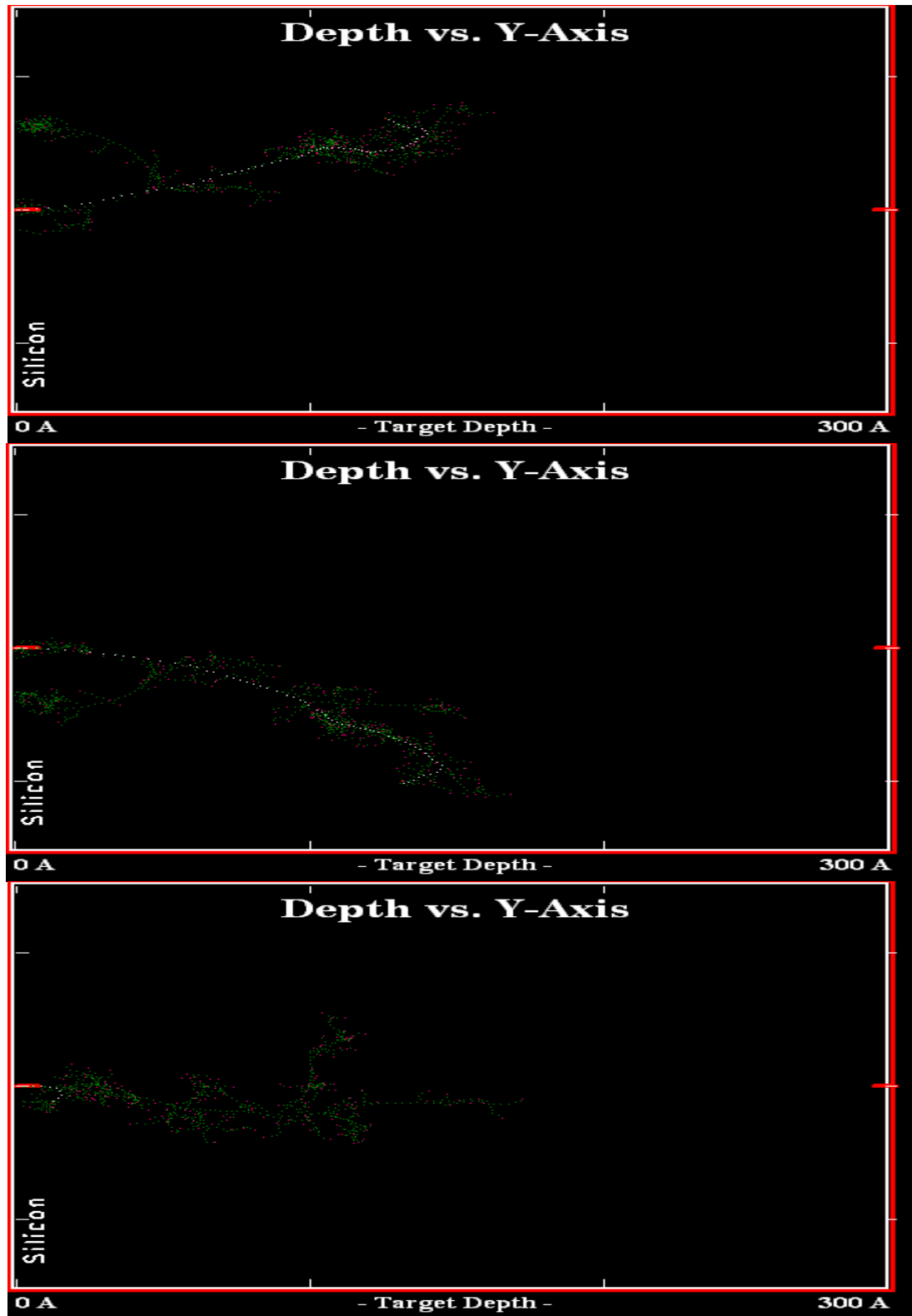
2.2.1. Yksittäinen törmäysvyöry

Törmäysvyöryjen rakennetta havainnollistettiin simuloimalla argon-ionien törmäystä Si:n normaalissa kulmassa 6 keV:lla. Kuvassa 2 näkyy kolme erilaista yhden Ar-ionin aiheuttamaa törmäysvyöryä. Kuvista näkee miten ioni ja törmäysvyöryn atomit kulkevat materiaalin sisällä ennen pysähtymistään. Kuvien pisteet esittävät ioni-atomitörmäyksiä

(valkoiset), atomi-atomitörmäyksiä (vihreät) ja atomien pysähtymistä (punaiset), joiden avulla hiukkasten liikettä voidaan havainnoida.

Simulaatioiden perusteella voidaan huomata, että ionin matka materiaalin sisällä voi vaihdella huomattavasti. Vaikka ioni pysähtyisikin nopeasti, se on kuitenkin luovuttanut kaiken energiansa muille atomeille, jotka jatkavat törmäysvyöryn kulkua. Yksittäisen törmäysvyöryn laajuus riippuu pääosin ionin energiasta eikä sen kulkemasta matkasta materiaalissa.

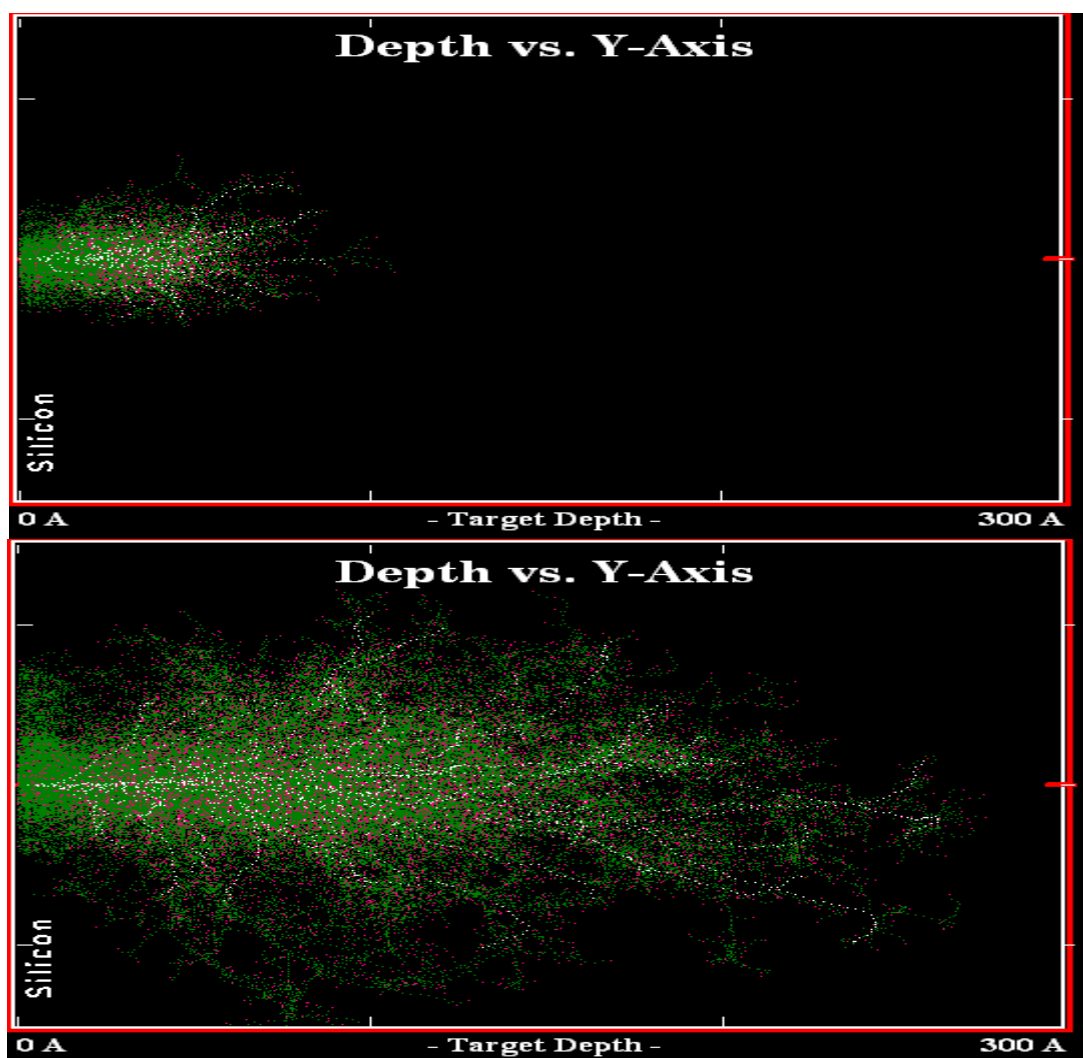
Huomion arvoista on myös se, että itse ioni ei välttämättä suoraan irrota pinnalta montaakaan atomia. Ioni luovuttaa suurimman osan energiastaan muille atomeille ioni-atomi törmäyksissä. Törmäyksissä energiaa saavat atomit törmäilevät edelleen toistensa kanssa ja levittävät näin energiaa materiaalissa. Pinnan lähellä tapahtuvat atomi-atomi törmäykset ovat suurin syy pinta-atomien irtoamiselle. Atomeja voi irrota aina pinnalta, kun jokin atomi saa tarpeeksi pinnan normaalin suuntaista liike-energiaa. Jos materiaalin sisäosasta tuleva pinnan suuntaan liikkuva atomi ei törmää muihin atomeihin, voi se itse poistua materiaalista. Havaitaan myös, että atomi voi kulkeutua kohti pintaa melko syvältä materiaalin sisältä ja tätä kautta poistua materiaalista tai irrottaa muita pinnan atomeja.



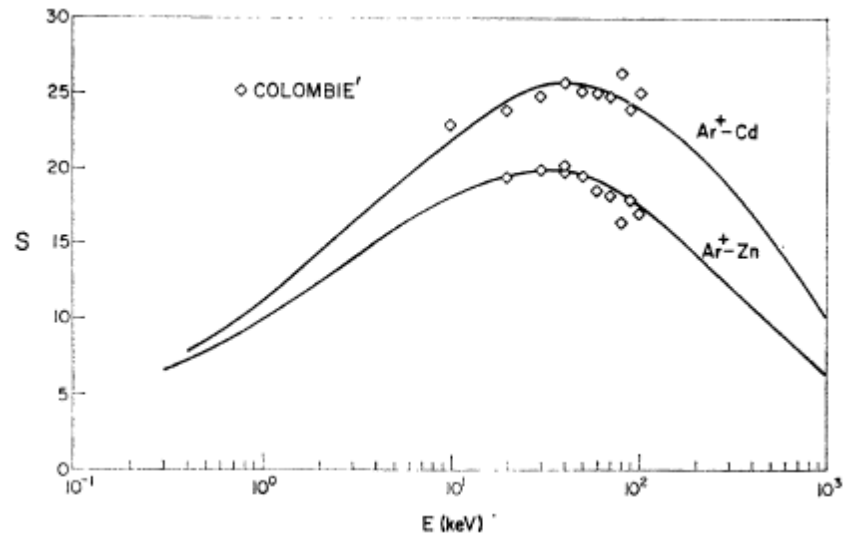
Kuva 2 - Kolme erilaista törmäysvyöryä. TRIM-simulaatio yksittäisen Ar-ionin törmäyksestä Si:n normaalikulmassa 6keV:n energialla. Alimman kuvan simulaatiossa ioni pysähtyy hyvin nopeasti, mutta törmäysvyöry jatkuu atomien avulla yhtä laajaksi kuin ylempien kuvien tapauksessa, missä ioni matkaa lähes koko vyöryn pituisen matkan. Valkoiset pisteet edustavat ioni-atomitörmäyksiä, vihreät atomi-atomitörmäyksiä ja punaiset atomien pysähtymiskohtia. Kuvaajien korkeus ja leveys 300 Å.

2.2.2. Ionin energia

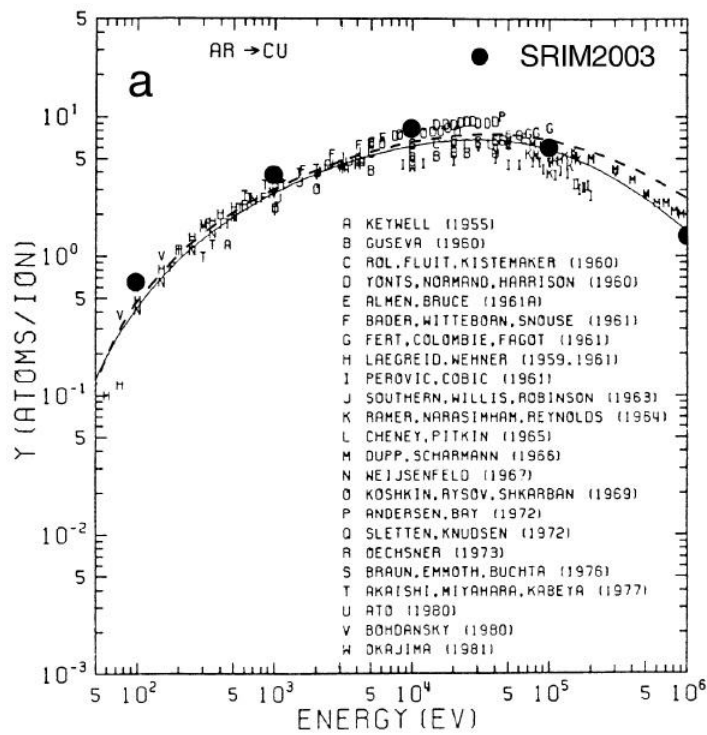
Mitä enemmän energiaa ionilla on, sitä pidemmän matkan se keskimäärin kulkee materiaalissa ennen pysähtymistään. Vertaillaan esimerkkinä sadan Ar-ionin aiheuttamaa törmäysvyöryä kohtisuorassa törmäyksessä Si:n 1 keV:lla ja 6 keV:lla (kuva 3). Voidaan havaita, että törmäysvyöry laajenee huomattavasti suuremmalla energialla. Pienillä energioilla sputterointisaanti kasvaa ionin energian kasvaessa, mutta suurilla energioilla tilanne kääntyy ja saanti lähtee laskuun. Esimerkkeinä sputterointisaannit ionien energian funktiona Ar-ionien törmätessä sinkkiin ja kadmiumiin (kuva 4) [14] sekä kupariin (kuva 5) [16]. Suurienergisiiä ioneja käytetään mm. ioni-implantaatiossa, esimerkiksi puolijohteiden ”doppaamisessa” (*doping*).



Kuva 3 - TRIM-simulaatio sadan Ar-ionin törmäyksestä Si:n normaalikulmassa 1 keV:n (ylempi) ja 6 keV:n (alempi) energialla. Valkoiset pisteet edustavat ioni-atomitörmäyksiä, vihreät atomi-atomitörmäyksiä ja punaiset atomien pysähtymiskohtia. Kuvaajien korkeus ja leveys 300 Å.



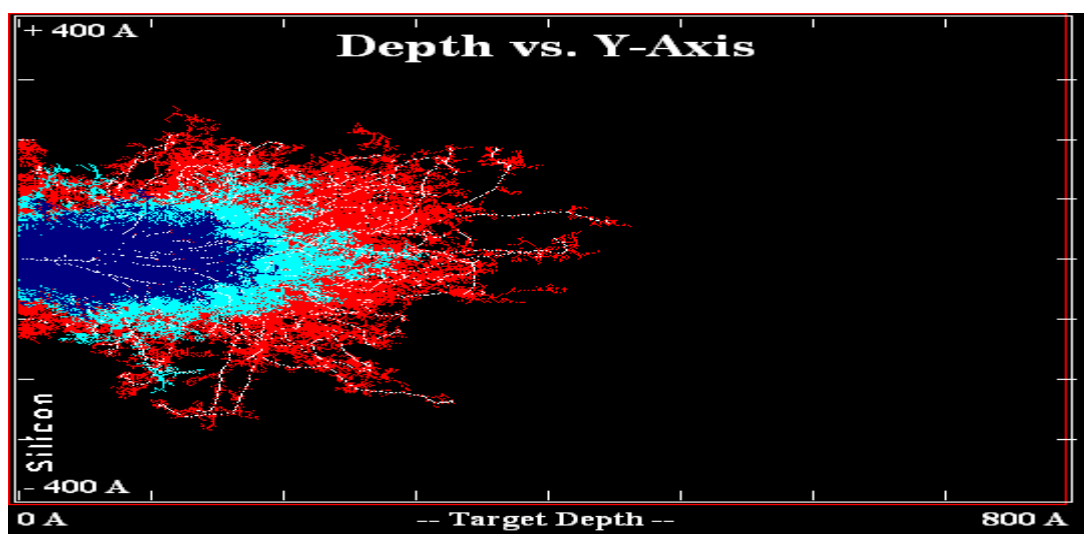
Kuva 4 - Ar^+-Cd ja Ar^+-Zn törmäysten sputterointisaanti Ar^+ -ionien energian funktiona. Musta viiva esittää P. Sigmundin teoreettista käyrää sputterointisaannille ja neliöt ovat mittaustuloksia (Colombié). [14]



Kuva 5 - Kokeellisia mittaustuloksia sputterointisaanneista ionien energian funktiona Ar -ionien sputteroidessa kuparia. Viivat teoreettisia malleja ja paksut pallot SRIM 2003 simulaatioista. [16]

2.2.3. Ionikoko

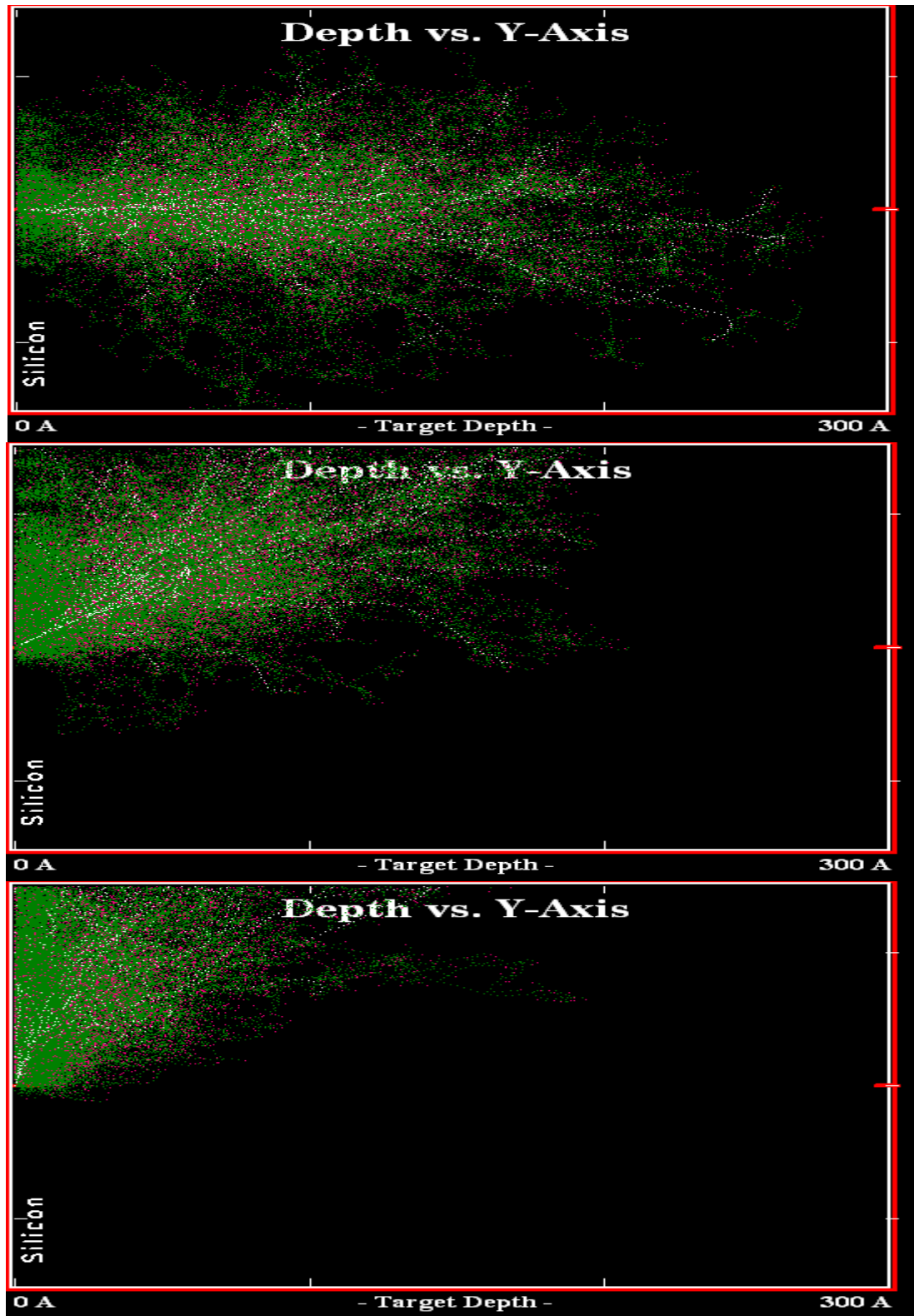
Ionin koolla on merkitystä tunkeutumisvyöryteen. Törmäysten todennäköisyys on sitä suurempi mitä kookkaampi ioni on. Tämä vaikuttaa ionin tunkeutumisvyöryteen ja siten myös sputterointiin ja amorfisaatioon. Kolmen erikokoisen ionin (Ne, Ar ja Xe) törmäysten (6 keV, normaali tulokulma ja kohdemateriaali Si) aiheuttamien törmäysvyöryjen eroja on hahmoteltu kuvassa 6. Selvästi nähdään miten Ne (punainen) aiheuttaa suurimman jakauman ja Xe (tumman sininen) pienimmän, niin pituus kuin leveyssuunnassa.



Kuva 6 - Kolmen eri ionin aiheuttamat törmäysvyöryt. Ne (punainen), Ar (vaalean sininen) ja Xe (tumman sininen). Ionien tulokulma 0° ja energia 6 keV.

2.2.4. Ionin tulokulma

Ionin tulokulma ei juuri vaikuta törmäysvyöryjen suuruuteen. Se vaikuttaa kuitenkin törmäysvyöryn suuntaan ja energian jakaumaan materiaalissa, jonka merkitys on suuri sputteroinnin kannalta. Kuvassa 7 on simuloitu Ar-ionien (6 keV) pommitusta Si:n kolmella eri tulokulmalla (0° , 45° ja 80°). Niistä nähdään tulokulman vaikutus törmäysvyöryihin. Suurilla tulokulmilla vyöryjen jakauma sijoittuu lähelle pintaa, jolloin atomien irtoamisen todennäköisyys kasvaa. Tulokulman kasvaessa myös suoraan pinnasta siroavien ionien määrä kasvaa, mikä pienentää sputterointisaantia. Tulokulma vaikuttaa voimakkaasti ionien (tai vyöryjen) etenemiseen syvyysuunnassa (x-akselin suunnassa) ja siten myös amorfisaatiokerrosten paksuuteen. Mitä suurempi on tulokulma, sitä pienempi on amorfisaatio syvyysuunnassa.



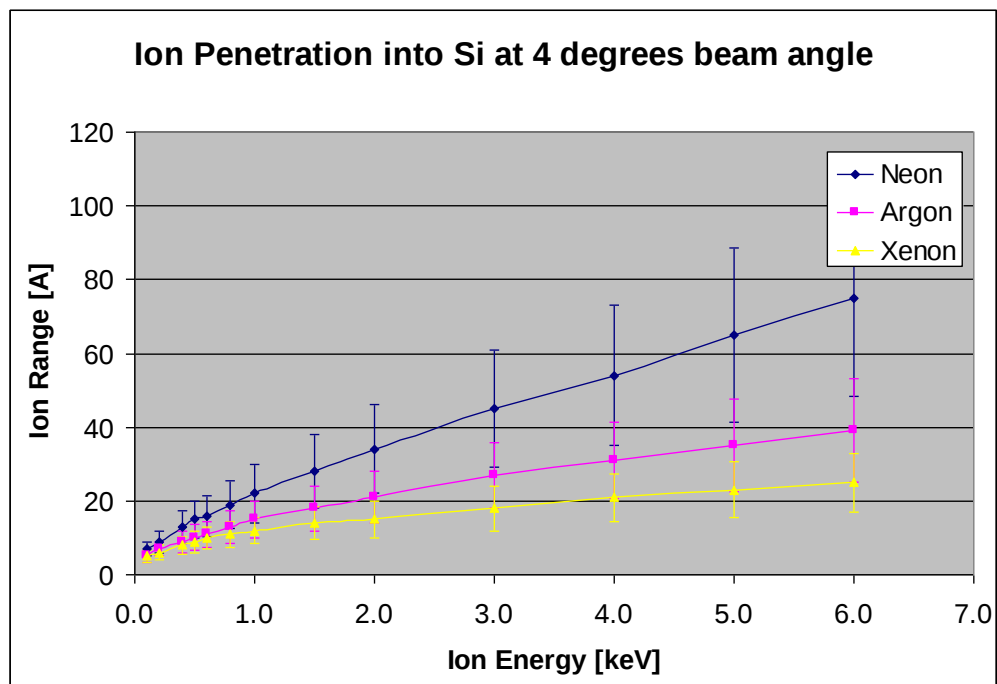
Kuva 7 - Ar-ionien aiheuttamat törmäysvyöryt kolmella eri tulokulmalla (0°, 45° ja 80°). Kuvaajien korkeus ja leveys 300 Å.

2.3. Ionien suorituskykyjen vertailua ionietsauksessa

Tämän luvun tulokset on esittänyt *Gatan Inc.* Chalmers:n Yliopistossa vuonna 2011 [17]. TRIM simulaatioiden avulla on osoitettu miten ionien ominaisuudet vaikuttavat sputterointiin. Simulaatioissa Ne-, Ar- ja Xe-ioneja pommitettiin piihin eri energioilla (0,1-6 keV). Tässä luvussa käydään läpi näitä *Gatan Inc.*:n tekemien simulaatioiden tuloksia ja vertaillaan eri ionien käyttöä BIB:ssä. Tässä yhteydessä ionisuihkun kulmalla tarkoitetaan tulokulmaa pinnan suhteen eikä pinnan normaalin suhteen.

2.3.1. Ionien tunkeutumisvyvyys

Erot eri ionien välillä ovat selkeitä. Simulaatio Ne-, Ar- ja Xe-ionien tunkeutumisesta 4° kulmassa eri energioilla Si:n (kuva 8), osoittaa miten pienemmät ionit (Ne) tunkeutuvat suurempia ioneja syvemmälle. Ionin reitin leviäminen on myös voimakkaampaa pienillä ioneilla. Kuvaajien pystyviivat kertovat varianssin.

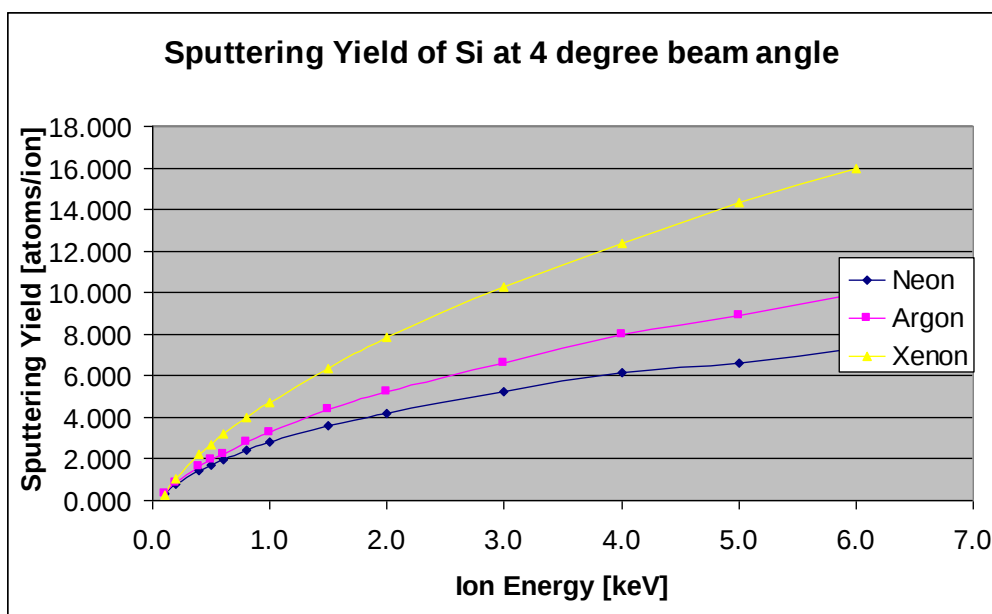


Kuva 8 - Ne-, Ar- ja Xe-ionien tunkeutumisvyvyys Si:n sisällä neljän asteen tulokulmassa kiihdytysenergian funktiona. [17]

2.3.2. Sputterointisaanti

Sputterointisaantia vertailtiin jännitteen funktiona eri ioneilla (kuva 9). Voidaan havaita, että pienillä energioilla ionien väliset erot saannin kannalta ovat pieniä. Suurempiin energioihin siirryttäessä, erot havaitaan helposti. Suuremmat ionit saavat aikaan

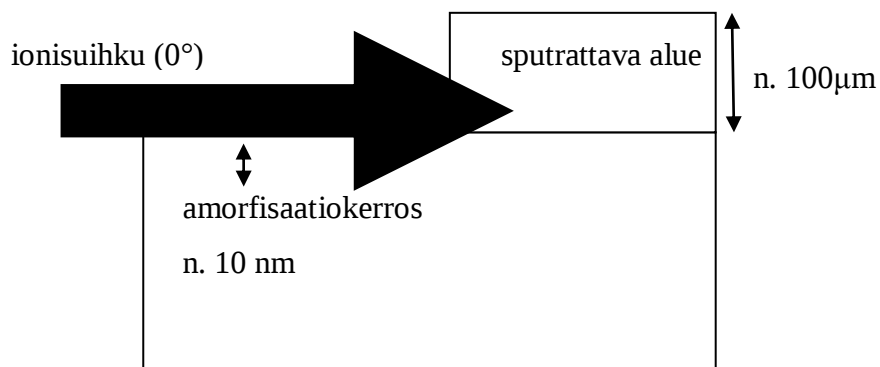
suuremman saannin kuin pienemmät ionit. Ero 6 keV:n energioilla on jo huomattavan suuri.



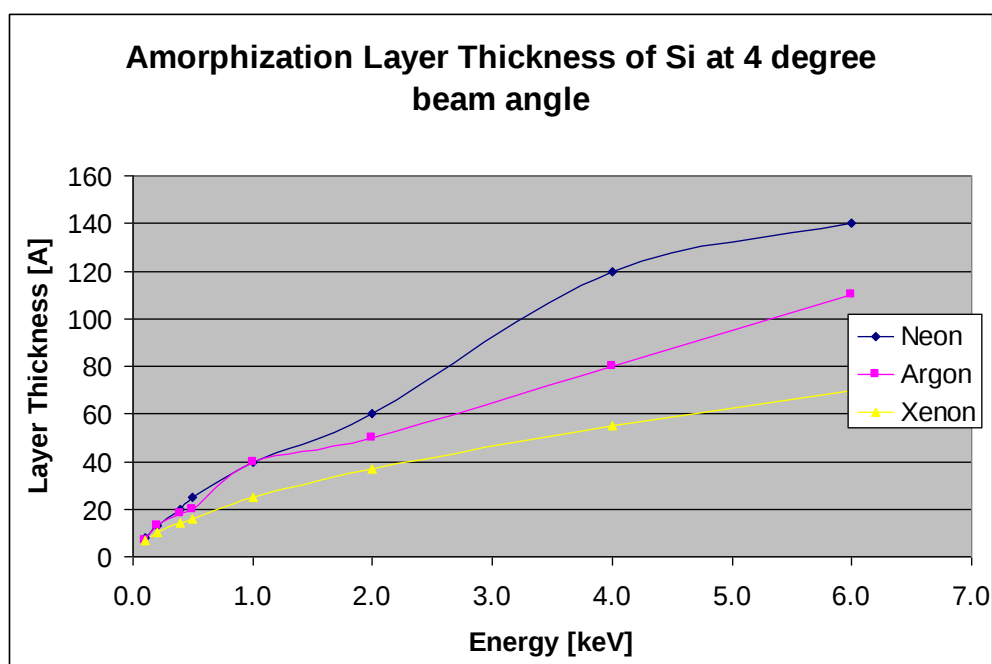
Kuva 9 - Si:n sputterointisaanti kiihdytysenergian funktiona Ne-, Ar- ja Xe-ionien ionipommituksessa neljän asteen tulokulmalla. [17]

2.3.3. Amorfisaatio

Ionin aiheuttama törmäysvyöry aiheuttaa kiderakenteen muutosta eli amorfisaatiota materiaalin sisällä. Amorfisaatiokerroksella tarkoitetaan poikkileikkauspinnan normaalin suuntaista kerrosta, joka deformoituu sputteroinnissa (kuva 10). Eri ionien aiheuttamien amorfisaatiokerrosten paksuuksia tutkittiin TRIM-simulaatioilla. Saadut tulokset osoittavat (kuva 11), että pienemmät ionit tuhoavat materiaalia enemmän kuin suuret ionit. Neljän asteen kulmassa tulevat 6 keV:n ionit aiheuttavat vain alle 15 nm paksun amorfisaatiokerroksen, mikä on huomattavasti pienempi kuin mekaanisen rasituksen aiheuttama amorfisaatio. Pinnansuuntaisesti (0° kulmalla) tulevat ionit aiheuttavat vieläkin vähemmän amorfisaatiota.



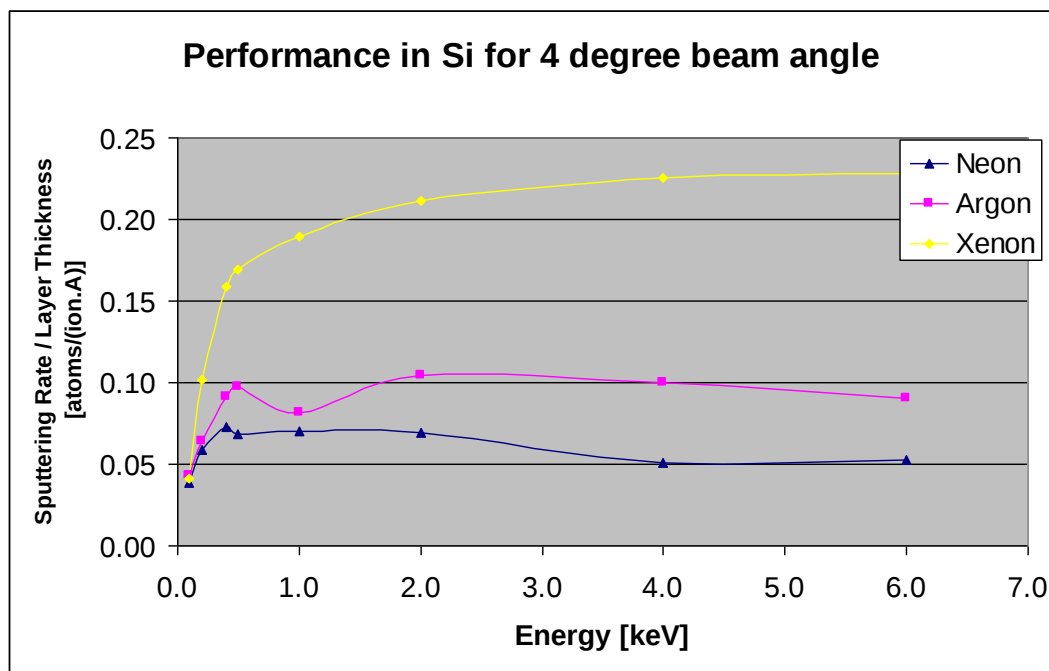
Kuva 10 - Amorfisaatiokerrosta havainnoiva kuva



Kuva 11 - Amorfisaatiokerroksen paksuus energian funktiona Si:lle Ne-, Ar- ja Xe-ionien sputteroinnissa neljän asteen tulokulmalla. [17]

2.3.4. Suorituskyky

Sputteroinnin tarkoituksena ei ole tuhota materiaalin kiderakennetta, vaan irrottaa siitä atomeja. Paras tulos saavutetaan silloin, kun mahdollisimman paljon atomeja irtoaa materiaalista mahdollisimman vähäisellä vauriolla kiderakenteeseen. Suorituskykyä arvioitiin sputterointinsaannin ja amorfisaatiokerroksen paksuuden suhteen avulla (kuva 12). Havaitaan selvä suorituskykyyn vaikuttava ero ionien välillä. Ksenon-ionit ovat ylivoimaisesti suorituskyvyltään parempia verrattuna argon- ja neon-ioneihin.



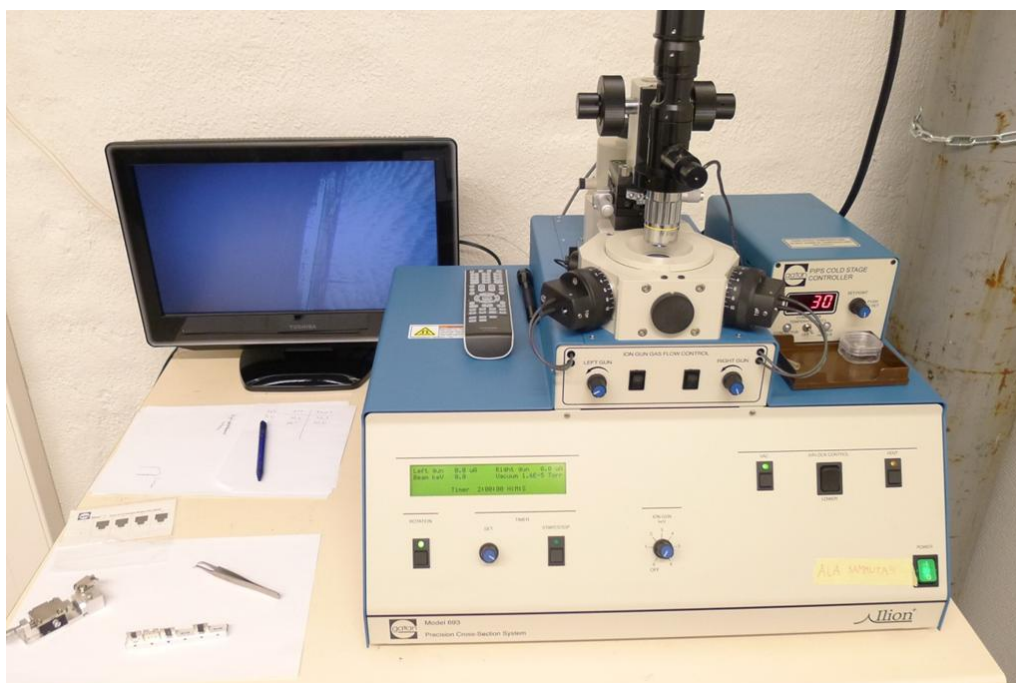
Kuva 12 - Ne-, Ar- ja Xe-ionien suorituskyky energian funktiona. Kohdemateriaalina Si ja ionien tulokulma 4 astetta. [17]

2.3.5. Yhteenveto

Ionien koon ja ionien energian kasvattaminen 1 - 6 keV:n energia-alueella parantaa sputterointisaantia. Amorfisaatio on voimakkaampaa pienillä ioneilla kuin suurilla. Pienillä ionien energioilla amorfisaatio määrä on vähäisempää kuin suurilla. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että mitä suurempi ioni sitä parempi suorituskyky. Lisäksi amorfisaatioita voidaan vähentää pienentämällä ionisuihkun energiaa. Vain jalokaasujen käyttöä on mietitty, koska ne ovat kemiallisesti reagoimattomia. Pelkästään suorituskyvyn perusteella olisi helppo valita ksenon ennen argonia ja neonia. 1-6 keV:n alueella Xe-ionien suorituskyky on yli kaksinkertainen argoniin verrattuna ja yli kolminkertainen neoniin verrattuna. Argon on kuitenkin yleisimmin käytetty kaasu BIB-menetelmissä ja syy tähän on kaasujen hinnassa ja saatavuudessa. Argon on yli 500 kertaa halvempaa kuin ksenon [18]; sillä on siis ylivoimaisesti parempi hinta-laatusuhde ksenoniin verrattuna.

3. Ionipoikkileikkaaja (*Broad Ion Beam - BIB*)

Tässä työssä käytettävä laitteisto on Gatan Model 693 Precision Cross-Section System Ilion⁺™ Advantage (kuva 13). Laite on melko yksinkertainen ja se sisältää pääosin kaksi ionitykkiä, pyörivän näytealustan ja vakuumisysteemin. Advantage-version myötä laitteessa on mukana myös säädettävissä oleva kryo-jäähdytysysteemi sekä optinen mikroskooppi CCD-kameralla ja monitori. Näytteet kiinnitetään erillisille laitteeseen suunnitelluille pitimille, joiden avulla näyte voidaan asettaa niin, ettei ionisuihkua tarvitse erikseen kohdistaa jokaista näytettä varten. Laitteella saadaan aikaiseksi erittäin korkealaatuisia poikkileikkauksia kiinteistä materiaaleista.

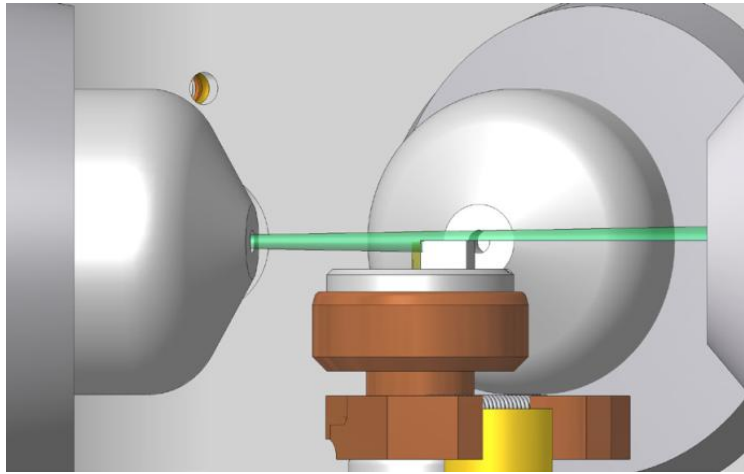


Kuva 13 - Precision Cross-Section System Ilion+ Advantage

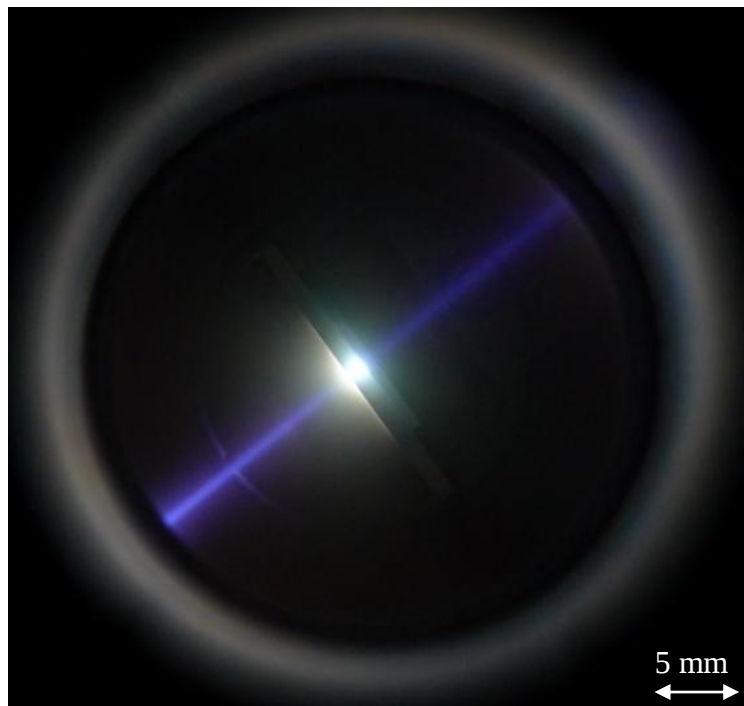
3.1. Toimintaperiaate

Näyte kiinnitetään suoraan irralliseen näytteenpitimeen, joka toimii samalla maskilevynä. Näyte liimataan pitimeen niin, että osa näytteestä (normaalisti n. 30 - 100 μm) on näkyvissä maskin yläreunan ylitse. Pidin asetetaan laitteeseen, jossa ionisuihku kohdistuu kohtisuorasti pitimen yläreunaa vasten (kuva 14). Ionisuihku on leveä, pinta-alaltaan n. yhden mm^2 :n suuruinen. Tällöin osa ionisuihkusta osuu pitimeen ja pitimen ylitse pääsevä osa suihkusta osuu näytteeseen. Kuvassa 15 nähdään digitaalisella

kameralla otettu kuva toiminnassa olevan BIB:n sisältä. Kuvasta näkyy hyvin Ar-ionisuihku sekä ionipommituksen aiheuttamaa fotonien emissiota valkoisena valona.



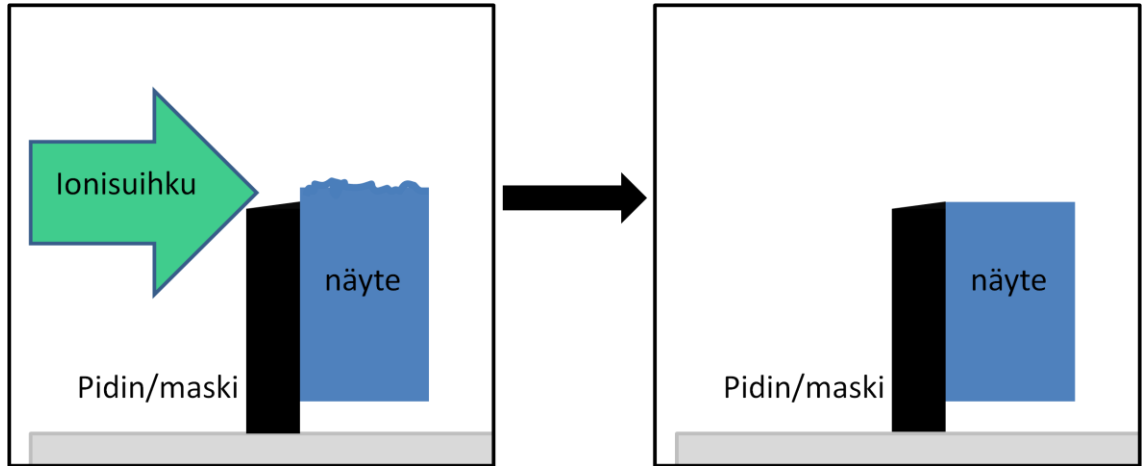
Kuva 14 - Periaatekuva laitteen toiminnasta sivultapäin katsottuna [3].



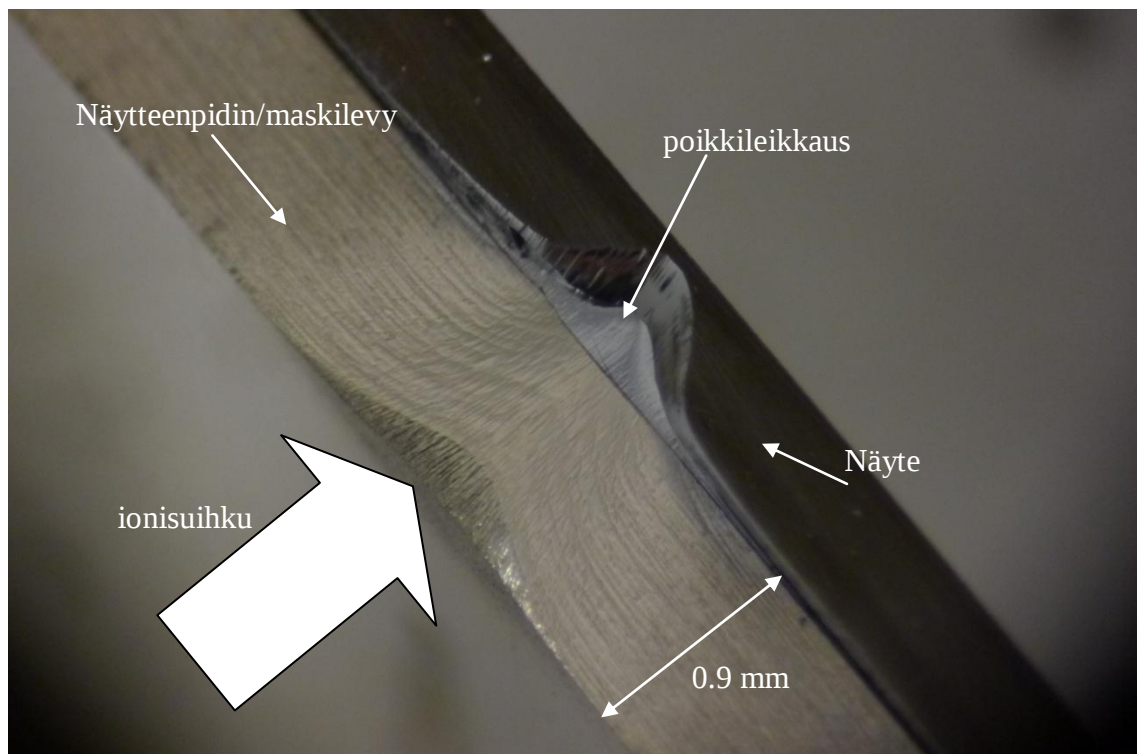
Kuva 15 - Kuvassa nähdään digitaalisella kameralla otettu kuva toiminnassa olevan laitteen sisältä ylhäältäpäin katsottuna. Kuvasta näkyy hyvin Ar-ionisuihku sinisenä sekä törmäyksissä emittoituvat fotonit valkoisena valona. Noin puolet ionisuihkusta osuu maskilevyyn, pieni osa osuu näytteeseen ja loppuosa menee näytteen yli. Näytteenpidin ja näyte näkyvät kuvan keskellä.

Ionipommitus poistaa hitaasti materiaalia näytteestä. Tarpeeksi pitkän pommituksen jälkeen kaikki materiaali pitimen yläpuolella olevasta näytteen osasta on saatu poistettua, jättäen jälkeensä tasaisen poikkileikkauksen ionisuihkun leveydeltä (kuva

16). Todellisuudessa poikkileikkaus on Gaussin jakauman muotoinen, koska ionisuihkun virta jakautuu Gaussin jakauman mukaisesti. Poikkileikkaus on yleensä keskiosasta syvyydeltään satojen mikrometrin pituinen eikä ulotu koko näytteen läpi, ellei näyte ole tarpeeksi ohut (kuva 17).



Kuva 16 - Periaatepiirros näytteen toiminnasta. Ionisuihku poistaa maskilevyn yläpuolella olevaa materiaalia näytteestä ja jättää puhtaan tasaisen poikkileikkauksen.



Kuva 17 - Digitaalisella kameralla otettu kuva poikkileikatusta näytteestä. Poikkileikkaus ei ole läpäissyt kokonaan näytettä.

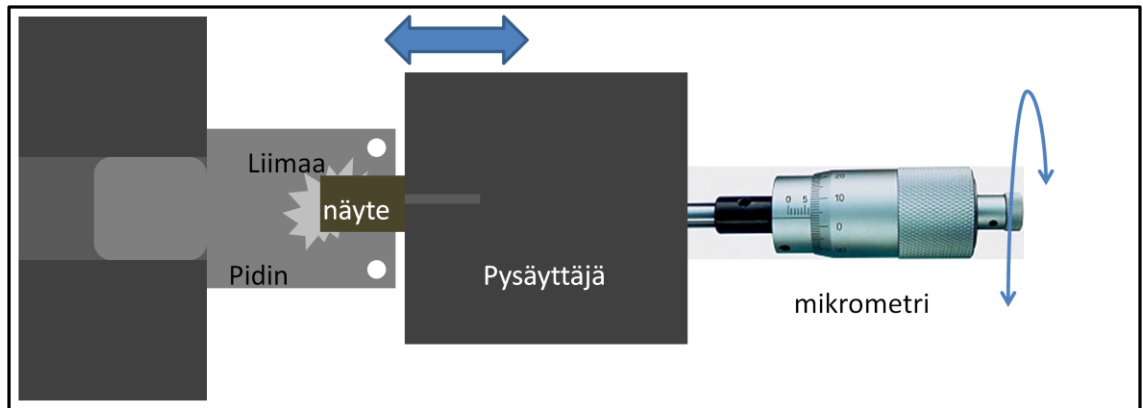
3.2. Rakenne

3.2.1. Näytteenpidin/maskilevy ja näytteen dimensiot

Laitteelle suunnitellut pitimet on tehty titaanista ja ne toimivat samalla maskilevynä. Niiden avulla näyte on helppo asettaa ionisuihkun eteen ilman erillistä suihkun kalibrointia, koska ne ovat vakiokorkuisia. Pitimien yläreuna on muotoiltu tarkoituksella hieman kaltevaksi (5° kulma), jonka tarkoituksena on ohjata ioneja kohti näytettä [19]. Pitimen tärkeä ominaisuus on myös johtaa lämpöä pois näytteestä, jonka vuoksi materiaalina käytetään hyvää lämmönjohdinta. Titaania käytetään pitimissä, koska sillä on huomattavasti alhaisempi sputterointisaanti verrattuna esimerkiksi alumiiniin tai kupariin [20][21], jonka vuoksi ne kestävät paremmin sputteroinnista aiheutuvaa eroosiota.

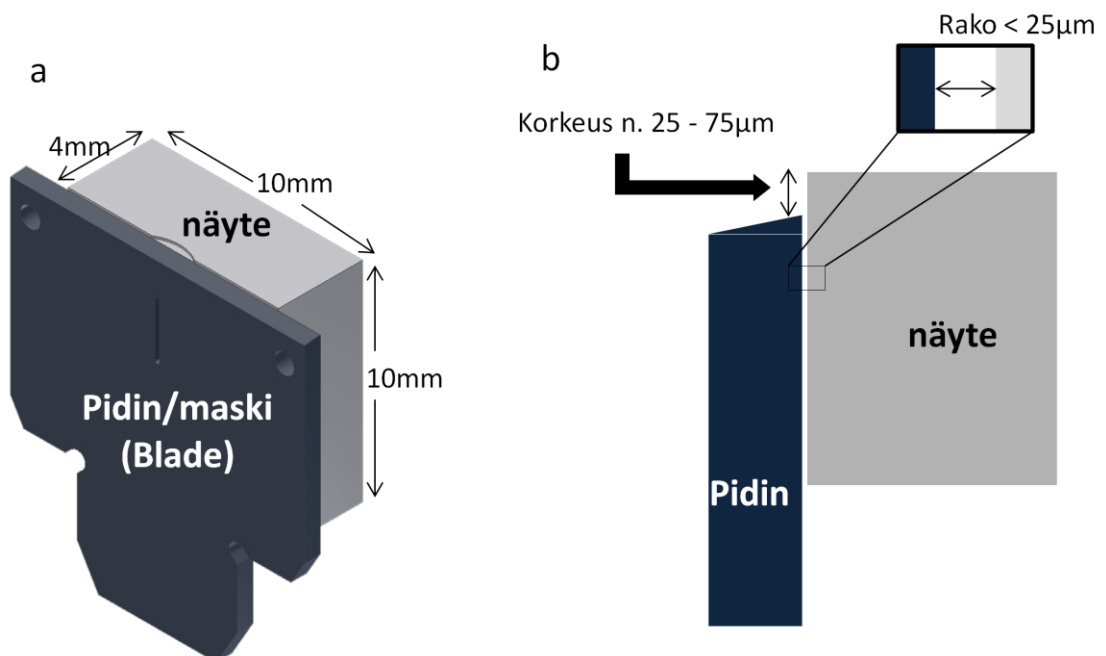
Näytettä voidaan tarkastella sputrauksen jälkeen muilla laitteilla ottamatta sitä pois pitimestä. Koska näyte pysyy pitimessä samassa kohdassa kiinni, niin se mahdollistaa myös sputrauksen jatkamisen samasta kohdasta. Pitimet eivät ole kertakäyttöisiä, mutta altistuvat myös sputrauksen aiheuttamalle eroosiolle. On tärkeää tarkkailla eroosion etenemistä pitimessä, sillä pahasti kulunut pidin ei toimi enää kunnolla ja sen vaikutuksesta aiheutuu huono poikkileikkaus. Yhden pitimen käyttöikä on n. 4 tuntia 6 kV jännitteellä.

Näyte kiinnitetään pitimeen yleensä hopealiimalla. Näyte voidaan kiinnittää myös teipillä tai vastaavalla menetelmällä. Hopealiima pitää näytteen hyvin kiinni pitimessä ja samalla parantaa sähköistä kontaktia näytteen ja pitimen välillä. Hopealiima toimii hyvin myös hyvin alhaisissa lämpötiloissa. Liiman käytön pienenä ongelmana on sen pursuaminen sputrausalueelle, jota tulisi välttää. Kiinnittämistä helpottaa huomattavasti kiinnityspenkki (*jig*) (kuva 18), jolla näytteen korkeutta voidaan säätää kiinnityksen yhteydessä mikrometrin avulla 10 µm:n tarkkuudella (normaali rako n. 50 µm). Mikrometrilla säädetään pitimen ja näytteenpysäyttäjän välinen rako sopivaksi, jonka jälkeen lisätään liima sekä näyte, joka työnnetään pysäyttäjää vasten. Sen jälkeen annetaan näytteen kiinnittyä pitimeen ja vedetään pysäyttäjä pois, jolloin pieni osa näytteestä jää pitimen yläpuolelle.



Kuva 18 - Havainnollistava kuva kiinnityspenkistä ylhäältä katsottuna.

Laitteiston rakenne asettaa tietyt rajat näytteen koolle. Liian suuri näyte ei fyysisesti mahdu laitteen pidinalustalle. Näytteen suurin sallittu koko on 10 mm x 10 mm x 4 mm (korkeus x leveys x paksuus) (kuva 19 a). Näyte on hyvä kiinnittää mahdollisimman tiukasti pitimeen, jotta näytteen ja pitimen välinen rako olisi mahdollisimman pieni. Laitteen valmistajan rajoitukset ovat raolle $<25\ \mu\text{m}$ ja korkeudelle $<75\ \mu\text{m}$ (kuva 19 b) [19].



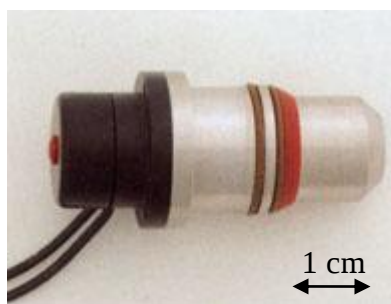
Kuva 19 - a) Näytteepidin/maskilevy ja näytteen maksimitat [3]. b) Pidin ja näyte sivulta katsottuna. Korkeus ja rako havainnollistettuna.

3.2.2. Vakuumlaitteisto

Laitteisto ei toimi ilman vakuumia, joten vakuumisysteemi on yksi tärkeimmistä laitteen osista. Vakuumisysteemiin kuuluu introkammio, sputrauskammio sekä tyhjiöpumput. Pääpumppuna toimii turbopumppu (*Molecular Drag Pump*, MDP), jota tukee sarjaan kytketty kalvopumppu (*Diaphragm Pump*, DP). Normaali tyhjiöpaine sputrauskammiossa on luokkaa 10^{-6} torr, joka saavutetaan ilmanpaineesta jo alle 15 minuutin pumppauksella [19]. Ionitykkien kaasusyöttö nostaa painetta yhteensä noin yhden kertaluokan verran. Näytealusta saadaan nostettua ja laskettua introkammion ja sputrauskammion välillä helposti ilman pitkiä pumppauksia. Introkammion ilmaus ja pumppaus tapahtuu alle kymmenessä sekunnissa, joten näytteen vaihto tai poikkileikkauksen väliaikainen tarkastelu voidaan suorittaa hyvin nopeasti.

3.2.3. Ionitykit

Kaksi Penning-tyyppistä [22][23] pienoisionitykkiä (kuva 20) on sijoitettu sputrauskammioon niin, että ionisuihkut kohdistuvat ristiin kammion keskelle, mihin näyte asetetaan. Penning-tyyppiset ionilähteet kuuluvat verkottomiin ionilähteisiin [24]. Ne koostuvat sylinterin muotoisesta ontosta anodista, jonka ympärillä maametallimagneetti. Sylinterin päissä on katodit, joiden keskellä toisessa on kaasusyöttö ja toisessa ulosmenoaukko. Niissä ei ole kuluvia osia, jonka ansiosta niiden huoltaminen on vähäistä ja käyttöikä on pitkä. Ionitykkien maksimikiihdytysjännite on 6 kV. Molempia tykkeitä vastapäätä kammiossa on Faradayn kupit [25], joilla seurataan ionisuihkujen virtoja.

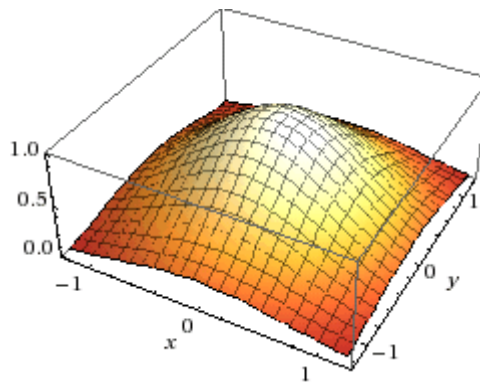


Kuva 20 - Penning-tyyppinen pienoisionitykki. [26]

Näytealusta pyörii sputrauskammion keskellä ja ionitykit kytkeytyvät vuorotellen päälle, kun näyte on suunnattuna vuorotellen toista tykkiä kohden, ja pois päältä, kun näyte kääntyy tykistä pois päin. Yksi tykki on päällä pyörähdysen aikana 60 asteen

sektorilla. Laite voi toimia vain yhdelläkin tykillä, mutta kahden tykin käyttö parantaa laitteen tehokkuutta sekä vähentää yhteen ionitykkiin kohdistuvaa räsistystä [19]. Näytealustan pyörimisen tarkoituksena on vähentää pinnanmuotojen vaikutusta poikkileikkaukseen eli niin sanottua verhoutumisefektiä (*curtain effect*) [13]. Vastaava vaikutus voidaan saada keinuttamalla näytettä edestakaisin ± 30 astetta. Pintasyövytystä varten voidaan käyttää toista asetusta, jossa molemmat ionitykit ovat aktiivisia koko 360 asteen pyörähdysajan aikana.

Ionitykkien kalibrointi on suoritettava aina, kun tykkejä on siirretty tai irrotettu. Ionitykkeitä ja siten ionisuihkua voidaan manuaalisesti liikuttaa x- ja z-suunnassa sekä kallistaa 0° - 10° ylä- tai alaviistoon. Kalibroinnissa ionisuihkut kohdistetaan kalibroitinäytteen avulla pienen reiän kohdalle. Normaalissa käytössä suihkut ovat kohdistettu x- ja z-suunnassa samaan kohtaan ja kallistuskulma on 0° . Ionitykeistä lähtevien suihkujen muoto on suunnilleen Gaussinen (kuva 21), jonka puoliarvoveveys 6 kV:n jännitteellä on luokkaa 750 - 1000 μm [27]. Ionisuihkut voidaan myös kohdistaa tahallisesti eri kohtiin, jotta saadaan leveämpi sputrausala, mutta tällöin menetetään tehokkuutta.



Kuva 21 - 2D Gaussin funktio ($f(x,y) = Ae^{-\frac{(x^2+y^2)}{2\sigma^2}}$)

3.2.4. Mikroskooppi

Sputrauskammioon voidaan nähdä pienen ikkunan läpi ja sputrausprosessia voidaan seurata käytön aikana. Laitteeseen liitetty optinen mikroskooppi voidaan tuoda ikkunalle ja mikroskoopin kuva näytteestä välittyy monitoriin. Muodostuva hionta-alue on mm^2 :n kokoluokkaa, joten se pystytään erottamaan mikroskoopilla. Hiontaa voidaan siis seurata reaaliaikaisesti.

3.3. Erikoistoiminnot

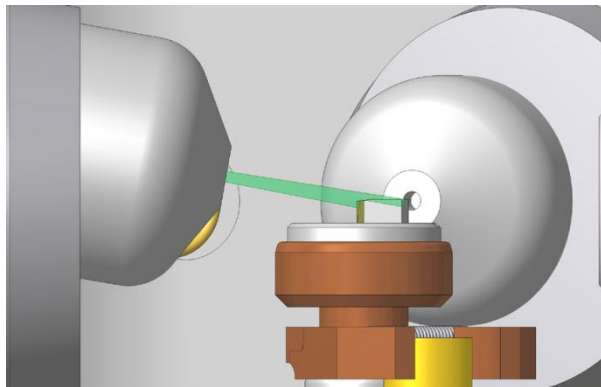
3.3.1. Nestetyyppijäähdytys

Sputrauskammion yhteyteen on liitetty pieni säiliö, johon voi laittaa nestetyppeä. Nestemäinen typpi jäähdyttää säiliön sekä siitä sputrauskammioon menevän lämmönjohtimen n. -200 °C lämpötilaan. Johtimen päässä on metallinen harjaspää, joka koskettaa pyörivää näytealustaa johtaen siitä lämpöä pois. Johtimeen on liitetty myös lämmitin, jolla johdin voidaan lämmittää haluttuun lämpötilaan. Jäähdytyksen kontrolloivaksi voidaan säätää rajalämpötila (-200 °C ja 105 °C väliltä), jonka ylittyessä lämmitin sammuu. Kun lämpötila laskee typen vaikutuksesta taas rajan alapuolelle, lämmitin käynnistyy. Näin lämpötila pysyy johtimessa vakiona.

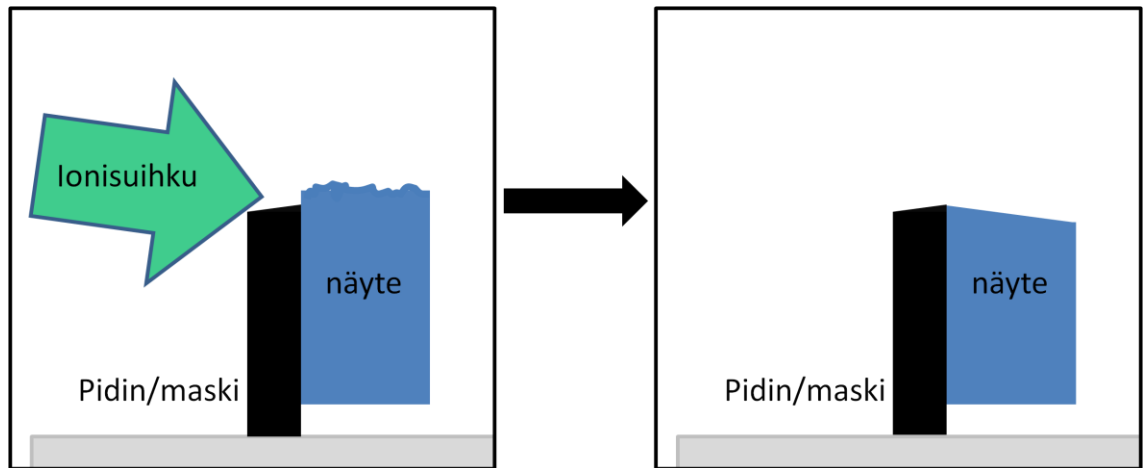
Vaikka johtimen minimilämpötila olisi -200 °C, näytteenpidin saavuttaa minimissään vain (-120 ± 25) °C lämpötilan [19]. Pidin jäähtyy pienellä viiveellä verrattuna johtimeen. Kestää n. 20 minuuttia, että pidin saavuttaa -100 °C lämpötilan [19]. Näyte saavuttaa yleensä saman lämpötilan kuin pidin, mutta jäähtyminen voi kestää hieman kauemmin riippuen näyttemateriaalista ja liima-aineesta. Näytteen jäähtymisen kannalta on erityisen tärkeää, että näytteenpidin johtaa hyvin lämpöä.

3.3.2. Kallistuskulma

Ionitykit voidaan kallistaa ylä- tai alaviistoon 0°-10°. Tätä voidaan hyödyntää, kun halutaan päästä esimerkiksi syvemmälle näytteeseen. Vinottain tehdyllä poikkileikkauksella voidaan myös ikään kuin suurentaa kerrosten paksuutta, jolloin on mahdollista saada ohuet kerrokset paremmin esiin.



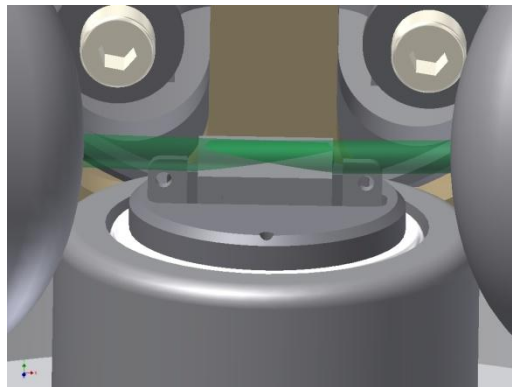
Kuva 22 - Ionitykki kallistettu alaspäin sivulta katsottuna [3]



Kuva 23 - Kallistetun ionisuihkun periaatekuva

3.3.3. Pintaetsaus

Ionisuihkujen tulokulman muuttaminen mahdollistaa myös pintojen etsauksen. On mahdollista asettaa näyte vaakatasoon, jolloin ionisuihku kohdistuu laajalle alueelle näytteen pintaan. Ionitykit voidaan pakottaa olemaan päällä yhtä aikaa tai vuorotellen koko 360° pyörimisen ajaksi. Tällä tavoin voidaan esimerkiksi kiillottaa käsin hiottu näyte paremmaksi suhteellisen suurelta alueelta. Pintaetsaus vaatii hieman erilaisen näytteenpitimen. Ionisuihkujen tulokulmalla ja ionien kiihdytysjännitteellä voidaan säätää etsauksen aggressiivisuutta.



Kuva 24 - Pintaetsauksessa ionisuihkut kohdistuvat vaakatasossa olevan näytteen pinnalle [3]

3.4. Huomioitavaa

3.4.1. Näytteen muodot ja koko

Näytteet eivät ole aina tasaisia, eikä oikean kokoisia tai muotoisia. Sen takia näytteitä on usein esikäsiteltävä ennen liimausvaihetta. Näytettä voidaan leikata ja hioa sopivaksi riippuen näytteestä. Valaminen epoksimuoviin on joskus hyödyllistä esimerkiksi

jauhemaisten näytteiden kanssa. Välillä näytteiden kanssa on käytettävä soveltavaa ajattelutapaa.

3.4.2. Kuumeneminen

Ionipommituksen aikana näyte kuumenee aina huomattavasti. Varsinkin huonosti lämpöä johtavilla materiaaleilla kuumeneminen voi olla ongelmallista. Kiinteä Si-näyte kuumenee 5 kV ionipommituksessa noin 50 °C [19]. Lämpötilan nousua näytteessä voidaan rajoittaa jäähdyttämällä sitä nestetypellä, parantamalla johtavuutta esimerkiksi pinnoitteen avulla, tai ”epäkohdistamalla” ionisuihkuja. Epäkohdistaminen tarkoittaa suihkujen kohdistamista eri kohtiin, jolloin lämpötilaa nostava energia jakautuu suuremmalle alueelle ja siten paikallinen lämpötilan nousu jää hieman pienemmäksi.

3.4.3. Takaisinhärmistyminen

Ionisputteroinnissa näytemateriaali irtoaa eli sublimoituu. Höyrystynyt materiaali pyritään pumppaamaan pois kammioista, mutta se voi kuitenkin osittain härmistyä takaisin näytteen pinnalle. Varsinkin reikiin jäävä kaasu härmistyy helposti reiän seinämiin. Tämä havaitaan parhaiten näytteenpitimen seinämässä, koska näytteen ja pitimen väliin jää aina tilava rako.

3.4.4. Verhoefekti

Näytteen pinnan topografiset muodot vaikuttavat oleellisesti siihen, miten tasaisesti ionisuihku osuu pinnalle. Epätasaisuudet aiheuttavat varjoja taakseen eikä ionisuihku pääse osumaan niihin kohtiin ennen kuin varjojen edessä oleva materiaali on poistettu. Tästä syystä etsaus on epätasaista niin kauan, kun pinta on epätasainen. Epätasaisuus voidaan havaita ionisuihkun suuntaisina laaksomaisina tai hyvin ohuina juovina, jotka muodostavat verhomaisen kuvion materiaalin pinnalle. Verhoutumista on pyritty vähentämään pyörivällä näytealustalla. Pyörimisen ansiosta ionisuihku osuu myös varjokohtiin eri tulokulmalla ja täten vähentää verhoefektiä.

4. BIB-sputrausnopeustestit

Tässä kappaleessa tarkastellaan BIB:n sputrausnopeuksia eri asetuksilla ja vertaillaan tuloksia teoreettiseen malliin. Sputteroinnit tehdään Si-standardinäytteisiin ja mittaukset sekä poikkileikkausten tarkastelut suoritetaan JEOL JSM-6335F kenttäemissio-

pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (FE-SEM), johon on liitetty röntgenanalysaattori (EDS). Elektronimikroskoopissa kuva muodostetaan pääosin kahdella eri tavalla. Ensimmäinen tapa on käyttää sekundaarielektroneja (SE) ja toinen on takaisin sironneiden elektronien (BSE, *Back Scattered Electrons*) käyttö. SE-kuvissa saadaan hyvä resoluutio ja pinnan muodot hyvin näkyviin. BSE-kuvissa raskaat alkuaineet näkyvät kirkkaampina kuin kevyet alkuaineet, mutta kuva kärsii resoluutiossa eikä pinnan muodot tule yhtä hyvin esiin kuin SE-kuvissa.

4.1. Teoreettinen malli

Sputterointinopeuksien laskemiseksi voidaan käyttää kaavaa

$$z/t = \frac{M}{rN_A e} S j_p, \quad (2)$$

missä z on sputteroidun kerroksen paksuus (m), t on aika (s), M on kohdemateriaalin moolimassa (kg/mol), r on kohdemateriaalin tiheys (kg/m³), N_A on Avogadron luku ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$), e on elektronivaraus ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$), S on sputterointisaanti (atomia/ioni) ja j_p on ionisuihkun virtatiheys (A/m²) [21]. Parametreille M ja r käytetään arvoja kirjallisuudesta [28]. Luvussa 2 käytiin läpi, miten eri asiat vaikuttavat sputterointisaantiin. Kiinnostavimmat muuttujat mittauksissa ovat ionin energia ja tulokulma sekä kohdemateriaali, jotka kaikki vaikuttavat saantiin. Ionisuihkun virta on riippuvainen kiihdytysjännitteestä sekä ionitykistä (käytössä olevien penning-ionitykkien maametallimagneetit ja niiden aiheuttamat magneettikentät ovat hieman erilaiset, jonka vaikutuksesta myös ionisuihkujen virrat ovat hieman erilaiset). Ionisuihkujen virtaan vaikuttaa myös oleellisesti Ar-kaasun paine, joka pidetään mittauksissa vakiona. Ionisuihkujen virtatiheydet voidaan määrittää kokonaisvirtojen ja ionisuihkun geometrian avulla. Ionisuihkujen kokonaisvirrat määritettiin kokeellisesti.

4.2. Jännitteen vaikutus ionisuihkun virtaan

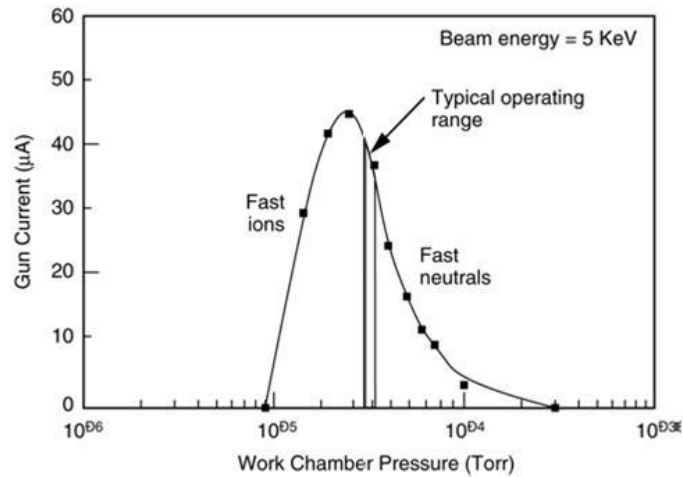
Tämän testin tarkoitus oli tarkastella ionitykkien käyttöjännitteen vaikutusta ionisuihkun kokonaisvirtaan. Ionitykkien käyttöjännitettä nostettiin 1-6 kV välillä ja ionisuihkun kokonaisvirtaa tarkkailtiin. Mittaus suoritettiin kahteen kertaan ja laskettiin keskiarvot. Näytettä tai pidintä ei käytetty, sillä pidin olisi jo itsessään estänyt osan ionisuihkun pääsystä ilmaisimelle. Taulukossa 1 on esitetty mittausten tulokset.

Taulukko 1- Jännitteen vaikutus ionisuihkun virtaan

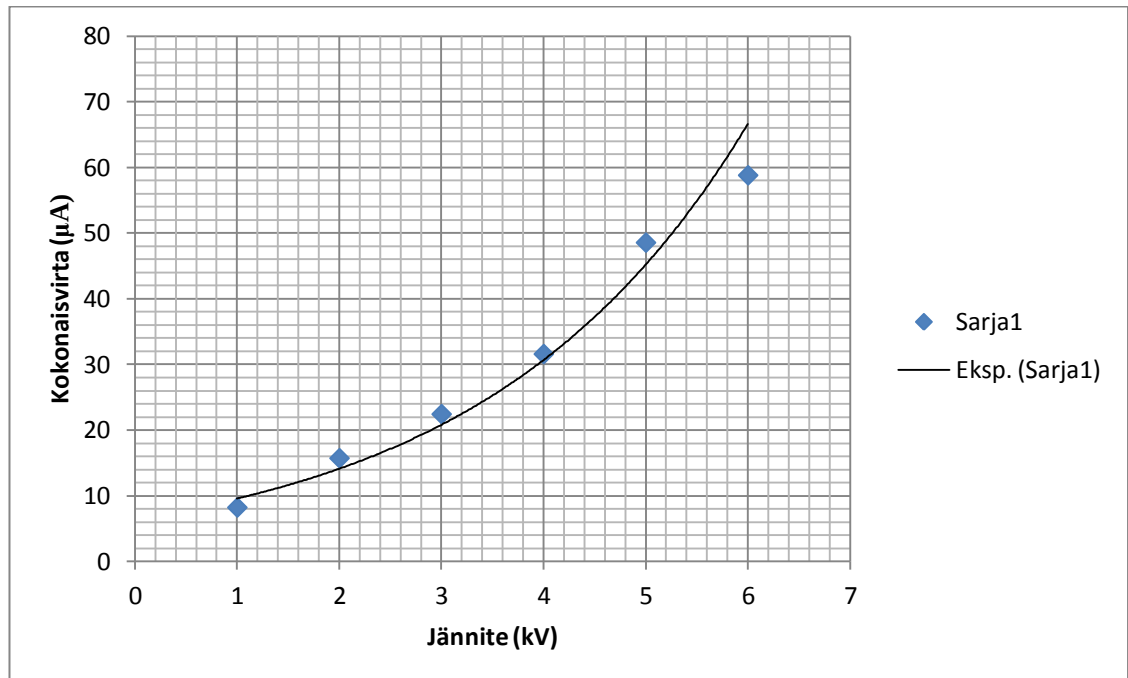
Jännite (kV)	Kokonaisionivirta (μA)				Keskiarvo (μA)	+ neutraalit (μA)
	Vasen ionitykki		Oikea Ionitykki			
6	54,1	55	52,7	52	53,5	58,8
5	45,2	44,9	43,6	42,8	44,1	48,5
4	29,1	29,1	28,3	28,3	28,7	31,6
3	21,2	19,7	20,9	19,7	20,4	22,4
2	14,3	14,3	14,3	14,2	14,3	15,7
1	7,8	7,7	7,2	7,1	7,5	8,2

Faradayn kupit eivät havaitse neutraaleja atomeja. Ionisuihkun mukana kuitenkin kulkee myös nopeita neutraaleja atomeja, jotka vaikuttavat sputraukseen yhtä voimakkaasti kuin ionit. Ionien ja neutraalien atomien määrää voidaan kontrolloida kaasusyötöllä. Kaasun määrää lisäämällä virtatiheys kasvaa ionisaatioiden kasvaessa. Samalla myös kiihtymisvaiheen elektronipilven läpi menevien ionien neutraloitumisen todennäköisyys kasvaa. Tietyssä kohdassa neutralisoitumisten määrä kasvaa suuremmaksi kuin ionisaatioiden määrä ja neutraalien atomien suhde ioneihin kasvaa. Mittauksissa kaasun määrä on määritetty niin, että noin 10 % ionisuihkusta on neutraaleja atomeja. Täten kokonaisionivirtaan on vielä lisättävä neutraalien atomien osuus. Kuvassa 25 on esitetty kaasusyötön (havaitaan paineen muutoksena) vaikutusta ionisuihkun virtaan. Kuvaajaan on merkitty myös ionisuihkulle tyypillinen käyttöalue.

Kuvaan 26 on piirretty jännitteestä riippuva ionivirran käyrä, josta voidaan nähdä, että ionivirta kasvaa eksponentiaalisesti jännitteen kasvaessa. Normaalisti ionipoikkileikkaajalla käytetään maksimijännitettä eli 6 kV, koska sillä saadaan suurin sputrausnopeus. Pienempää jännitettä käytettäessä on otettava huomioon sekä ionivirran pieneneminen että ionien kineettisen energian pieneneminen.



Kuva 25 - Ionitykin virta sputrauskammio paineen funktiona. Normaali käyttöalue merkattu kuvaajaan. [19]



Kuva 26 - Ionisuihkun virta kiihdytysjännitteen funktiona

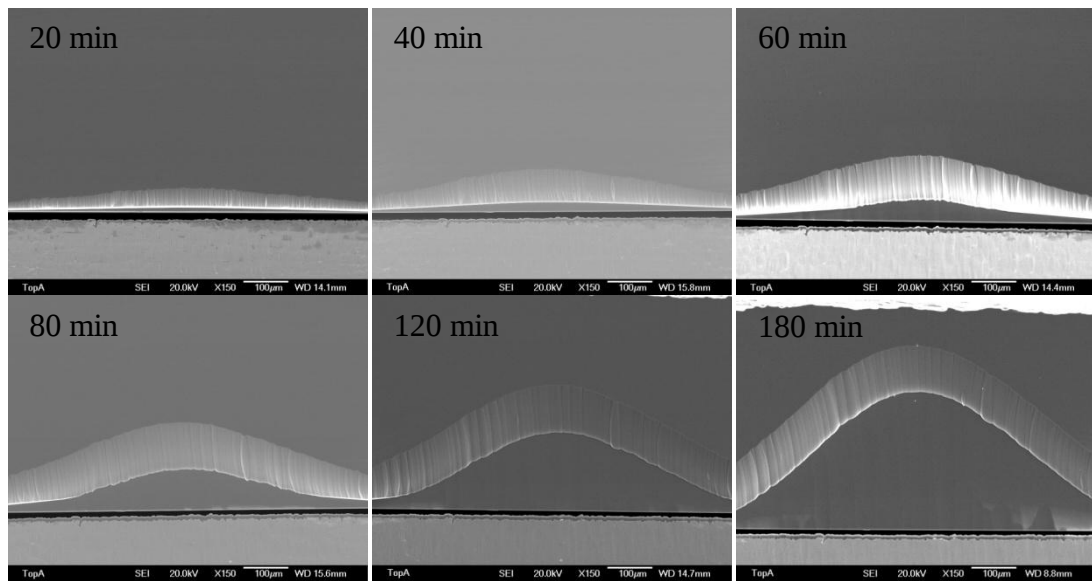
4.3. Sputrausnopeudet

Ionipoikkileikkaajan tehokkuutta testattiin mittaamalla poikkileikkausalan syvyyttä ajan funktiona. Käytettävän kiihdytysjännitteen sekä näytteen korkeuden eli sputrausalan vaikutusta mitattiin Si-standardinäytteillä.

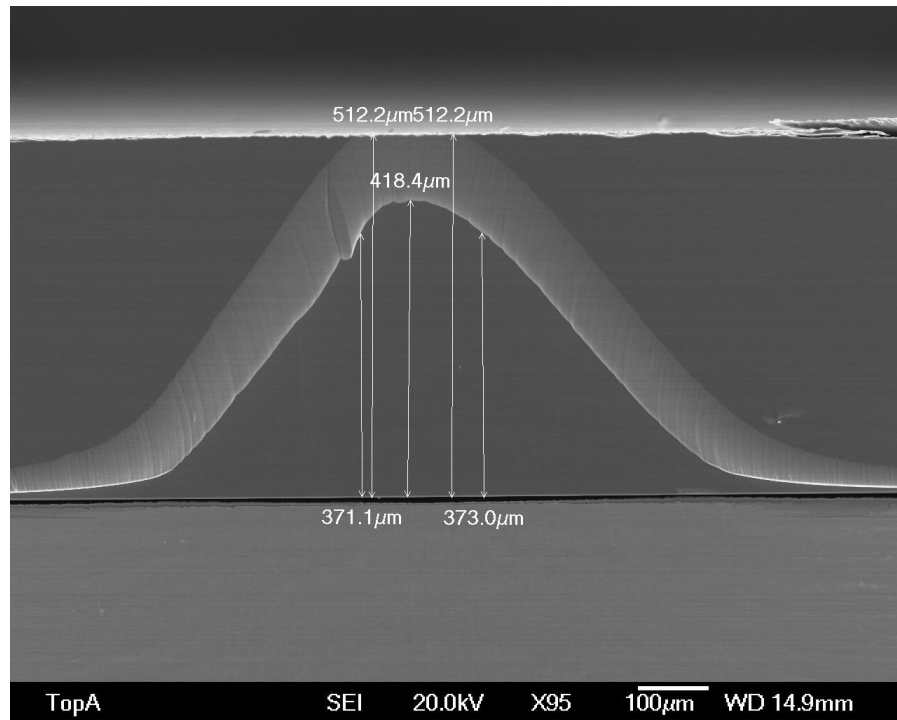
4.3.1. Jännitteen vaikutus sputrausnopeuteen

Kuten edellisessä luvussa jo todettiin, ionitykkien jännite vaikuttaa sekä ionisuihkun energiaan että virtaan. Mittauksia suoritettiin kuitenkin sputrausnopeuksien

määrittämiseksi kuudella eri jännitteellä (1-6 kV). Mittauksissa käytettiin Si-standardinäytteitä ja näytteiden korkeus pitimestä oli n. 40 - 60 μm . Mittauksissa ei käytetty jäähdytystä ja ionitykit olivat normaalissa kulmassa (0°). Näytteitä sputrattiin yhteensä useiden tuntien ajan. Poikkileikkausala tarkasteltiin välillä elektronimikroskoopilla, jonka avulla mitattiin hiotun alan syvyyttä. Kuvasta 27 nähdään, miten poikkileikkaus etenee Si-näytteessä. Näytteistä mitattiin poikkileikkausalan syvyys leikkaussuunnassa sputrausnopeuksien määrittämiseksi. Syvyys mitattiin kolmesta kohtaa n. 150 μm leveydeltä, joista laskettiin keskiarvo (kuva 28).



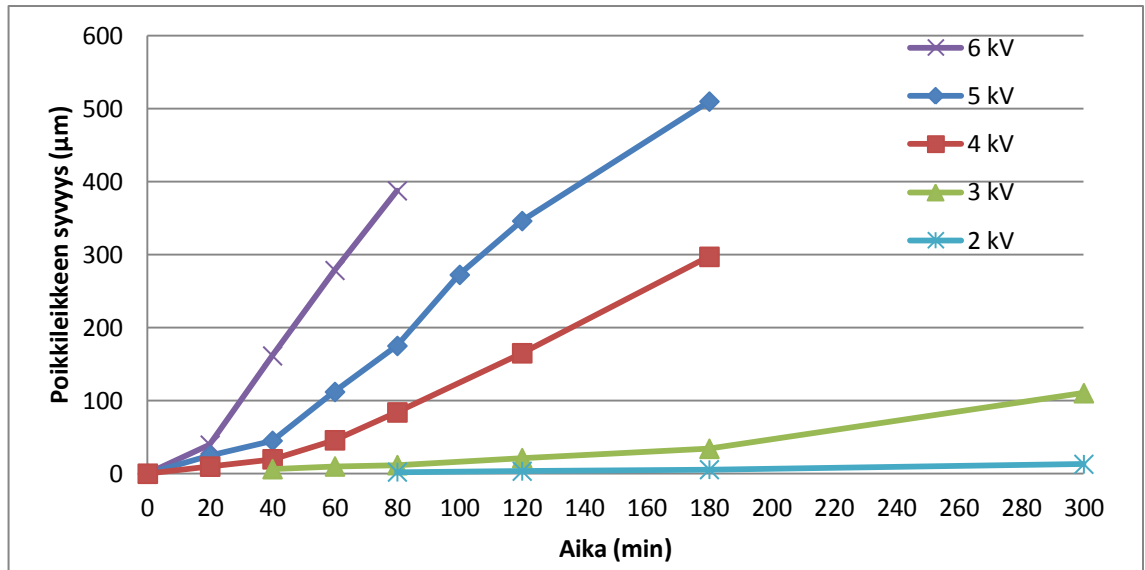
Kuva 27 - SE-kuvat Si-standardinäytteen poikkileikkauksesta eri sputrausaikojen jälkeen. Ionisuihkun energia 4 keV. Mittapalkin pituus 100 μm .



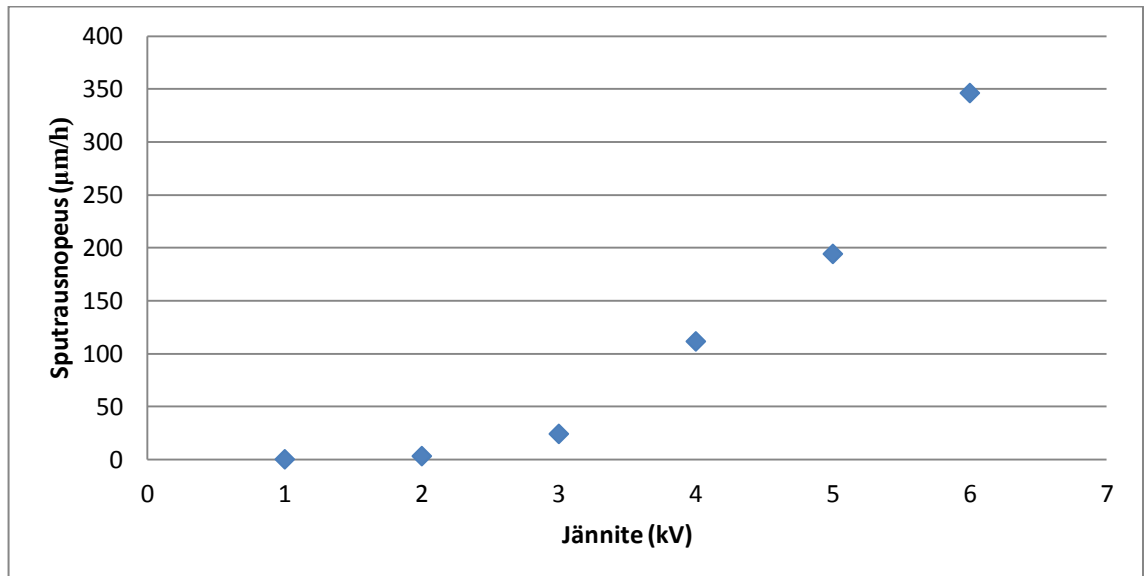
Kuva 28 - SE-kuva Si-standardinäytteestä, sputrattu 80min, 6kV

Mittausten tulokset on esitetty kuvassa 29. Kuvasta puuttuu 1 kV:lla tehty mittausta, sillä sen sputrausnopeus oli huomattavan alhainen (edes 480 min sputraus ei aiheuttanut näkyvää poikkileikkausta). Käyrien perusteella näyttää siltä, että sputterointinopeus kiihtyy alun jälkeen (n. 20 - 40 min) jännitteestä riippuvaan vakionopeuteen. Jokin toistaiseksi tuntematon tekijä siis vaikuttaa sputterointinopeuteen.

Käyrien alkuosien epälineaarisuudesta huolimatta kuvaajasta määritettiin sputrausnopeudet eri jännitteen arvoilla sovittamalla lineaariset suorat käyriin niin, että ensimmäiset 20 minuuttia jätettiin huomioimatta. Kuvassa 30 on esitetty nopeudet jännitteen funktiona. Tuloksista havaitaan nopeuden eksponentiaalinen kasvu jännitteen kasvaessa.



Kuva 29 - Poikkileikkeen syvyys ajan funktiona.

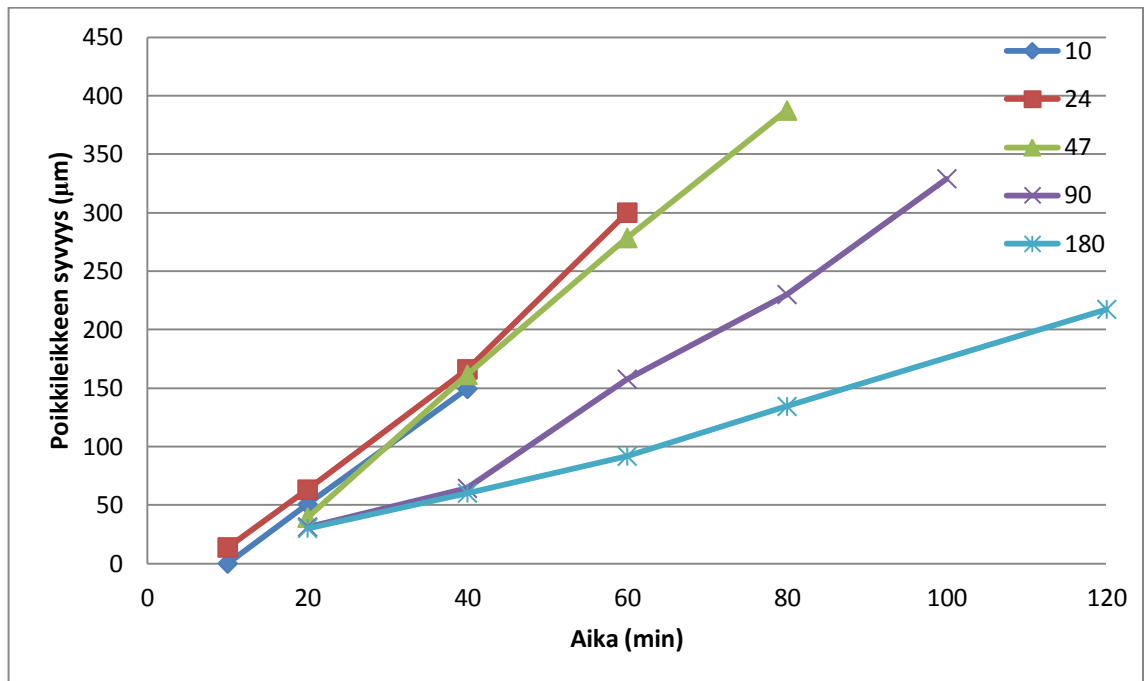


Kuva 30 - Sputrausnopeus jänniteen funktiona

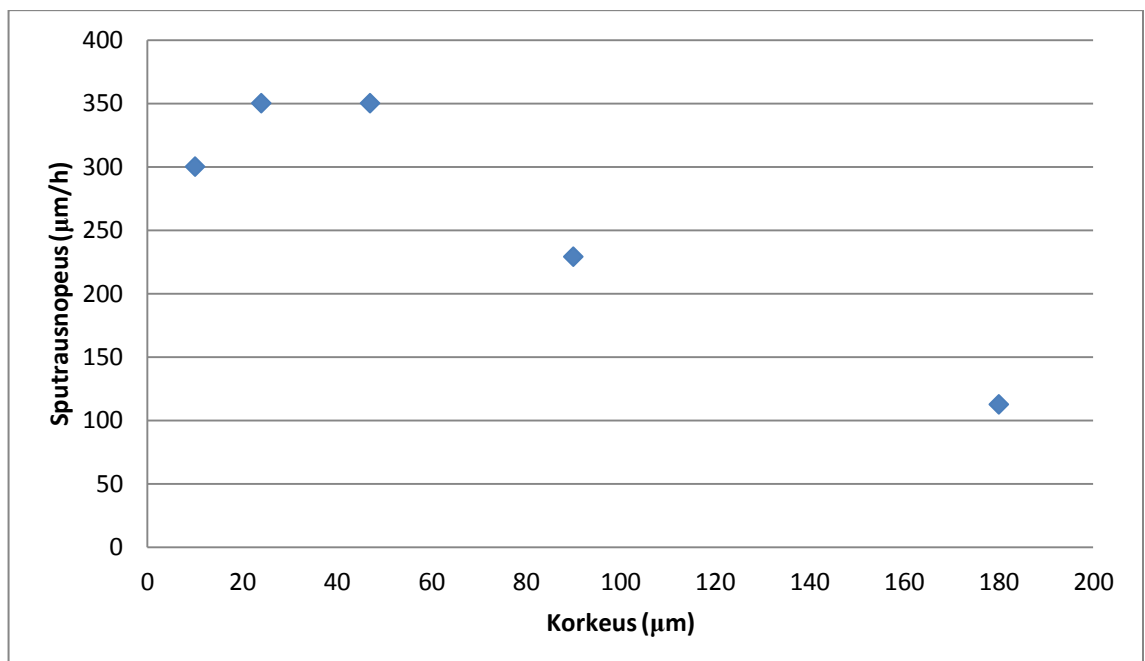
4.3.2. Näytteen korkeuden vaikutus sputrausnopeuteen

Mittaukset suoritettiin viidelle eri Si-standardinäytteelle, joiden korkeudet vaihtelivat (10 - 180 μm). Korkeus vaikuttaa käytännössä vain sputrattavan alan suuruuteen. Sputraus tapahtui ilman jäähdytystä ja normaalissa kulmassa 6 kV kiihdytysjännitteellä. Näytteitä sputrattiin 40 - 120 min ja poikkileikettä tarkasteltiin välillä elektronimikroskoopilla. Poikkileikkeen syvyys mitattiin kolmesta kohtaa hiomakohdan keskeltä n. 150 μm alueelta ja laskettiin keskiarvot. Tulokset on esitetty kuvassa 31. Lineaaristen sovitusten avulla laskettiin sputrausnopeudet. Sovituksissa ei otettu

huomioon mittausten alkuosaa (10 min). Kuvassa 32 on esitetty sputrausnopeudet korkeuden funktiona.



Kuva 31 - Korkeuden vaikutus sputrausnopeuteen (Ioni = Ar 6keV, kohde = Si)



Kuva 32 - Sputrausnopeus korkeuden funktiona (Ioni = Ar 6keV, kohde = Si)

Oletuksena oli, että sputrausnopeudet olisivat rippumattomia näytteen korkeudesta (eli sputrausalan suuruudesta) kunhan sputrausala ei ole suurempi kuin ionisuihkun ala.

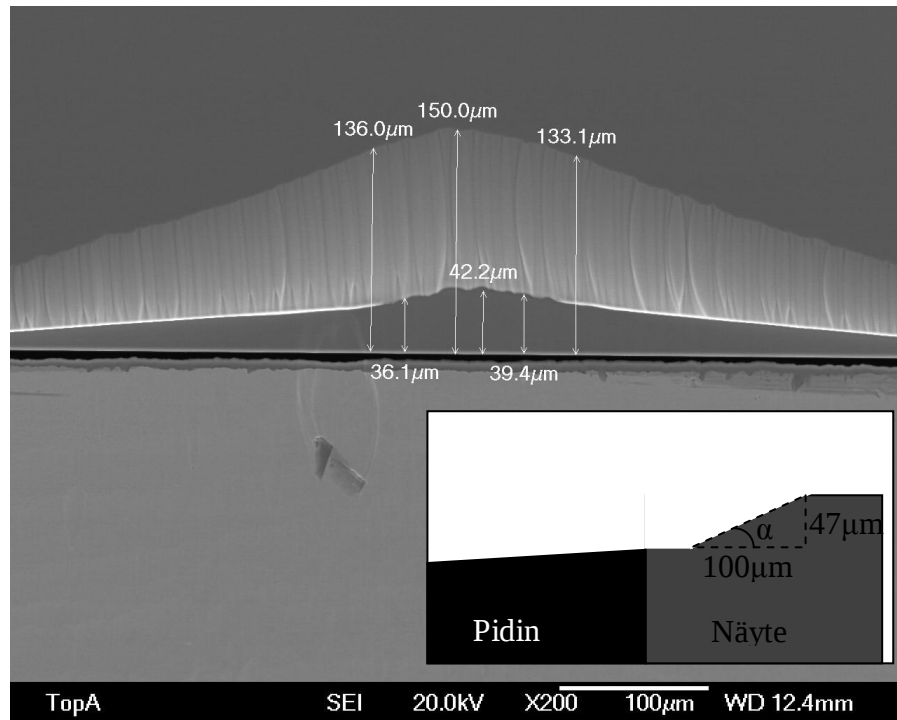
Havaitaan kuitenkin, että nopeus saa maksimiarvonsa 50 - 90 μm välillä, jonka jälkeen lähtee laskuun. Kuvaajan perusteella 10 μm :n korkeudella nopeus olisi hitaampi kuin 20 μm :n korkeudella. Tämä voidaan kuitenkin selittää sillä, että 10 μm :n näytteen poikkileikkava reuna ei ollut täysin vaakatasossa ja leikkaus meni näytteen läpi ennen aikojaan. Tästä syystä kyseisen näytteen viimeiset arvot ovat hieman liian pieniä, joka johti virheeseen sputrausnopeutta laskettaessa.

Kuvaajien perusteella näyttää siltä, että sputrausnopeus pysyy vakiona näytteen korkeudesta riippumatta pienillä korkeuksilla, mutta nopeus lähtee laskuun 50 μm jälkeen. Ionisuihkun sputrauskyky heikkenee jostain syystä tämän rajan jälkeen.

4.4. Havaintoja ja laskuja

Mielenkiintoinen havainto löydetään kaikkien nopeusmittausten alusta. Sputrausnopeudet eivät ole lineaarisia. Kaavan (2) mukaan sputterointinopeuden pitäisi olla lineaarinen ja riippua vain vakioarvoista. Mittausten perusteella sputterointinopeus kiihtyy sputteroinnin alussa ja saavuttaa maksiminopeuden vasta useiden minuuttien päästä, jonka jälkeen nopeus pysyy vakiona. SEM-kuvien perusteella näyttää siltä, että poikkileikkaus ei etene tasaisesti pystysuorana rintamana, kuten oletettiin. Sputrattavan alueen yläosa näyttää sputraantuvan nopeammin kuin alempi osa, jonka seurauksena seinämä ”kallistuu”.

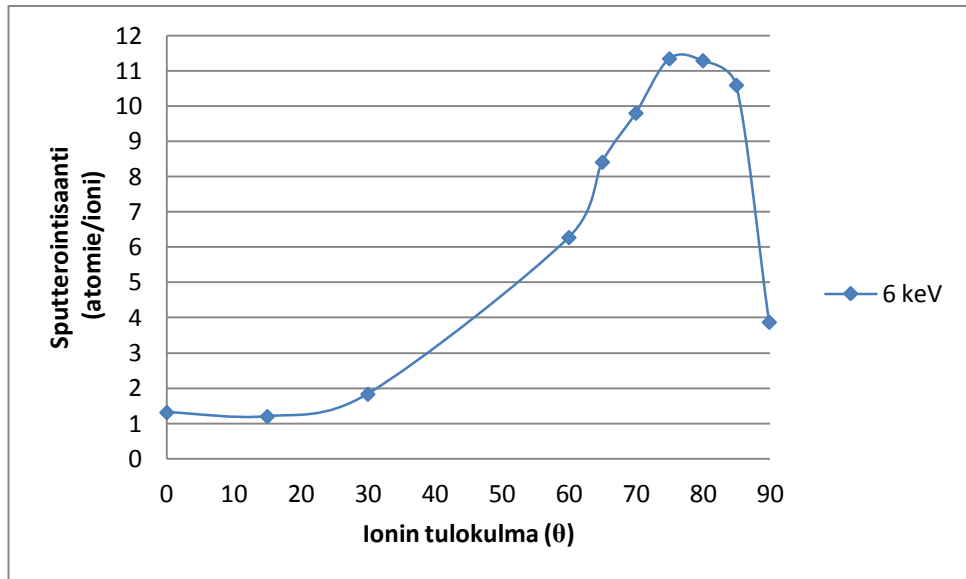
Otetaan esimerkiksi yksi mittauksista. Ilmiötä voidaan havaita sillä, että aluksi näytteen sputrattava reuna oli pystysuora ja 20 minuutin sputrauksen jälkeen sputrattava reuna on vino (kuva 33). Kuvan perusteella voidaan arvioida vinon seinämän kulma $\alpha = \tan^{-1} \frac{100\mu\text{m}}{47\mu\text{m}} \approx 27^\circ$.



Kuva 33 - SE-kuva kohtisuoraan ylhäältä. Si-näyte, korkeus 47 μm , 6 kV, 20 min sputraus. Poikkileikkaus on edennyt yläreunalta n. 100 μm pidemmän matkan kuin alareunasta. Pienemmässä kuvassa on havainnollistettu kallistumaa sivultapäin katsottuna.

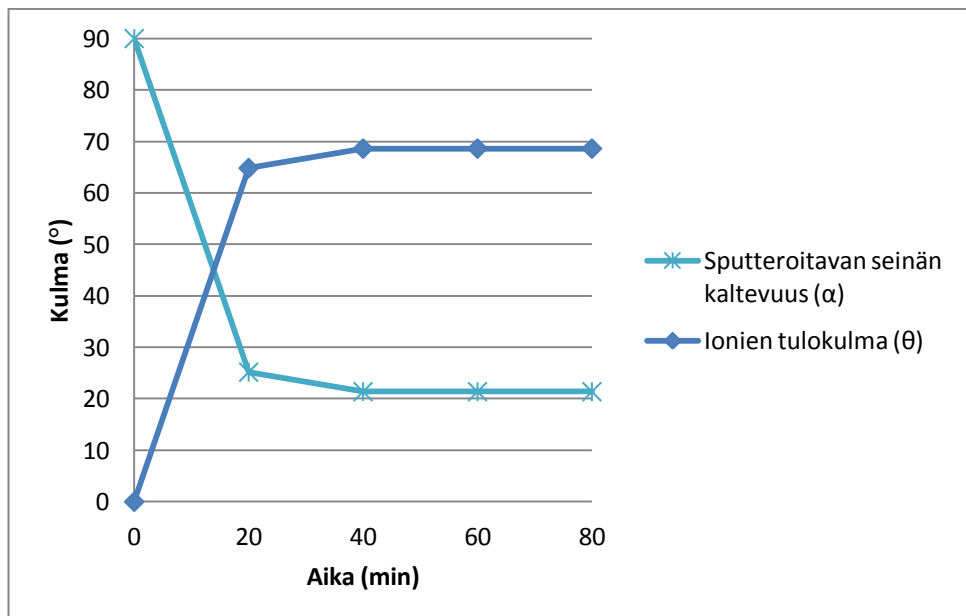
Tämä johtaa siihen, että ionisuihkun tulokulma muuttuu ajan funktiona sputteroinnin aikana. Sen seurauksena myös sputterointisaanti muuttuu ajan funktiona, sillä saanti riippuu ionien tulokulmasta. Koska sputterointinopeus on suoraan verrannollinen sputterointisaantiin, niin myös nopeus muuttuu ajan funktiona. Tämä voi siis selittää mitattujen nopeuksien epälineaarisuuden.

Teorian testaamiseksi vertailtiin kappaleessa 4.3.1 mitattuja 6 keV ionien arvoja teoreettisiin arvoihin. Teoreettisten arvojen laskemiseksi käytettiin kaavaa (2). Teoreettiset sputterointisaannit eri jännitteillä ja ionisuihkun tulokulmilla määritettiin TRIM-simulaatioilla (kuva 34). Ionisuihkun virrat eri jännitteillä määritettiin aiemmin (kuva 26).

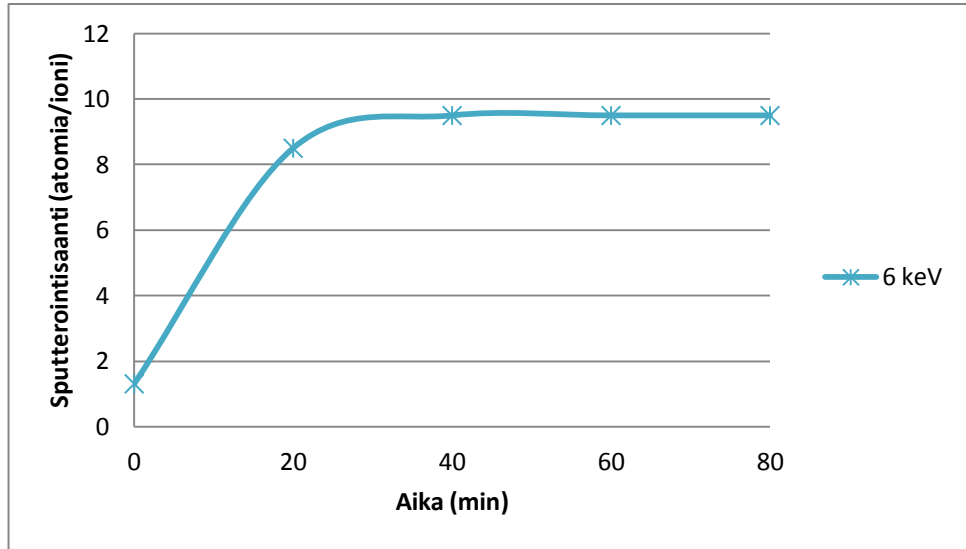


Kuva 34 - Sputterointisaanti 6 keV ionien tulokulman funktiona (TRIM-simulaatio)

Luvun 4.3.1 mittausten yhteydessä otettujen SEM-kuvien perusteella laskettiin sputteroitavan seinämän kaltevuus ajan funktiona. Kulmat $\alpha(t)$ määritettiin kuvan 33 mukaisesti. Arvot ovat esitetty kuvassa 35. Ionisuihkun tulokulma on $\theta(t) = 90 - \alpha(t)$. Kuvassa 36 on esitetty sputterointisaanti ajan funktiona $S(\theta(t))$, joka saatiin määritettyä kuvan 34 ja $\theta(t)$:n avulla (kuva 35).



Kuva 35 - Sputteroitavan seinämän kaltevuus ja ionien tulokulma ajan funktiona



Kuva 36 - Sputterointisaanti ajan funktiona 6 keV:n ioneille

Nyt voidaan laskea teoreettisesti kaavan (2) avulla sputteroinnilla tehdyn poikkileikkauksen syvyys ajan funktiona $z(t)$, jota voimme verrata mitattuihin arvoihin. Siille $r = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ja $M = 28,09 \text{ amu}$ [28]. Viimeinen korjauskerroin k tulee teoreettisiin arvoihin siitä, ettei ionisuihku kohdistu jatkuvasti näytteeseen. Kaksi ionitykkiä on päällä vain 120 asteen sektorilla. Tämän sektorin ajan näytealustan pyörimisnopeus on alhainen, mutta nopeus on suurempi pyörähtäessä loput 240 astetta. Tästä syystä yhden pyörähdyskierroksen aikana näytteeseen kohdistuu ionisuihku vain n. 2/3 kokonaisajasta. Aika laskettiin käsin. Lopullinen kaava on

$$z(t) = \frac{M}{r N_A e} \cdot k \cdot j_p \cdot \int S(t) dt. \quad (3)$$

Arvioidaan ionisuihkun keskimääräinen virrantiheys j_p ionisuihkun keskellä laskemalla Gaussista muotoa olevan ionisuihkun kokonaisvirta 0,4 mm halkaisijan alueella. Puoliarvoveveys on n. 0,8 mm 6 kV:lla [27]. Ionisuihkun kokonaisvirta I_{kok} määritettiin aiemmin. Gaussista muotoa oleva 2-ulotteinen yhtälö on muotoa

$$f(x, y) = \frac{I_{kok}}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x+y}{\sigma}\right)^2}, \quad (4)$$

missä σ on keskihajonta, joka voidaan määrittää puoliarvovevyyden avulla

$$\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2 \cdot \ln 2}}. \quad (5)$$

Yleisesti voidaan määrittää mikä tahansa ”osa-arvoveveys”

$$FWHM = 2\sqrt{2 \cdot \ln x} \cdot \sigma = \frac{FWHM}{\sqrt{\ln 2}} \sqrt{\ln x}, \quad (6)$$

missä $FW\underline{X}M$ on $1/x$ -osaleveys. Koska tiedetään FWHM, niin voimme laskea x :n arvon mille tahansa osaleveydelle. Lasketaan x kaavasta (6), kun $FW\underline{X}M$ on $0,4mm$.

$$\sqrt{\ln x} = \frac{FW\underline{X}M}{FWHM} \sqrt{\ln 2} = \frac{0,4mm}{0,8mm} \sqrt{\ln 2}$$

$$\Rightarrow x = e^{\frac{1}{4} \ln 2}.$$
(7)

Integroidaan kaava (4) osaleveyden yli x :n ja y :n suhteen, jotta saadaan pinta-alan $A = \pi \cdot (\frac{1}{2}FW\underline{X}M)^2$ alueelle jäävä virta $I(x)$.

$$\int_{-\frac{1}{2}FW\underline{X}M}^{\frac{1}{2}FW\underline{X}M} \int f(x, y) dx dy = I_{kok} \cdot (\operatorname{erf}(\sqrt{\ln x}))^2 = I(x).$$
(8)

Lasketaan virta $I(x)$, kun $FW\underline{X}M = 0,4mm$ käyttäen edellä laskettua x :n arvoa.

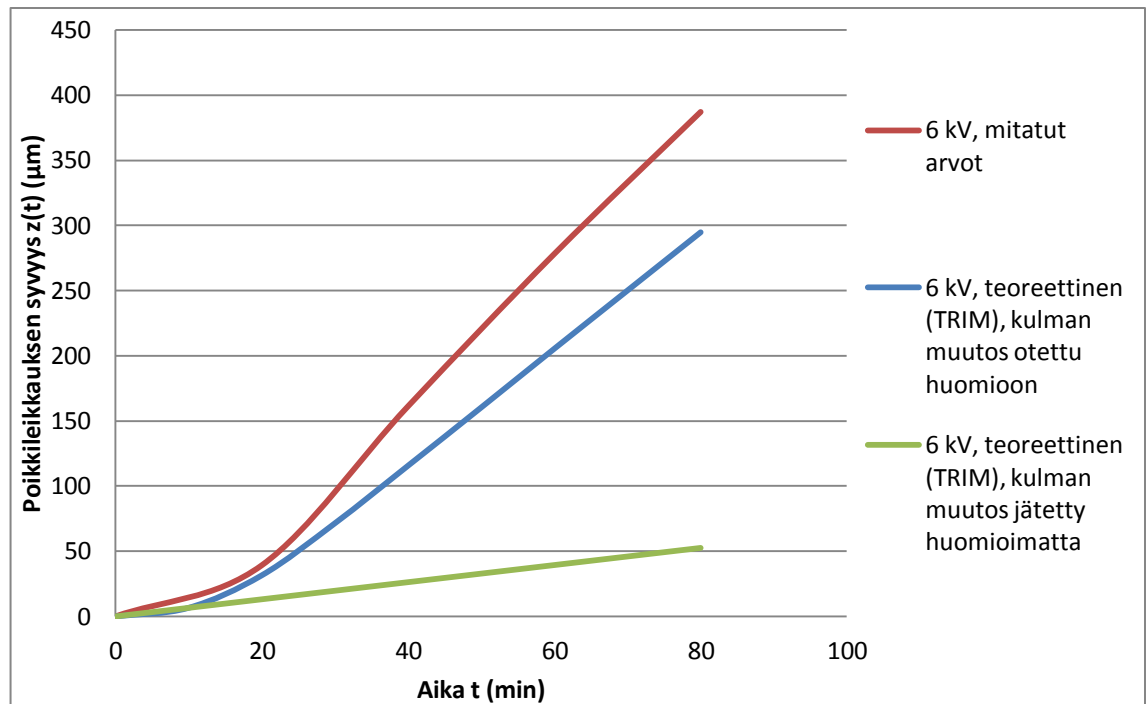
$$I\left(e^{\frac{1}{4} \ln 2}\right) \approx I_{kok} \cdot 0,20 = 58,8\mu A \cdot 0,2 = 11,8\mu A.$$
(9)

Nyt voidaan laskea keskimääräinen virrantiheys j_P pinta-alan A suuruisella alueella.

$$j_P = \frac{I\left(e^{\frac{1}{4} \ln 2}\right)}{A} = \frac{11,8\mu A}{\pi \cdot (0,2mm)^2} \approx 93,6 \frac{\mu A}{mm^2}.$$
(10)

Havaintojen ja kaavan (3) avulla laskettiin teoreettinen poikkileikkauskäyrä ajan funktiona sekä kulman muutos otettuna huomioon että ilman muutosta (ionisuihku koko ajan kohtisuorassa näytettä kohti). Kuvassa 37 on esitetty mittausten ja teoreettisten laskujen avulla tehdyt käyrät. Lasketaan vielä esimerkkinä poikkileikkauksen syvyys 6 kV jännitteellä ajanhetkellä 60 min. Saannin integraalifunktiota approksimoidaan summaamalla aikavälit Δt (10min) yhteen.

$$\begin{aligned} & z(60min) \\ &= \frac{M}{rN_A e} \cdot k \cdot j_P \\ & \cdot (S(0min) \cdot 10min + S(10min) \cdot 10min + S(20min) \cdot 10min \\ & + S(30min) \cdot 10min + S(40min) \cdot 10min + S(50min) \\ & \cdot 10min) \\ &= \frac{28,09 g/mol}{2,33 g/cm^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} 1/mol \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} As} \cdot \frac{2}{3} \cdot 93,6 \frac{\mu A}{mm^2} \\ & \cdot (1,4 \cdot 10min + 5,3 \cdot 10min + 8,5 \cdot 10min + 9,4 \cdot 10min + 9,5 \\ & \cdot 10min + 9,6 \cdot 10min) \\ &\approx \underline{204,8\mu m} \end{aligned}$$
(11)



Kuva 37 - Tulosten vertailua. Näyte 6 kV Si. Poikkileikkausten syvyys ajan funktiona. Kokeelliset S arvot kirjallisuudesta [21]

Edellä laskettiin sputteroitavan seinämän kallistuksen muutoksen vaikutus sputterointinopeuteen. Kuvaajan perusteella voidaan sanoa, että kvalitatiivisesti teoria toimii melko hyvin. Virherajat voidaan arvioida oletusten ja arvioiden vuoksi kuitenkin suureksi. Syitä seinämän kallistukselle on pohdittava erikseen. Yhtenä tekijänä voidaan ajatella näytteen yläreunan atomien mahdollisuutta irrota sekä sputrauspinnalta eli etureunasta että näytteen yläpuoliselta pinnalta, sillä ionin aiheuttama törmäysvyöry laajenee joka suunnassa ja atomin irrottamiseen vaadittiin vain pinnan suuntaista energiaa. Toinen tekijä voi olla pitimestä kimmonneiden ja näytteeseen osuvien ionien vaikutus.

5. BIB-poikkileikkaukset

Tähän lukuun on koottu BIB-laitteella tehtyjen näytteiden havaintoja ja tuloksia. Lähtökohtana oli laitteen testaaminen erilaisilla asetuksilla ja näytteillä sekä mahdollisten ongelmien havaitseminen, raportointi ja korjaaminen. Tarkoituksena oli tuottaa kattava määrä informaatiota laitteen käytöstä niin, että voidaan paremmin ymmärtää minkälaisille näytteille ja mihin tarkoitukseen laitteen käyttö on järkevää tai edes mahdollista.

5.1. Poikkileikkausmenetelmät yleisesti

Näytteen leikkaaminen esimerkiksi sahalla aiheuttaa vaurioita useiden satojen mikrometrien syvyyteen. Pehmeät materiaalit voidaan leikata myös veitsellä tai saksilla, mutta niiden aiheuttama pintavaurio on myös huomattavaa. Mikroanalytiikassa vaaditaan usein puhtaita ja tasaisia pintoja. Niitä voidaan muodostaa käyttäen yhtä tai useampaa seuraavista menetelmistä. Vaikeasti käsiteltävät materiaalit kuten jauheet on parempi valaa muoviin ennen käsittelyä. Menetelmän valinta perustuu pitkälti siihen, minkälainen näyte on kyseessä ja minkälaista informaatiota siitä halutaan.

5.1.1. Mekaaninen hiominen

Mekaaninen hiominen on yleisin näytteenkäsittelyn vaihe poikkileikkausten valmistuksessa. Hiominen voidaan jakaa vielä kahteen osaan: karkea hionta ja kiillotus. Karkealla hionnalla pyritään poistamaan materiaalia ja muodostamaan tasainen pinta haluttuun kohtaan. Hionnassa käytetään yleensä eri karkeuden (pienempi raekoko) piikarbidi-hiontapapereita vaiheittain suuremmasta pienempään. Mitä pienempi on hiontapaperin karkeus sitä vähemmän pintavauriota syntyy. Hiontavaiheiden tarkoituksena on poistaa edellisen vaiheen aiheuttama pintavaurio. Kiillotusvaiheessa käytetään erittäin pieniä karkeuksia ja piikarbidin sijasta voidaan käyttää esimerkiksi timantti- tai oksidikiillotusta. Kiillotuksen tarkoitus on viimeistellä näyte ja jättää mahdollisimman tasainen pinta analysointia varten.

Hiominen on yleensä suhteellisen helppo ja yksinkertainen tapa muodostaa poikkileikkeitä, mutta siihen liittyy oleellisesti muutamia ongelmia. Yksi suurimmista ongelmista on hiomisen yhteydessä käytettävä neste, jonka tarkoitus on sekä jäähdyttää näytettä että poistaa irrotettua materiaalia. Nesteinä käytetään usein vettä tai alkoholia. Nesteen käytön ongelmana on kuitenkin se, että näytteestä voi suoraan liueta materiaalia nesteen mukana pois. Tämä on suuri ongelma, kun halutaan tutkia tarkasti kemiallista koostumusta poikkileikkausnäytteestä, jossa on helposti liukenevia materiaaleja.

Erilaisten materiaalien hionnassa esiintyy useita ongelmia. Kahden kovuudeltaan erilaisen materiaalin rajapinta hioutuu epätasaisesti, koska pehmeämpi materiaali hioutuu nopeammin ja helpommin. Kovat hiontarakeet saattavat tarttua kiinni pehmeisiin materiaaleihin. Pehmeät materiaalit, joissa on aukkoja, voivat hionnan vaikutuksesta venyä ja kääntyä reikien reunoista tyhjien reikien sisälle. Irronnutta

materiaalia voi kulkeutua näytteessä oleviin aukkoihin. Metalleissa mekaanisen hionnan aiheuttama vääristymä näytteen pinnalla voi vaikeuttaa hilarakenteesta saatavan tiedon saamista.[29]

5.1.2. Leikkaaminen

Näytteen leikkaamiseen voidaan käyttää yksinkertaisesti jotakin terävää kuten partaterää tai veistä. Terien käyttö rajoittuu kuitenkin vain pehmeiden materiaalien leikkaamiseen. Sen ongelmana on melko karkea jälki ja suhteellisen suuri mekaanisen rasituksen aiheuttama pintavaurio näytteeseen.

Leikkausmenetelmistä poikkileikkausten tekemiseen soveltuu hyvin mikrotomia. Mikrotomilla voidaan leikata terävällä lasi- tai timanttiveitsellä erittäin hienoja ja ohuita lastuja näytteestä. Mikrotomia käytetäänkin pääasiassa ohuiden lastujen muodostamiseen ja niiden tutkimiseen eikä niinkään poikkileikkaamiseen, vaikka se siihen soveltuu. Lastut ovat yleensä paksuudeltaan alle 1-100 μm luokkaa. Tämä on kuitenkin mekaaninen menetelmä eikä pintavaurioilta välttää. Positiivisena puolena leikkausmenetelmissä on se, että ne voidaan tehdä kuivana ilman minkäänlaisia nesteitä puhdistamaan tai jäähdyttämään prosessia. Mikrotomia onkin joissakin tapauksissa parempi menetelmä kuin hiomismenetelmät.

5.1.3. Murtaminen

Hauraat materiaalit ovat usein helppo katkaista murtamalla ne esimerkiksi käsin. Menetelmä on hieman epäluotettava, mutta erittäin helppo ja nopea tapa muodostaa poikkileikkaus. Jos materiaalin sisältä halutaan tietoa karkeasti ilman rajapintojen tarkkaa tarkastelua, on murtaminen paras menetelmä. Murtumat tapahtuvat usein raerajoja pitkin, jolloin poikkileikkaus voi olla yllättävän hyvä ja tasainen. Toisaalta murtumista on vaikea kontrolloida. Kylmäkatkaisulla voidaan murtaa myös metalleja. Murtaminen soveltuu hyvin esimerkiksi hauraiden ja ohuiden näytteiden poikkileikkaamiseen, joita on muuten hankala käsitellä.

5.1.4. Ionietsausmenetelmät

Ionimenetelmiin kuuluvat FIB ja BIB. Molempien periaate perustuu ionipommitukseen, jolloin mekaanista rasitusta näytteisiin ei synny. Sputteroinnissa aiheutuvan deformaation laajuutta tarkasteltiin jo aiemmin luvussa 2.3.3. Ne ovat myös

kuivamenetelmiä, joissa nesteitä ei tarvita. Tämä tarkoittaa sitä, että ionimenetelmillä päästään eroon mekaanisten menetelmien ongelmista. Molemmat menetelmät vaativat kuitenkin tyhjiöolosuhteet ja ionipommitus voi aiheuttaa lämpövauriota näytteeseen.

Näistä menetelmistä tunnetumpi ja käytetympi on FIB, jolla voidaan tehdä mm. poikkileikkauksia. FIB:n vahvuus on sen käyttö SEM:n yhteydessä, jolloin poikkileikkaus voidaan tehdä suoraan kuvasta erittäin tarkasti määritetylle alueelle. FIB on kuitenkin tunnetumpi transmissioelektronimikroskooppinäytteiden (TEM) valmistuksesta. FIB on hyvin monipuolinen työkalu näytteiden mikrotyöstämisessä, mutta sen heikkoutena voidaan pitää sen kykyä työstää vain hyvin pieniä alueita kerralla.

BIB:ä käytetään pääsääntöisesti poikkileikkausten muodostamiseen. Sen suurin vahvuus verrattuna FIB:in on suuremman poikkileikkausalan muodostaminen. BIB:ä voidaan myös käyttää pintaetsaukseen, jolla voidaan tehdä vielä viimeinen kiillotus esimerkiksi mekaanisen kiillotusprosessin päätteeksi.

5.1.5. Laserleikkaus

Laserleikkauksessa käytetään suuritehoista laserpulssia, joka höyrystää materiaalia kohdistetusta pisteestä. Laserleikkaaja on tehokas työkalu suurien ainemäärien poistamiseen. Sillä pystytään poistamaan materiaalia minuutin aikana useita kymmeniä kuutiomillimetrejä [30], mikä tekee siitä satoja kertoja nopeamman kuin BIB ja kymmeniä tuhansia kertoja nopeamman kuin FIB. Laser jättää pinnan kuitenkin muutamia mikrometrejä karheaksi, joten se ei suoraan sovellu kuvantamiseen [30]. Laserleikkaus ei siis yksinään sovellu poikkileikkausten tekoon, mutta yhdistettynä FIB:n kanssa, se muodostaa tehokkaan yhdistelmän laserin nopeutta ja ionisuihkun tarkkuutta.

5.2. BIB-poikkileikkaukset erilaisilla näytteillä

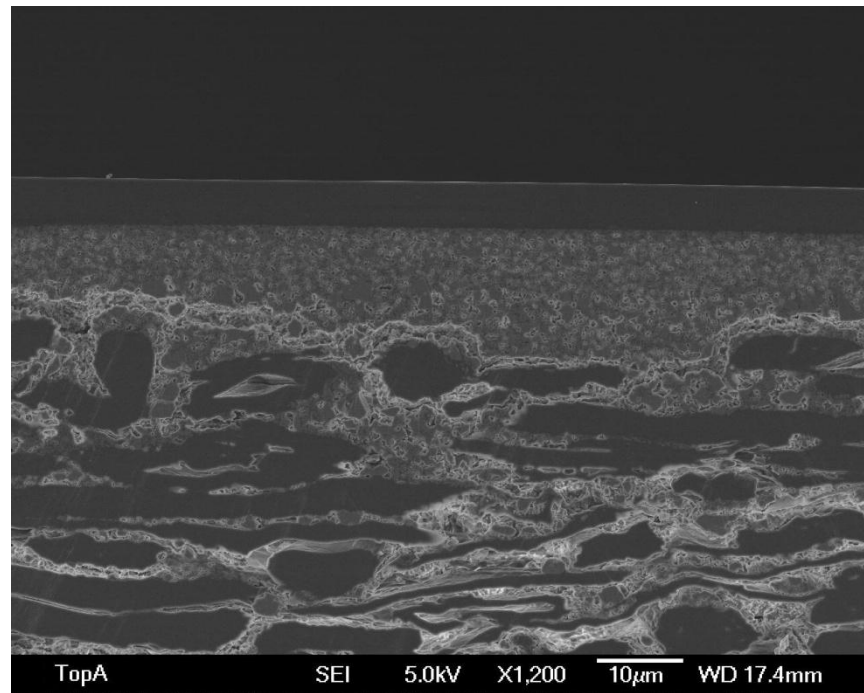
Tässä luvussa esille tuodut näytteet poikkileikattiin Gatan Model 693 Precision Cross-Section System Ilion⁺™ Advantage -ionipoikkileikkauslaitteella. Luvussa esitettävät SEM-kuvat näytteistä on otettu JEOL JSM-6335F kenttäemissio-pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Näytteet päällystettiin SEM:iä varten hiilellä sähkönjohtavuuden parantamiseksi.

5.2.1. Paperi

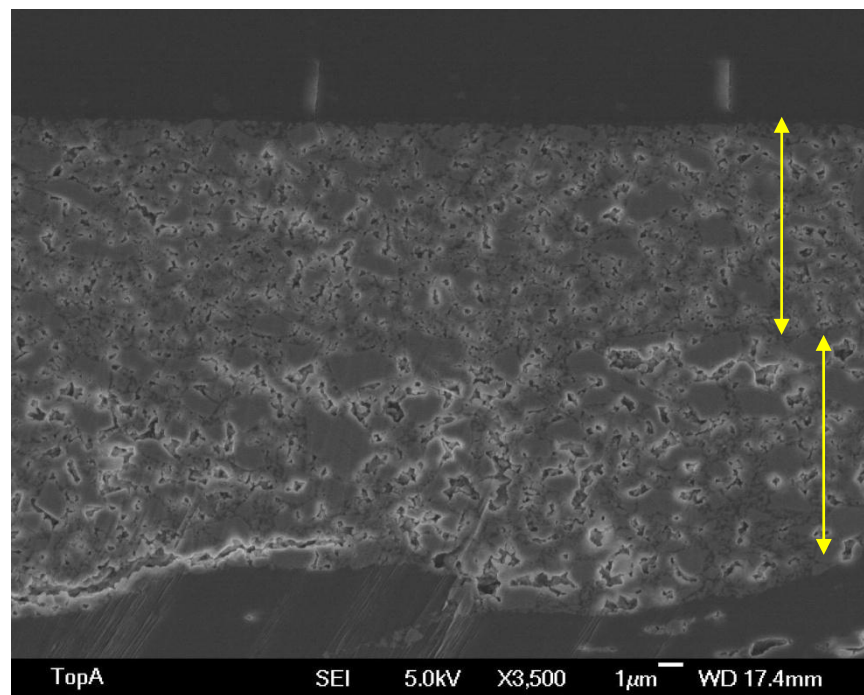
Erilaisia paperilaatuja on useita, mutta yleisesti kaikki paperit ovat erittäin heterogeenisiä ja pehmeitä materiaaleja. Papereissa on paljon mielenkiintoisia tutkimuskohteita kuten kuidut, täyteaineet, pinnoitteet, huokoiset reiät ja musteet. Paperien kiillottamisen ongelmana on reikien täyttyminen hiontamateriaalilla, artefaktien kiinnittyminen näytteeseen ja kerrosten rajapintojen sotkeutuminen. Paperit ovat myös herkkiä kosteuden aiheuttamalle vauriolle.

Kiiltäväkantisen aikakauslehden kansilehdestä leikattiin sopivan kokoinen pala mustalla värillä painetun otsikkokirjaimen kohdalta. Näytepala liimattiin pitimeen hopealiimalla. Näytteen pinnalle höyrystettiin platinakerros lämmön- ja sähkönjohtamisen parantamiseksi. Näyte poikkileikattiin BIB:llä käyttäen 6 kV:n kiihdytysjännitettä sekä nestetyypijäähdytystä (- 60 C°). Leikkauksen jälkeen näytettä tutkittiin SEM:llä.

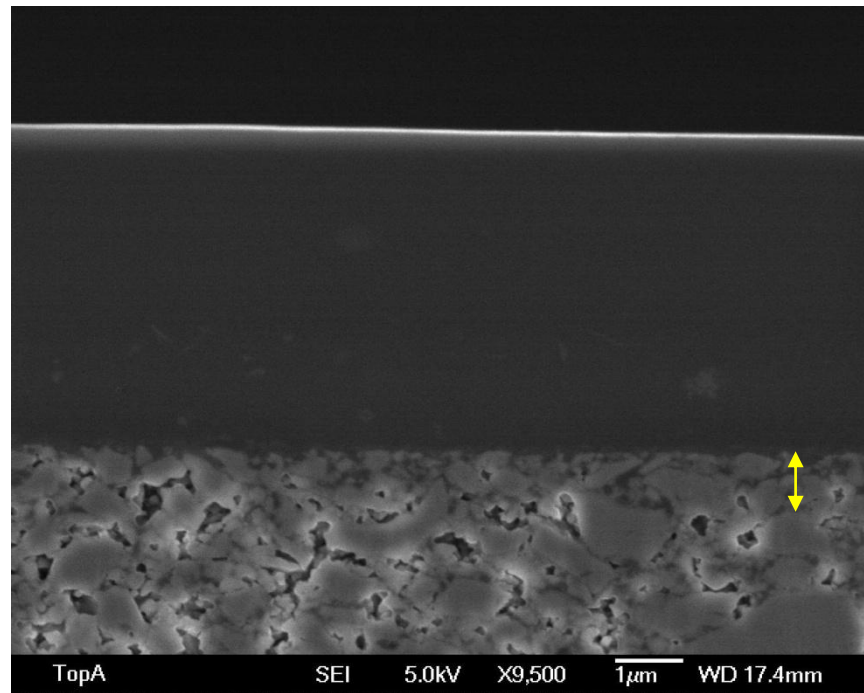
Kuvassa 38 on SE-kuva paperista, josta nähdään paperin keskiosan kuidut ja täyteaine (alareunassa), pinnoitteet ja kirkaslakka. Tarkempi kuva pinnoitekerroksista nähdään kuvassa 39. Havaitaan kaksi eri pinnoitekerrosta, joista kuvassa ylemmässä kerroksessa näyttäisi olevan hieman pienemmän kokoiset reiät ja tiheämpään kuin alemmassa kerroksessa. Pinnoitteiden päällä nähdään kirkaslakka. Pinnoitteiden ja lakan välissä on ohut mustekerros, jota voidaan tarkastella tarkemmin kuvasta 40. Kuvien perusteella voidaan sanoa, että muste on täyttänyt osan pinnoitekerroksen huokoisista rei'istä eli tunkeutunut pinnoitteeseen n. $\frac{1}{2} \mu m$:n syvyyteen.



Kuva 38 - SE-kuva paperinäytteestä



Kuva 39 - SE-kuva paperin pinnoitekerroksista. Ylemmässä kerroksessa reiät ovat hieman pienemmän kokoisia ja niitä on tiheämmin kuin alemmassa kerroksessa. Kerrokset ovat merkattu keltaisilla nuolilla.



Kuva 40 - SE-kuva pinnoitekerroksien yläosasta, missä tyhjen reikien määrä on hyvin vähäistä keltaisella kaksoisnuolella merkatulla alueella. Sen perusteella voidaan sanoa musteen täyttäneen reiät ja tunkeutuneen n. puolen mikrometrin syvyyteen.

Paperinäyte oli erittäin helppo valmistaa. Se oli yksi ensimmäisistä BIB-poikkileikkausnäytteistä, mutta tulos oli tasoltaan erinomainen. Paperinäytteet eivät vaadi esikäsittelyä, mutta ne vaativat nestetyyppiäähdytyksen, sillä ne ovat herkkiä palamaan ionisuihkussa. Näytteen päällystäminen ennen poikkileikkaamista ei ollut välttämätöntä. BIB soveltuu erittäin hyvin tämän paperinäytteen poikkileikkaamiseen. Siitä havaittiin selvästi mm. pintakerrosten huokoiset reiät, jotka olisivat helposti täyttyneet hiontamateriaalilla mekaanisen hionnan yhteydessä.

5.2.2. Korroosio

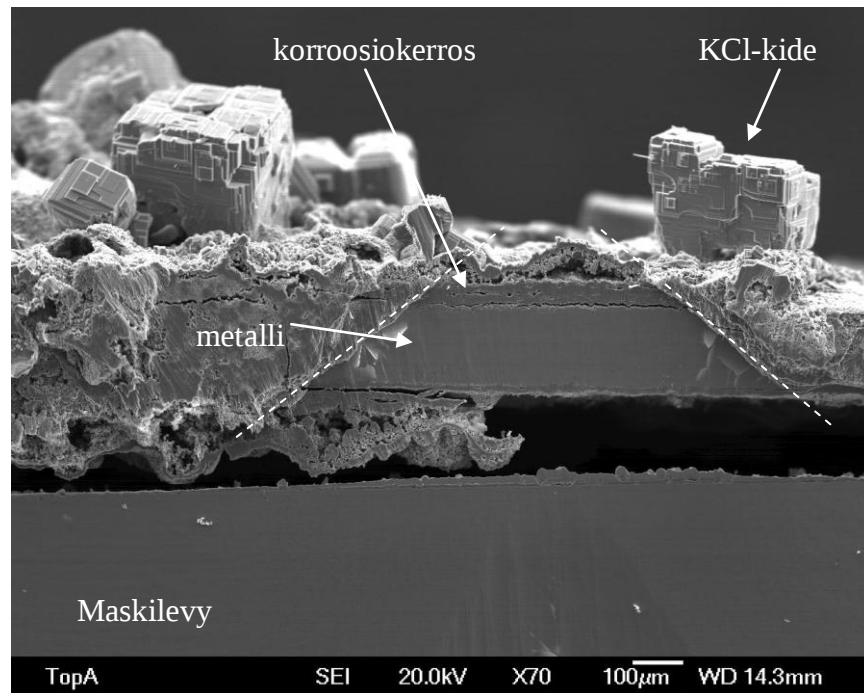
Korroosio on suuri ongelma monella eri teollisuuden alalla ja sen aiheuttamien vaurioiden kustannukset ovat mittavia. Korroosiota pyritään estämään erilaisilla seoksilla ja pinnoitteilla. Metalleissa korroosiota vastaan suojautuminen perustuu suojaavan oksidikerroksen muodostamiselle metallin pinnalle. Yleensä suojaavat kerrokset vain hidastavat enemmän tai vähemmän korroosion etenemistä eivätkä ne kestä kaikissa olosuhteissa. Korroosion yleisin aiheuttaja on happi, mutta sitä nopeuttaa huomattavasti esimerkiksi kloorin läsnäolo.

Metallisten korroosionäytteiden poikkileikkauksilla pyritään selvittämään mm. korroosion etenemistä ja laajuutta metallissa sekä korroosioprosessiin osallistuvien ainesosien vaikutusta ja määrää. Mekaaniset menetelmät aiheuttavat usein ongelmia korroosionäytteiden poikkileikkauksien muodostamisen yhteydessä, sillä korroosiokerros on hyvin haurasta ja ne saattavat helposti irrota tai murtua. Korroosiokerrokset ovat myös huokoisia ja metallin sekä kerroksen väliin muodostuu usein tyhjää tilaa. Tämän takia deformaatiot ja reikien täyttyminen on iso ongelma. Yleensä korroosionäytteet valetaan muoviin ja poikkileikkaus muodostetaan hiomalla, mutta se ei poista edellä mainittuja ongelmia. Lisäksi hionnassa käytetty neste saattaa liuottaa tutkimuksen kannalta tärkeitä ainesosia, kuten klooria, näytteestä. Epoksimuovissa on myös klooria, joka on ongelmallista, koska epoksi voi mennä näytteessä oleviin reikiin, jolloin klooria havaitaan näistä kohdista. Tällöin se häiritsee analysointia, koska ei voida varmasti sanoa, mikä kloorihavainto on peräisin näytteestä ja mikä epoksista.

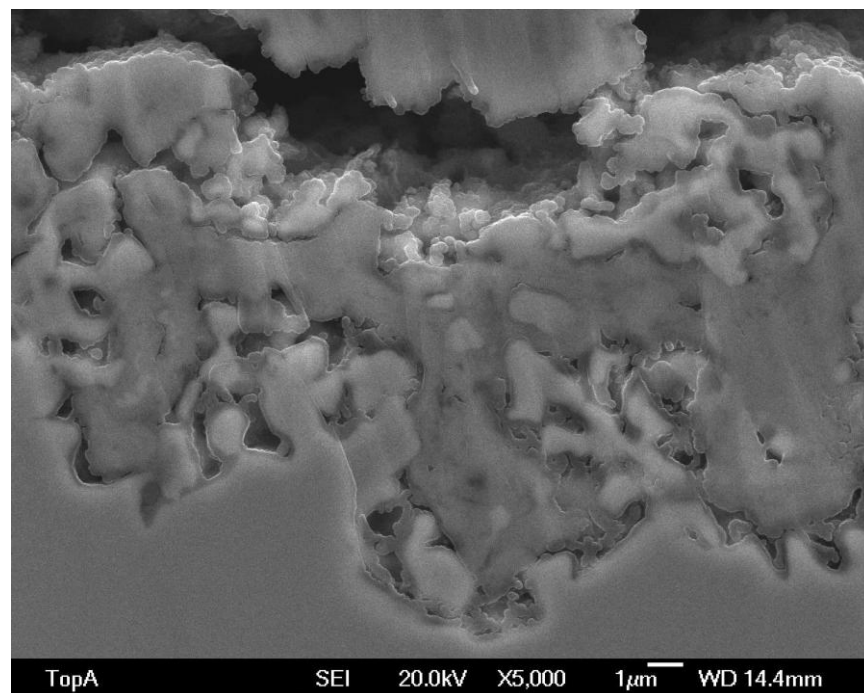
Erilaisia teräslaatuja altistettiin erilaisiin korroosio-olosuhteisiin. Altistuskokeissa teräspaloja asetettiin upokkaisiin, joiden pohjalla oli KCl-suolaa, ja upokkaat laitettiin uuniin. Teräspaloja altistettiin eri aikoja erilaisissa lämpötiloissa. Useita altistussarjan näytteitä poikkileikattiin BIB:llä. Poikkileikkaukset tehtiin käyttäen 6 kV jännitettä ilman jäähdytystä. Kuvasta 41 nähdään ohuen teräslevyn (n. 200 μm paksu) kokonaan läpi tehty poikkileikkaus. Näyte on ruostumatonta terästä (AISI 321), jota oli altistettu KCl-suolassa 600 °C lämpötilassa 24 tunnin ajan. Kuvasta erottuvat hyvin metalliosa, korroosiokerros sekä suolakiteet. Kuvassa 42 on suurennos metalliosan rajapinnasta, missä korrodoituminen on käynnissä. Kuvasta nähdään hyvin, kuinka reikäistä korroosiolle altistunut metalliosa on.

Korrodoituneiden teräsnäytteiden poikkileikkaaminen BIB:llä onnistui, mutta epäsäännöllisesti kasvava suolakkerros oli ongelmana näytteen kiinnittämisessä pitimeen. Toinen ongelma oli pitimen ja näytteen välissä korroosiokerroksen päälle takaisin härmistynyt materiaali, joka häiritsi todellisen kerroksen analysointia. Näistä syistä siirryttiin käyttämään ohuita teräslevyjä (n. 200 μm), joiden poikkileikkaaminen koko näytteen läpi oli mahdollista ja nopeaa verrattuna paksuihin teräspaloihin. Tarkoituksena oli saada analysoitava korroosiokerros pois päin pitimestä, jossa takaisin härmistyminen on erittäin vähäistä, koska materiaali ei pääse kimpoamaan näytteen

takaa enää takaisin. Samalla pitimenpuolisella korroosiokerroksella ei ollut enää väliä ja se voitiin jopa raaputtaa kokonaan irti, joka helpotti pitimeen kiinnittämistä.



Kuva 41 - SE-kuva poikkileikkauksesta, joka on merkitty katkoviivalla. Kuvassa nähdään metalli, korroosiokerros ja suolakiteet. (teräs, 600 °C, 24h, KCl)



Kuva 42 - SE-kuva suurennettuna metallin rajapinnasta, missä korrosio tekee tuhoa. Kuvasta nähdään kuinka reikäistä korrodoitunut metalli on. (teräs, 600 °C, 24h, KCl)

Tässä esimerkissä tehtiin poikkileikkaus koko teräslevyn läpi. Korroosio- ja suolakorros saatiin poikkileikattua ilman deformaatioita tai reikien täyttymistä, mikä ei ole mahdollista esimerkiksi hiomalla. Poikkileikkauksesta havaittiin mm. korroosion laajuus metallissa, oksidikerroksen paksuus ja korroosiokerroksen reikäisyys. Joistakin poikkileikatuista näytteistä pystyttiin havaitsemaan lisäksi mm. metalliklorideja sekä kromaatteja, joita on hyvin vaikea havaita mekaanisesti tehdyistä poikkileikkauksista.

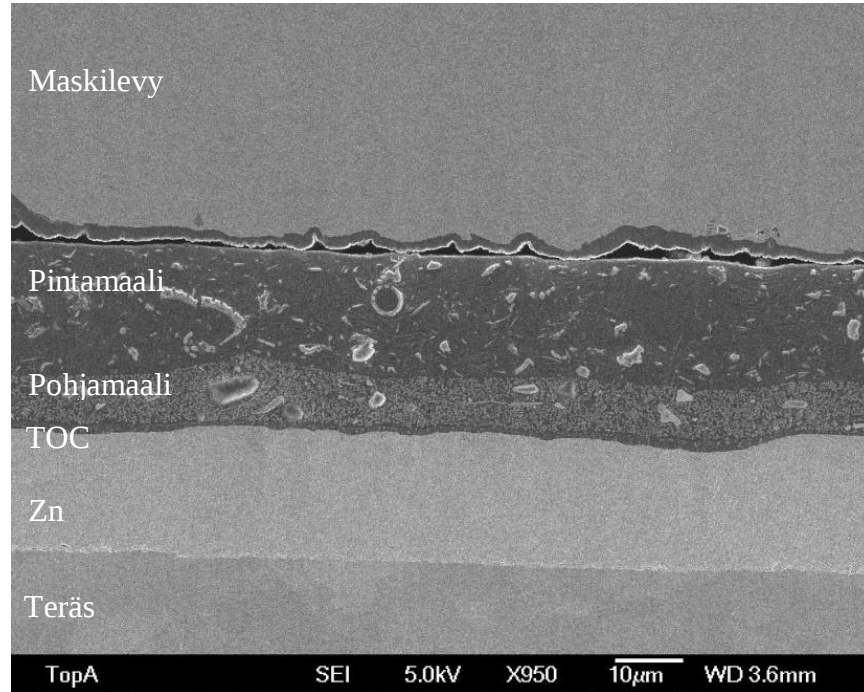
5.2.3. Maalikerrokset

Maaleja on paljon erilaisia ja niiden valinta perustuu käyttöolosuhteiden ja vaatimusten mukaan. Maalit koostuvat lähinnä sideaineesta ja väriaineesta tai täyteaineesta. Lisäksi maaleissa voidaan käyttää pieniä määriä lisäaineita, joilla parannetaan maalin ominaisuuksia. Maalikerroksien poikkileikkauksista voidaan tutkia mm. kerrosten paksuuksia sekä väri-, täyte- ja lisäaineiden kokoa, määrää ja jakautumista. Maalit ovat pehmeitä ja epähomogeenisia materiaaleja, joiden työstäminen mekaanisesti aiheuttaa helposti deformaatioita ja artefaktien kiinnittymistä ja siirtymistä. Erityisesti maalien rajapinnat ja ohuet maalikerrokset (alle 1 μm) sekoittuvat helposti hiomisessa eikä niitä pystytä aina havaitsemaan.

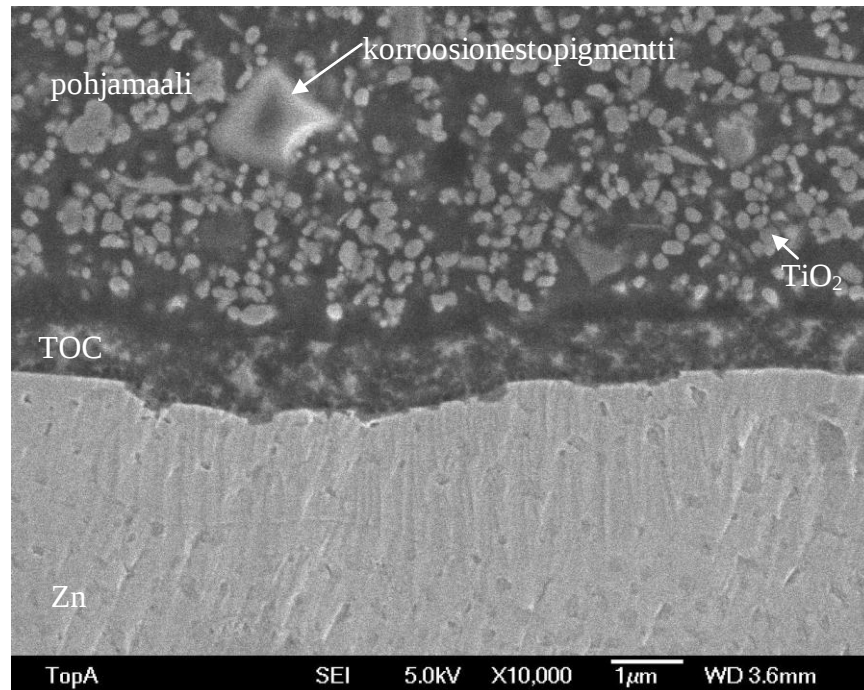
Näytteenä oli sinkitetty teräslevy, joka oli lisäksi esikäsitelty ja maalattu kolmella erilaisella maalilla. Näyte leikattiin metallileikkurilla sopivan kokoiseksi, jonka jälkeen näytepala kiinnitettiin pitimeen hopealiimalla. Sen jälkeen se poikkileikattiin BIB:llä 6 kV jännitteellä ilman jäähdytystä. Kuvassa 43 nähdään maalikerrosten poikkileikkaus. Kuvasta erottuvat selvästi teräs ja sinkki sekä kolme eri maalikerrosta (TOC (*Thin Organic Coating*), pohja- ja pintamaali). Kuvassa 44 nähdään suurennos n. 1 μm paksuisesta TOC-kerroksesta, joka erottuu kuvassa selvästi. Lisäksi pohjamaalista nähdään väriaine (TiO_2) ja korroosionestopigmentti (ionivaihdettu silika). Esikäsitelykerros sinkin ja TOC-kerroksen välissä on niin ohut ja sekoittuu TOC-kerroksen kanssa, että sitä ei tästä kuvasta pysty erottamaan.

Esikäsitelykerroksia lähdettiin erikseen tutkimaan ilman maalikerroksia. Pelkästään esikäsitelty sinkitetty teräs (ei maalia) poikkileikattiin BIB:llä 6 kV jännitteellä. Kuten kaikkien sinkitettyjen teräsnäytteiden BIB-poikkileikkauksissa, havaittiin tässäkin sinkin erittäin voimakas takaisin härmistyminen. Tässä tapauksessa kuitenkin ilmiö käännettiin hyödyksi, sillä tutkittava esikäsitelykerros jäi teräksen sinkikerroksen ja

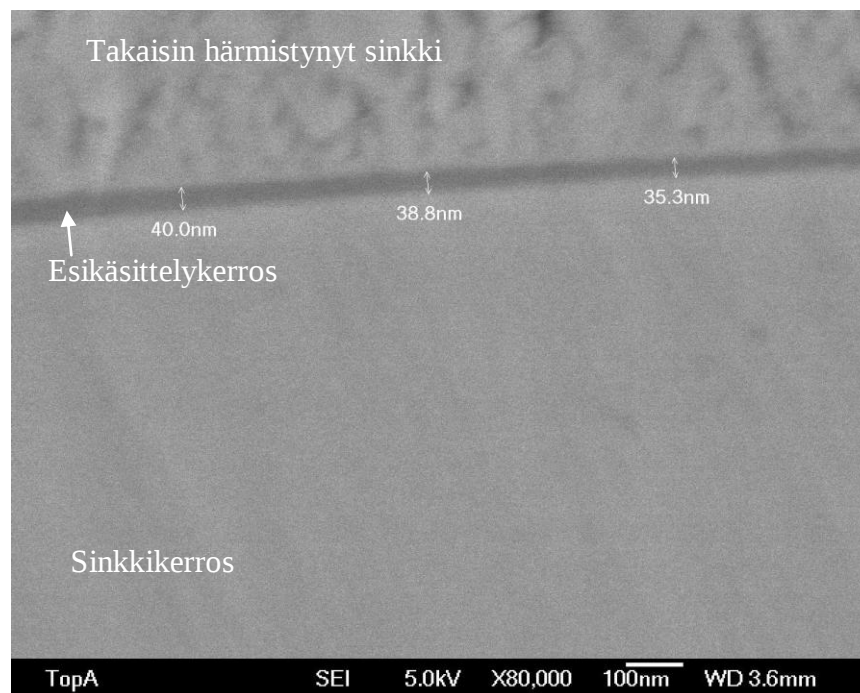
takaisin härmistyneen sinkkikerroksen väliin. Tämän johdosta esikäsittelykerros sai suuren kontrastieron viereisiin sinkkikerroksiin nähden, jolloin se oli helppo havaita (kuva 45).



Kuva 43 - SE-kuva poikkileikatusta maalikerroksnäytteestä. Kuvasta erottuvat selvästi teräs ja sinkki sekä kolme eri maalikerrosta (TOC, pohja- ja pintamaali).



Kuva 44 - Suurennettu SE-kuva TOC kerroksen ympäriltä



Kuva 45 - Kuvassa nähdään hyvin ohut pintakäsittelykerros sinkitetyn teräksen päällä. Sen päällä on takaisin höyrystynyt sinkkikerros.

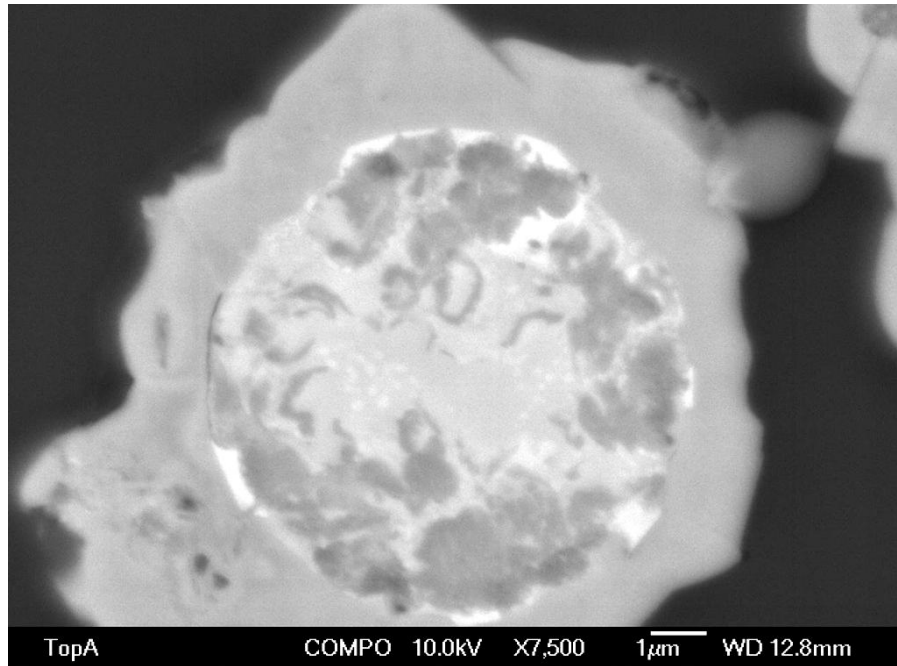
Maalikerrosten poikkileikkaaminen BIB:llä onnistui hyvin. Yleisesti jäähdytystä ei tarvittu, mutta satunnaista juovikkuutta havaittiin maalipinnoilla, mikä viittaa maalin liikaan lämpenemiseen. Joillekin maaleille jäähdytys on luultavasti tarpeen, mutta toistaiseksi se ei ollut välttämätöntä. Sinkin takaisin härmistyminen oli voimakasta, mutta siitä ei ollut varsinaisesti haittaa, sillä härmistyneen sinkkikerroksen pystyi helposti erottamaan maalin pinnalta. Maalikerrosten poikkileikkauksista havaittiin selvästi eri kerrokset eikä sekoittumista rajapinnoilla tapahtunut. Väri- ja täyteaineet tulivat selvästi esiin maaleista. Esikäsitteilykerros saatiin näkyville, mikä on perinteisin menetelmin ollut mahdotonta.

5.2.4. Partikkelinäyte: lentotuhka

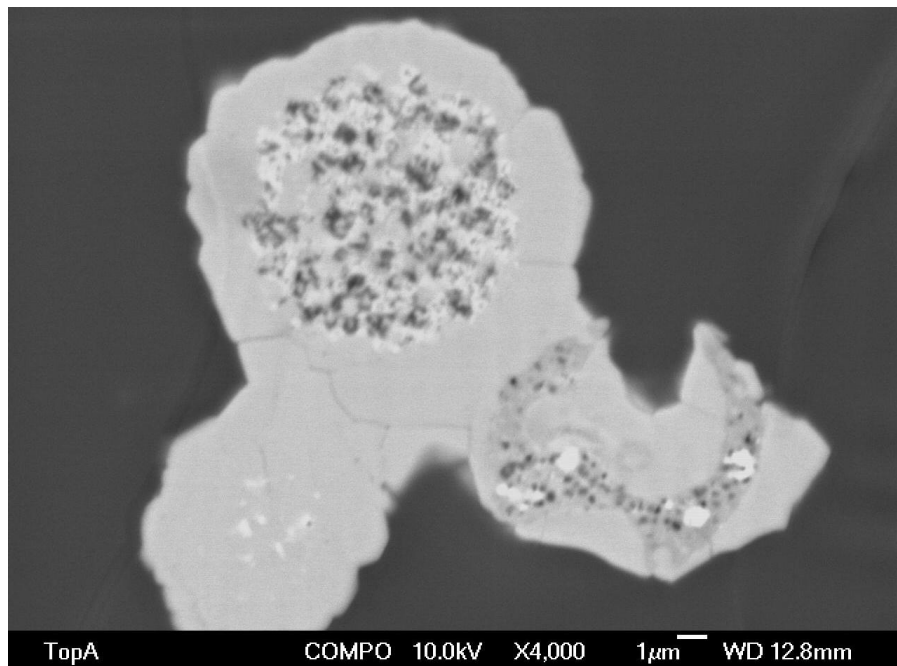
Jauhemaiset näytteet on parasta valaa jauhetta epoksimuoviin niitä poikkileikatessa niin mekaanisesti kuin BIB:llä. Muoviin valettua näytettä on helppo käsitellä ja sitä voidaan muokata sopivan kokoiseksi palaksi. Jopa alle 10 μm partikkeleita on tosin saatu raportoidusti poikkileikattua BIB:llä ilman valamista [4]. Pienien partikkeleiden poikkileikkeiden valmistus mekaanisesti voi olla yhtä ongelmallista kuin muilla materiaaleilla. Deformaatiot pilaavat helposti partikkelien yksityiskohtia, kerrostumat voivat irrota tai sekoittua ja ontot partikkelit voivat täyttyä hionta-aineella.

Näytteenä käytettiin kiertoleijupetikattilan savukaasun tuhkapartikkeleita. Lentotuhkajauhetta sekoitettiin epoksiin ja kaadettiin muottiin. Kovettumisen jälkeen muovinappia hiottiin mekaanisesti sopivaksi näytteenpidintä varten. Näytenappi liimattiin hopealiimalla kiinni pitimeen. Ensimmäisessä yrityksessä käytettiin 6 kV:n jännitettä eikä käytetty jäähdytystä, jolloin havaittiin, että epoksimuovi ei kestä ionipommituksen aiheuttamaa lämpöä. Kun näyte poistettiin leikkauksen jälkeen laitteesta, havaittiin, että leikkausalue oli musta ja todettiin näytteen ”palaneen” ionipommituksen vaikutuksesta. Seuraavassa kokeessa käytettiin nestetyyppijäähdytystä ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sekä parannettiin lämmönjohtavuutta lisäämällä alumiiniteippiä leikkauskohdan ympärille. Tällä kertaa palamista ei havaittu.

Näytettä tarkasteltiin elektronimikroskoopilla. Kuvissa 46 ja 47 nähdään poikkileikkauksia partikkeleista. Ensimmäisessä kuvassa (kuva 46) nähdään silikaattipartikkeli, jonka ympärille on kasvanut kalsiumsulfaattikerros. Partikkelin keskiosassa voi nähdä myös hyvin pieniä metallipartikkeleita, jotka ovat leveydeltään alle 200 nm. Silikaattiosan reunoilla voidaan havaita enemmän alueita (kirkkaat alueet), joissa on enemmän raskaampia metalleja, kuten kuparia ja sinkkiä. Toisessa kuvassa (kuva 47) nähdään myös kalsiumsulfaatin ympäröimiä silikaatteja sekä kirkkaita kupari/sinkki-pitoisia alueita. Silikaattipartikkelit näyttävät kuitenkin haurailta (mustat alueet reikiä).



Kuva 46 - BSE-kuva silikaattipartikkelista, jonka ympärille on kasvanut kaliumsulfaattikerros. Silikaattipartikkelin sisäosissa nähdään pieniä metallipartikkeleita ja reunoilla suurempia metallipitoisia alueita.



Kuva 47 - BSE-kuva silikaattipartikkeleista, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa kaliumsulfaattikerroksista

BIB soveltui hyvin partikkelien poikkileikkaamiseen. Epoksin käyttö aiheutti pieniä ongelmia. Muovi on hyvin pehmeää ja reagoi ionipommitukseen melko voimakkaasti. Epoksin pinta näytepalan etureunasta oli erityisen juovikasta, joten reunalla olevien partikkeleiden poikkileikkeet olivat epäselviä. Muualla sekä partikkelien että muovin

pinnat olivat kuitenkin tasaisia ja partikkelien poikkileikkaukset onnistuivat erittäin hyvin. Pienet yksityiskohdat tulivat hyvin esille eikä deformaatioita havaittu. Lisäksi partikkelit pysyivät hyvin ehjinä eikä esimerkiksi partikkelien päällä olleet kerrostumat irronneet, mikä saattaa helposti tapahtua mekaanisen hionnan yhteydessä

5.2.5. Näytteenvalmistus EBSD-mittauksen varten

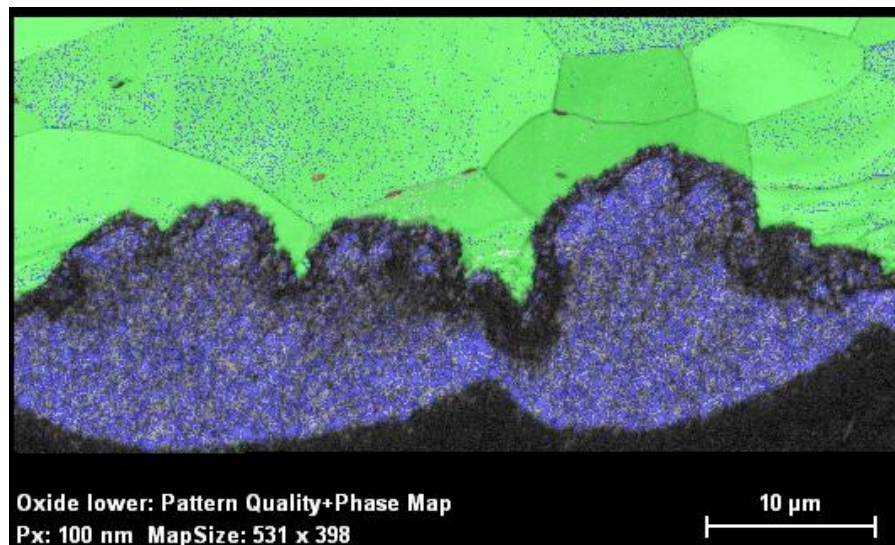
Elektronien takaisinsirontadiffraktio eli EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*) on melko uusi menetelmä, jossa yhdistyvät elektronimikroskopia ja elektronien diffraktio. EBSD on tekniikka, jolla SEM:iä voidaan käyttää näytteiden mikrorakenteiden tutkimiseen niiden kiderakenteiden analysoinnin avulla [31]. Menetelmää kehittivät 1980-luvulla Dingley ja 1990-luvulla Wright, jonka jälkeen Schmidt kehitti yleisen ratkaisun tietokoneohjattuun indeksointiongelmaan [31]. Nykyään EBSD:tä käytetään laajalti eri tutkimusaloilla kuten metalli-, elektroniikka- ja autoteollisuudessa, geologiassa yms. [31]

EBSD on hyvin pintaherkkä menetelmä ja näytteenkäsittelyllä on erityisen tärkeä rooli hyvän EBSD datan saamiseksi. Koska EBSD-mittauksissa tieto saadaan näytteen kiderakenteista, on tärkeää, että pinnan läheisyydessä olisi mahdollisimman vähän kiderakenteellisia vaurioita ja pinnalla olevia kontaminaatioita tulisi välttää. Sen lisäksi pinnan topografiset erot on pidettävä mahdollisimman pienenä varjoutumisongelmien välttämiseksi, koska normaalisti EBSD-analyysissä elektronisuihkun tulokulma näytteeseen on oltava 70 asteen luokkaa [31]. Näiden ongelmakohtien välttämiseksi BIB-menetelmä sopii erinomaisesti EBSD-näytteiden poikkileikkausten valmistukseen.

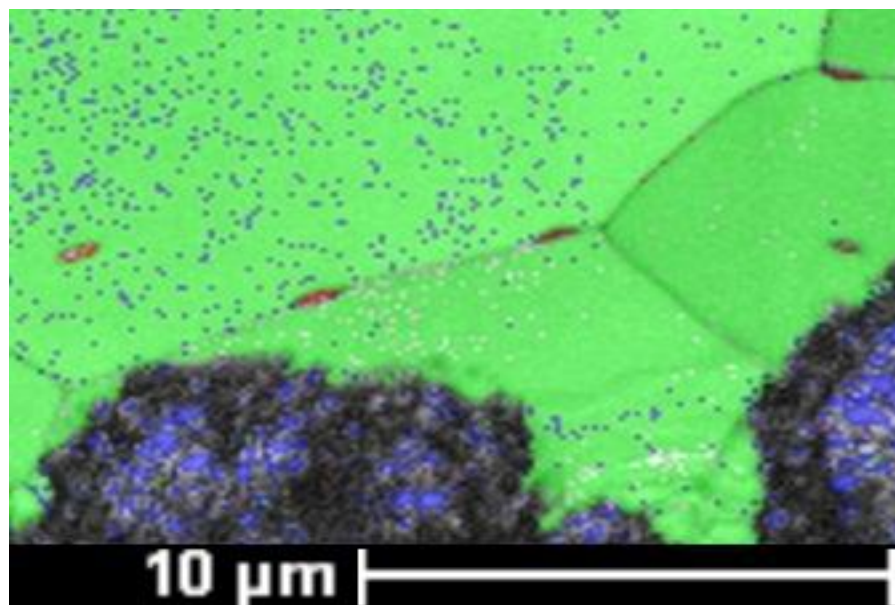
EBSD-mittausta varten valmistettiin näyte korroosioaltistuksessa olleesta puhtaasta rautapalasta (>99,5 %, Goodfellow Ltd). Ennen altistusta rautapala oli sahattu sopivan kokoiseksi sekä hiottu mekaanisesti tasaiseksi. Rautapalaa hapetettiin laboratorioilmassa 400 C° lämpötilassa 98 tunnin ajan. Altistuksen jälkeen tehtiin poikkileikkaus BIB-menetelmällä 6 kV kiihdytysjännitteellä ilman jäähdytystä. Näyte analysoitiin EBSD-menetelmällä Bruker Nano GmbH:n demolaboratoriossa Berliinissä.

Kuvassa 48 on esitetty EBSD-faasikartta näytteen reunasta, josta nähdään rauta sekä oksidikerros. Faasit ovat erotettu eri värein, joista vihreällä näkyvä osa on rautaa (ferriitti, BCC), sinisellä näkyvä rautaoksidia (magnetiitti, Fe₃O₄) ja punaisella näkyvät

pienet alueet rautakarbidia (sementtiitti, Fe_3C). Kuvassa 49 nähdään suurennos kuvan 48 karbideista. Kuvien perusteella karbidit esiintyvät enimmäkseen kiderajoilla niiden suuntaisesti. Ne ovat muodoltaan ohuita n. 1 μm pitkiä ja 100 - 200 nm leveitä liuskoja. Molemmissa kuvissa nähdään runsaasti sinisiä pisteitä vihreiden alueiden päällä. Tämä ei ole virhe, vaan viittaisi siihen, että rautaoksidia olisi pieni määrä puhtaan raudan päällä. Rauta on siis alkanut hapettumaan poikkileikkauksen jälkeen, mikä on hyvinkin mahdollista, sillä poikkileikkaus tehtiin viikkoja kuvien ottoa aikaisemmin.

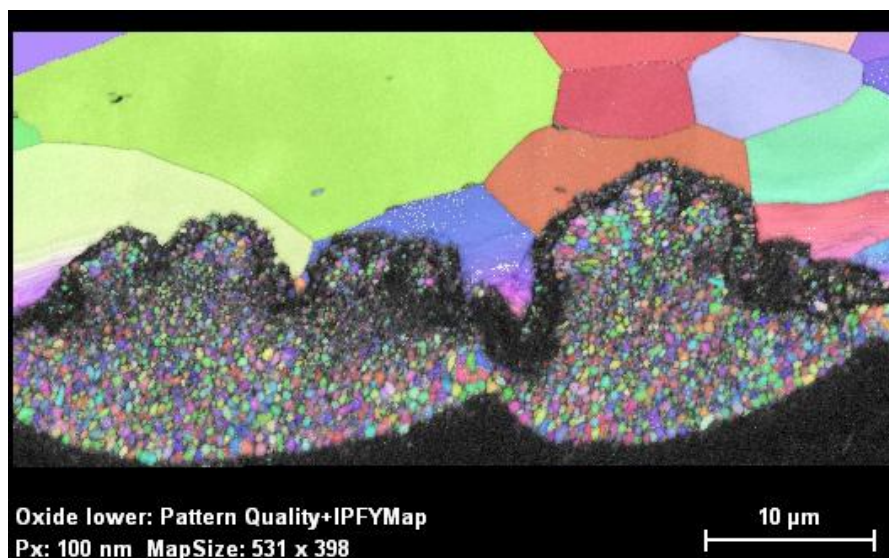


Kuva 48 - EBSD faasikartta raudasta ja sen oksidikerroksesta. Vihreät alueet ovat rautaa (ferriitti, BCC), siniset alueet rautaoksidia (magnetiitti, Fe_3O_4) ja punaiset alueet rautakarbideja (sementtiitti, Fe_3C).



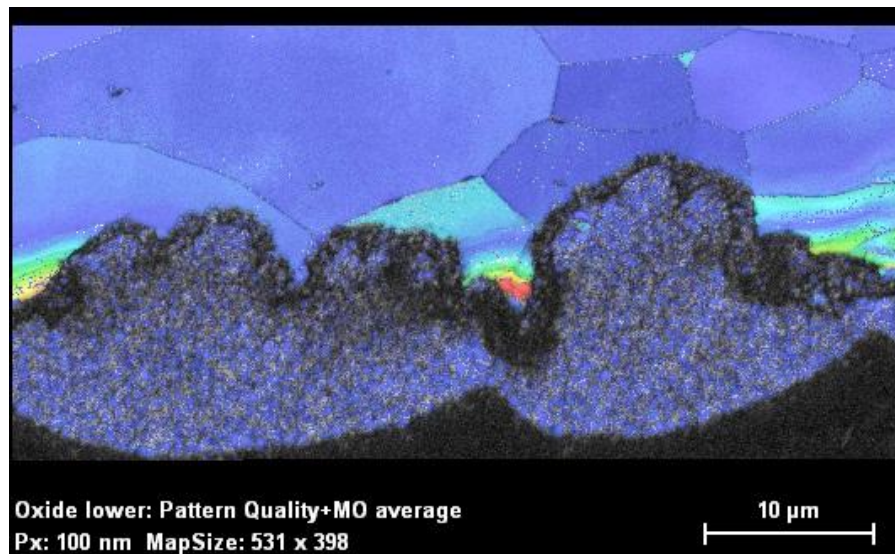
Kuva 49 - Suurennos kuvan 48 rautakarbideista (sementtiitti, Fe_3C , punaiset alueet). Muodoltaan karbidit näyttävät n. 1 μm pitkiltä ja n. 100 - 200 nm leveiltä liuskoilta. Karbidit löytyvät enimmäkseen kiderajoilta niiden suuntaisesti orientoituneina.

Kuvassa 50 on esitetty EBSD kideorientaatiokartta, jossa erisuuntaiset kiderakenteet saavat eri värin riippuen niiden orientaatiosta. Värin määräävät IPF-värikartan (*Inverse Pole Figure*) perusteella, missä kidesuunnat $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ja $\langle 111 \rangle$ saavat vastaavasti värin punainen, vihreä ja sininen [32]. Kuvasta nähdään hyvin ferriittisen raudan ja magnetiitin kiteiden suuruuserot. Raudan kiteet ovat halkaisijaltaan yli $10\ \mu\text{m}$ suuruusluokkaa kun rautaoksidikiteet n. $1\ \mu\text{m}$ kokoluokkaa.



Kuva 50 - EBSD kideorientaatiokartta (IPF, *Inverse Pole Figure*). Kuvan kiteissä kiderakenteiden eri suuntia vastaavat värin, jotka määräävät IPF-värikartan perusteella.

Kuvassa 51 nähdään EBSD deformaatiokartta (MO, *MissOrientation*), missä värin kuvaavat deformaation määrää yhden kiteen sisällä. Jokaiselle kiteelle käytetään referenssinä sitä pistettä, missä deformaatioiden määrä on vähäisintä. Nähdään kuinka teräksen reunaosissa kiteet ovat osittain deformatuneet. Syynä tähän voidaan olettaa olevan esimerkiksi ennen altistusta tehty karkea mekaaninen hionta.



Kuva 51 - EBSD deformaatiokartta (MO, *MissOrientation*). Kuvassa näkyy kuinka teräksen reunaosien kiteissä on tapahtunut deformaatiota, joka havaitaan kuvassa värin muutoksena.

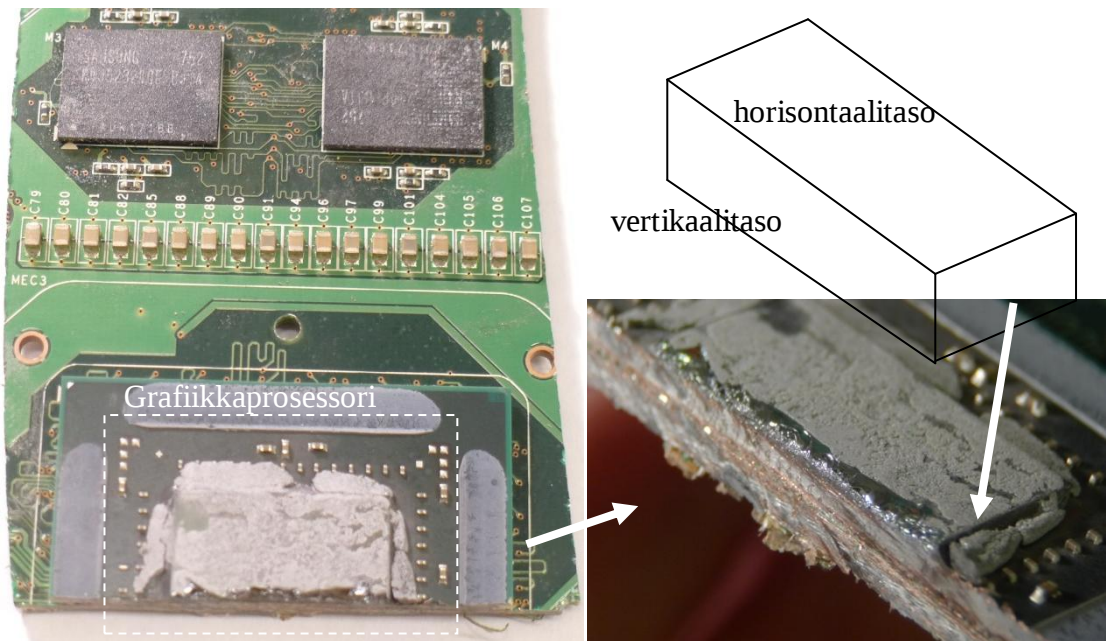
5.2.6. Elektroniikkanäyte

Mikropiirit ovat kehittyneet huimasti viimeisten 25 vuoden aikana. Nykyään puhutaan jo muutaman kymmenen nanometrin teknologiasta, missä pienimmät komponentit ovat tätä kokoluokkaa. Pieniin siruihin pakataan suuri määrä erilaisia komponentteja useisiin kerroksiin. Näiden piirien kehitys, suunnittelu ja vikatestit vaativat komponenttien poikkileikkausta, minkä avulla voidaan tutkia mm. mikrokanavia, halkeamia, reikiä, juotoksia, johdinkerroksia yms. [33]

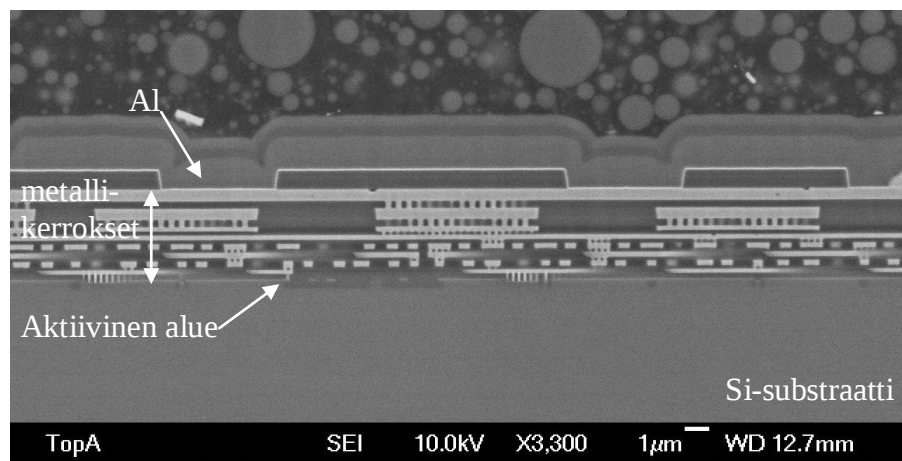
Yleisiä ongelmia puolijohdekomponenttien käsittelyssä on puolijohteiden hauraus. Leikkaaminen ja hionta aiheuttavat helposti halkeamia hauraisiin osiin. Kiillottamisessa pehmeät metallit helposti leviävät ja useat kovuudeltaan erilaiset kerrokset aiheuttavat ongelmia. Hiontarakeet jäävät myös helposti kiinni juotteisiin. [33]

Elektroniikkanäytteenä toimi n. 4 vuotta vanhan *nVidia geforce* -näytönohjaimen grafiikkaprosessori. Prosessori haluttiin poikkileikata sekä vertikaali- että horisontaalitasossa (kuva 52). Ensimmäiseksi prosessorista sahattiin sopivan kokoinen näytepala ja se irrotettiin piirilevystä. Näytettä hiottiin mekaanisesti tasaiseksi piikarbidipaperilla. Sen jälkeen näyte liimattiin pitimeen hopealiimalla. Ensimmäisellä kerralla poikkileikkaus muodostettiin vertikaalisuunnassa ja se tehtiin BIB:llä käyttäen

6 kV:n kiihdytysjännitettä. Kuvassa 53 nähdään SE-kuva vertikaalitasossa tehdystä poikkileikkauksesta, josta nähdään eri metallikerrokset.



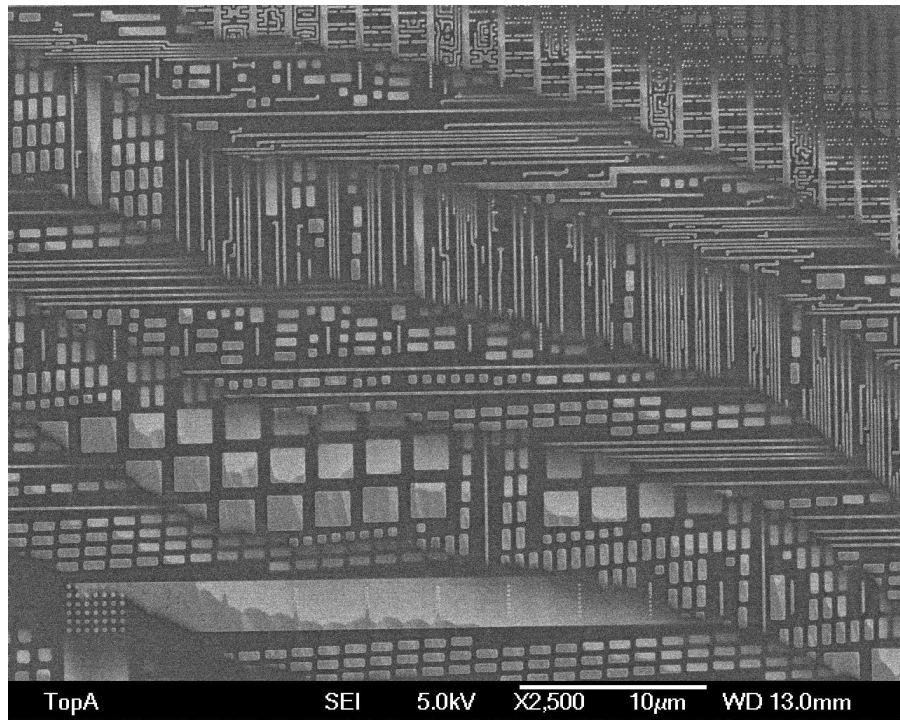
Kuva 52 - Valokuva sahatusta piirilevystä. Vasemmassa kuvassa grafiikkaprosessori merkitty valkoisella katkoviivalla. Oikealla puolella on havainnollistettu hiontatasoja. Vertikaali- ja horizontaalitasot merkattu piirrettyyn kuutioon, joka vastaavat kuvassa nähtävää grafiikkaprosessorin puolikasta.



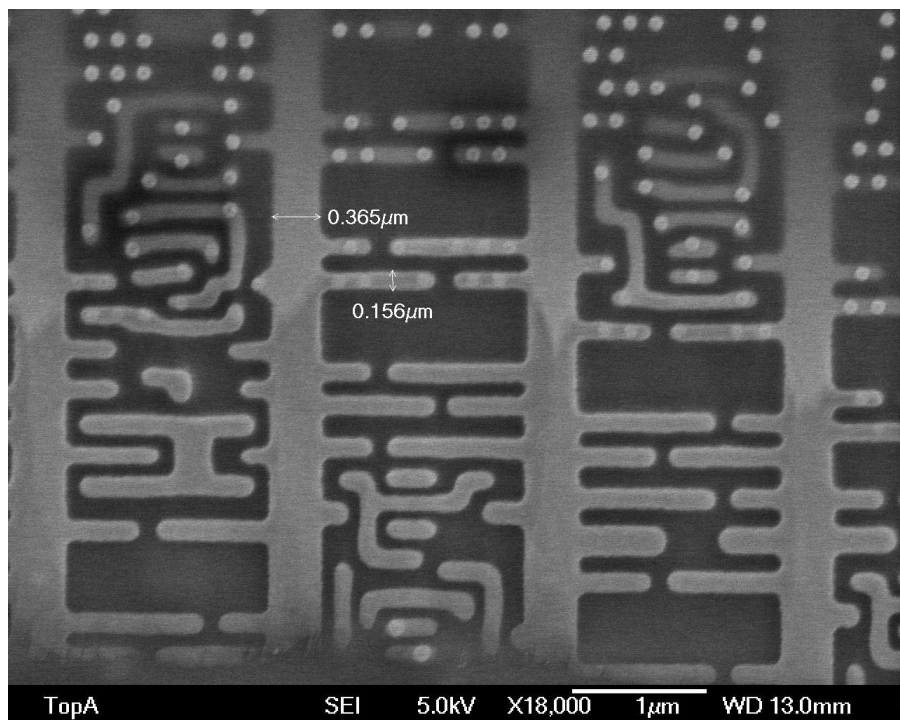
Kuva 53 - SE-kuva vertikaalitasossa poikkileikatusta prosessorista.

Toisessa poikkileikkauksessa prosessori leikattiin poikki horizontaalitason suunnassa. Tällä kertaa ionisuihkuille käytettiin pientä kallistuskulmaa (1°), jotta useampi kerros saataisiin näkyviin. Kuvassa 54 on yleisnäkymä poikkileikkauksesta, missä nähdään useita erilaisia kerroksia. Suurempi suurennos kuvan 54 yläreunan osasta nähdään kuvassa 55, missä nähdään alin metallikerros ennen aktiivista aluetta. Kirkkaat pallot

ovat volframijohtimia, jotka menevät aktiiviselle alueelle, jossa ovat transistorit. Itse transistoreja ei nähty kunnolla SEM:llä.



Kuva 54 - SE-kuva prosessorin horisontaalitason poikkileikkauksesta. Metallikerrosten mikroelettroniikkaa.



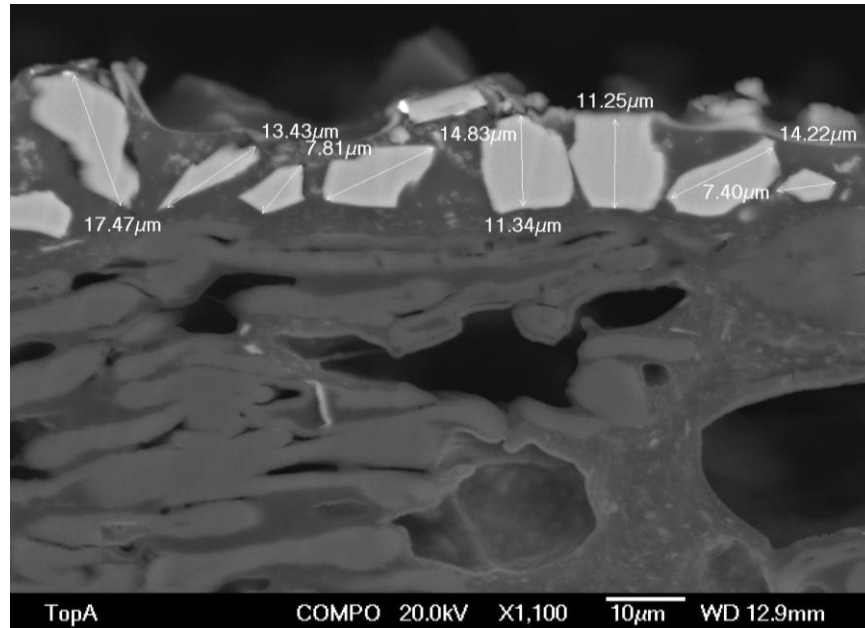
Kuva 55 - SE-kuva logiikkapiirien metalliosista, missä volframijohtimet (kirkkaat pallot) menevät aktiiviselle alueelle (transistorit).

Yleisesti grafiikkaprosessorin BIB-poikkileikkaus oli helppoa ja onnistui hyvin. Pieneksi ongelmaksi muodostui näytteen esikäsittelyvaihe, jossa puolijohdetta piti sahata ja hioa. Puolijohdemateriaali rikkoutui erittäin helposti hionnan aikana. Puolijohdemateriaalien poikkileikkaaminen BIB:llä onnistui hyvin, mutta vaatii kohtuullista määrää esikäsittelyä, jossa vaarana on näytteen hajoaminen.

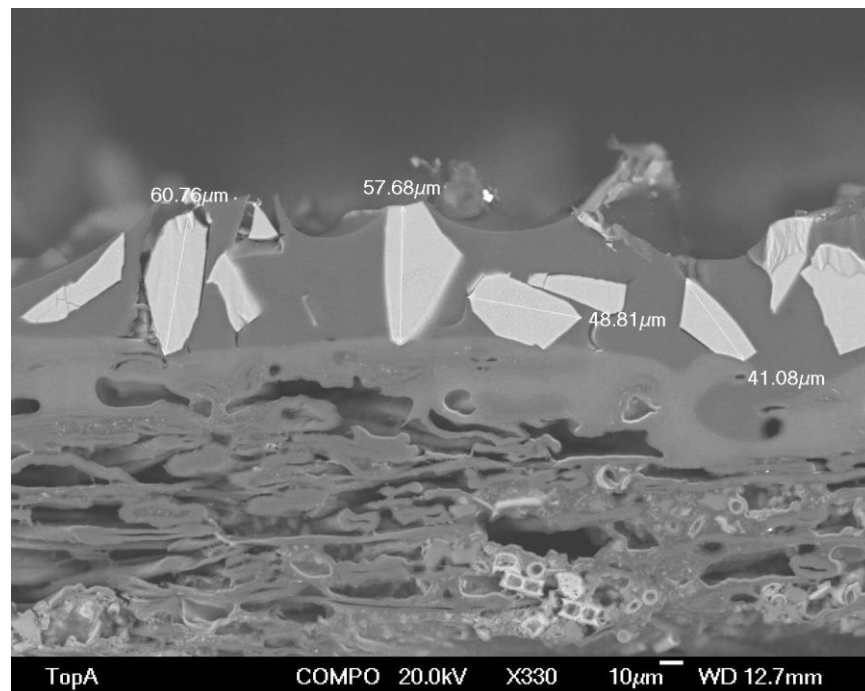
5.2.7. Piikarbidi-hiomapaperi

Erittäin kovien materiaalien työstäminen, leikkaaminen tai hiominen voi olla hankalaa mekaanisin menetelmin. Ionisuihkulla kovimmatkin materiaalit voidaan leikata helposti. Piikarbidit ovat erittäin kovia materiaaleja ja niitä käytetään esimerkiksi hioma-aineena. Hiomapapereissa hioma-aine on kiinnitetty kovan paperin pinnalle. Hioma-ainerakeiden keskimääräinen raekoko määritetään FEPA asteikon mukaan.

Kahta eri karkeuksista piikarbidipaperia käytettiin näytteinä, joista toinen oli P1000 (raekoko n. 18 μm) ja toinen P320 (raekoko n. 46 μm). Sopivat näytteet leikattiin saksilla ja poikkileikattiin BIB:llä käyttäen nestetyyppiäjäähdytystä ja 6 kV:n jännitettä. Kuvissa 56 ja 57 nähdään BSE-kuvat P1000 ja P320 hiomapaperien poikkileikkauksista. Piikarbidirakeet näkyvät vaaleina ja niistä on otettu mitat. Mittaukset eivät tosin vastaa todellisia kokoja, sillä rakeet saattavat olla halki vain osittain eikä leveimmästä kohdasta. Poikkileikkauksista voidaan kuitenkin havaita esimerkiksi rakeiden jakautuminen.



Kuva 56 - Poikkileikkaus P1000 piikarbidipaperista

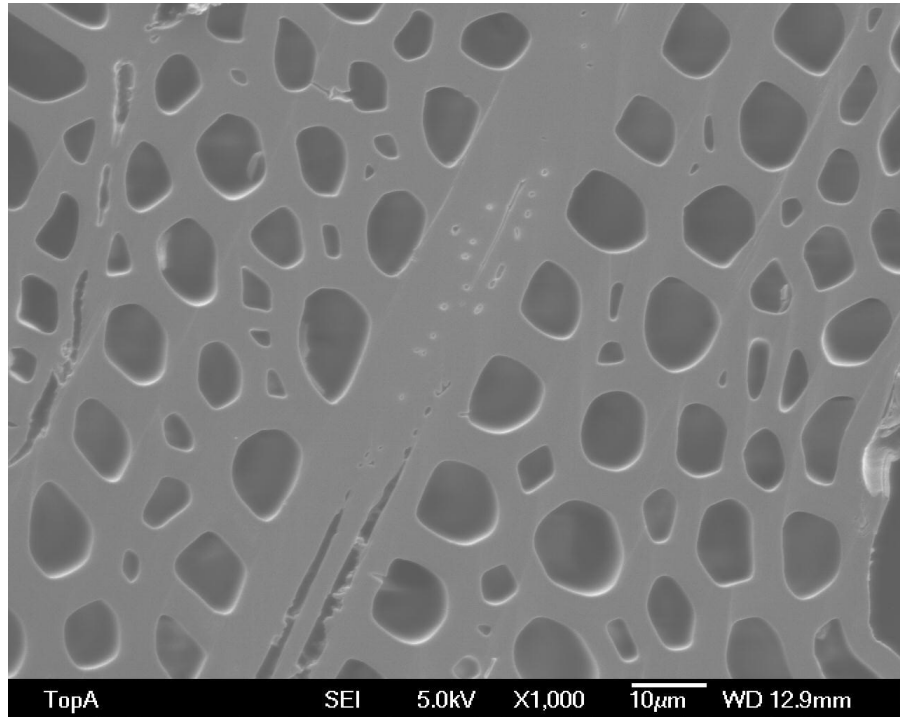


Kuva 57 - Poikkileikkaus P320 piikarbidipaperista

5.2.8. Puu

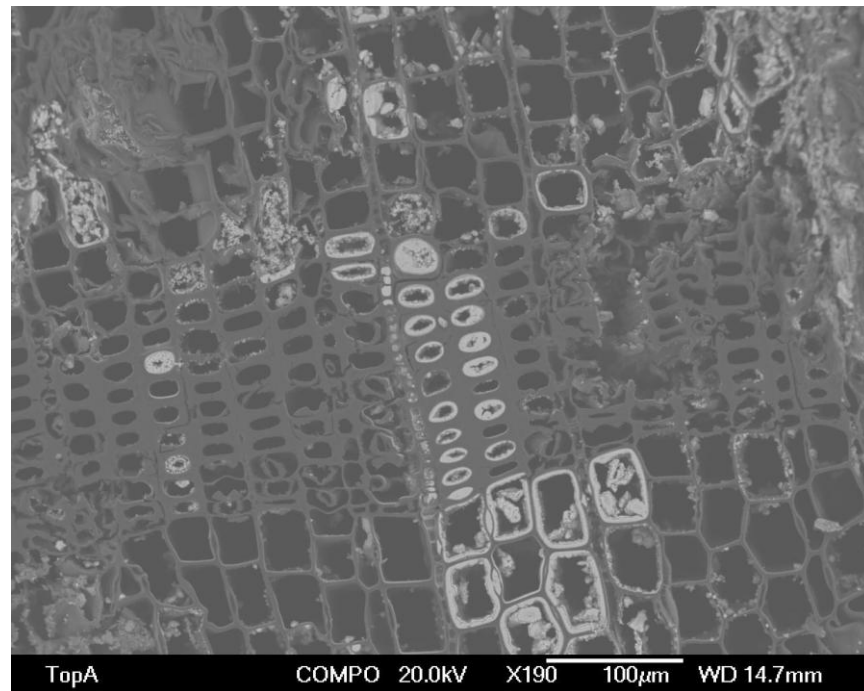
Puunäytteestä on hankalaa valmistaa poikkileikkaus mekaanisin menetelmin, sillä puu on hyvin epähomogeeninen materiaali. Puu on täynnä pieniä ja suurempia reikiä, jotka tekevät esimerkiksi hiomisesta hankalaa. Deformaatiot ja reikien täyttyminen hionta-aineella ovat tavallisimpia ongelmia. Puu on kuitenkin yksi tärkeimpiä ja vanhimpia ihmisen käyttämiä materiaaleja ja sen tutkiminen on edelleen kiinnostavaa.

Puunäytteinä toimi kaksi hyvin erilaista näytettä. Ensimmäisenä näytteenä käytettiin tavallista hammastikkua, jota oli käytetty näytteiden liimaamiseen pitimille. Sen puhtaasta osasta leikattiin sopiva pala ja se liimattiin näytteenpitimeen hopealiimalla. Näytteestä tehtiin BIB-poikkileikkaus käyttäen nestetyypijäähdytystä (-100 °C) ja 6 kV:n kiihdytysjännitettä. SE-kuva hammastikun poikkileikkauksesta on esitetty kuvassa 58.

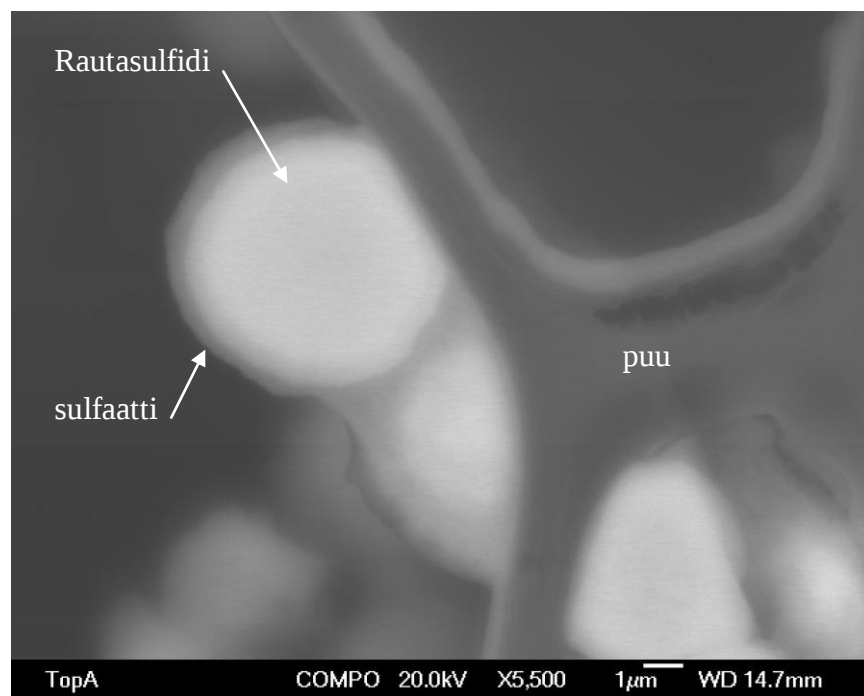


Kuva 58 - Poikkileikkaus hammastikusta

Toinen näyte oli meren pohjasta nostetun vanhan laivan puurungosta otettu pala. Pieni pala leikattiin veitsellä sopivaksi BIB-leikkausta varten. Poikkileikkaus tehtiin käyttäen nestetyypijäähdytystä (-60 °C) ja 6 kV kiihdytysjännitettä. Kuvassa 59 nähdään BSE-kuva poikkileikkauksesta. Kuvasta nähdään, miten sulfideja on kerääntynyt puun reikien sisäreunoihin.



Kuva 59 - BSE-kuva mereen uponneen laivan rungosta otetun puupalan poikkileikkauksesta. Vaaleat osat sulfidi- ja sulfaattikerrostumaa puun reikien sisäreunoilla.



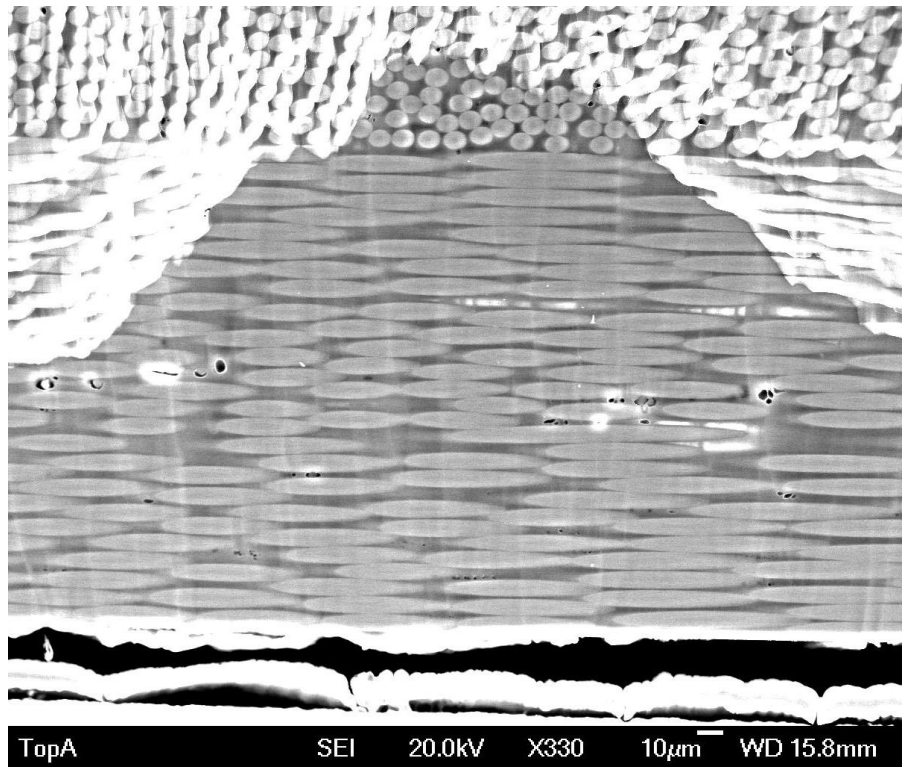
Kuva 60 - Puupalan reikien sisältä havaittiin pieniä rautasulfidipalleroita, joiden ympärille oli kasvanut sulfaattikerros

Puunäytteiden poikkileikkaaminen BIB:llä onnistui hyvin ja oli vaivatonta, sillä puun työstäminen ja esikäsittely on helppoa. Nestetyypen käyttö oli kuitenkin tarpeellista. Puunäytteiden BIB-poikkileikkauksissa voi muodostua ongelmaksi suuriin reikiin höyrystyneen materiaalin takaisinhärmistyminen seinämiin. Esimerkinäytteissä kyseistä ongelmaa ei havaittu. Näytteet olivat hyviä ja poikkileikkaukset tasaisia eivätkä reiät täyttyneet materiaalilla, kuten helposti mekaanisten menetelmien yhteydessä tapahtuu. Jälkimmäisestä näytteestä pystyttiin havaitsemaan mm. reikiin muodostuneita selkeitä sulfaatti- ja sulfidikerrostumia sekä pieniä sulfidipartikkeleita, joiden ympärille oli kasvanut sulfaattikerros.

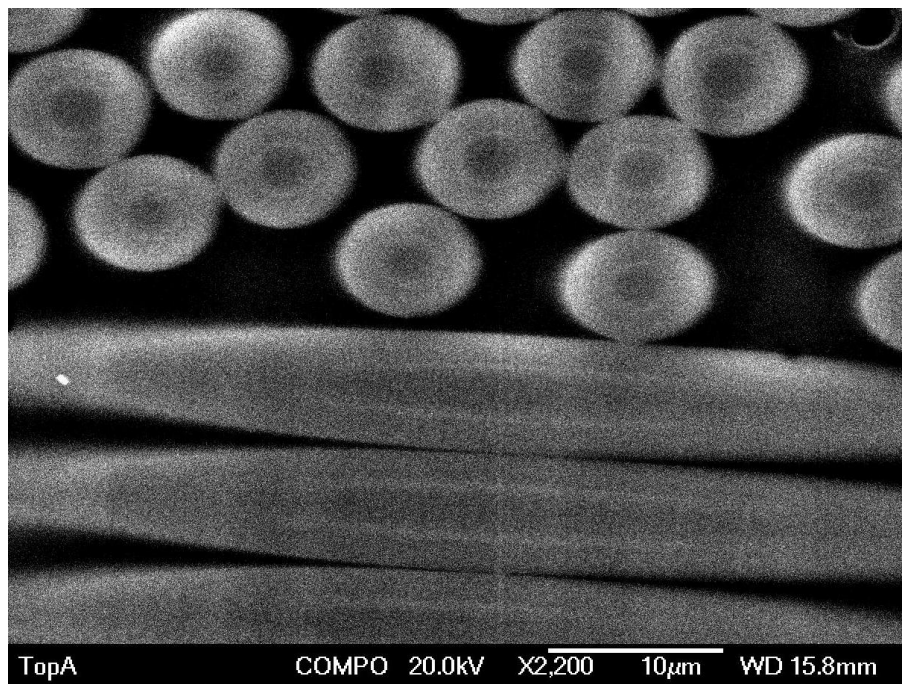
5.2.9. Komposiittimateriaalit

Komposiittimateriaalit ovat heterogeenisiä materiaaleja, joiden mekaanisessa työstämisessä usein ongelmat syntyvät komponenttien rajapinnoilla. Komponentit saattavat olla kovuuksiltaan hyvin erilaisia, jonka vuoksi deformaatiot ja epätasaisuudet rajapinnoilla ovat yleisiä.

Komposiittinäytteenä käytettiin hiilikuituvartista jääkiekkomailaa. Komposiittirakenteisesta jääkiekkomailasta sahattiin pieni pala ja hiottiin sopivaksi. Näyte kiinnitettiin hopealiimalla pitimeen ja poikkileikattiin BIB:llä 6 kV kiihdytysjännitteellä. Jääkiekkomailan komposiittirakenne koostuu vuorottelevista poikittaisten tai pitkittäisten hiilikuitujen muodostamista kerroksista epoksimuovin sisällä (kuva 61). Hiilikuitujen halkaisija on leveydeltään noin 7 μm :ä. Kuvasta voidaan havaita myös pieniä reikiä muovissa. Hiilikuitujen monikerroksista rakennetta voidaan nähdä kuvassa 62. Kuiduista voidaan havaita kolme eri kerrosta, joista sisimmän paksuus n. 1,4 μm , keskimmäisen n. 0,4 μm ja uloimman n. 1,7 μm .



Kuva 61 - SE-kuva jääkiekkomailan poikkileikkauksesta, mistä nähdään sen komposiittirakenne



Kuva 62 - BSE-kuva monikerroksisista hiilikuiduista. Kuiduista voidaan havaita kolme eri kerrosta, joista sisimmän paksuus n. 1,4 µm, kesimmäisen n. 0,4 µm ja uloimman n. 1,7 µm.

Hiilikuituvartisen jääkiekkomailan BIB-poikkileikkaus onnistui ilman ongelmia. Poikkileikkaus tehtiin pitkittäis- ja poikittaissuunnassa eikä niiden välillä ollut eroja ajallisesti tai laadullisesti. Kuitujen monikerroksinen rakenne saatiin esille. Kuidut olivat hyvin pakattu lukuun ottamatta muutamia tyhjiä kohtia.

5.3. Huomiotavaa

5.3.1. Näytteen kuumentuminen

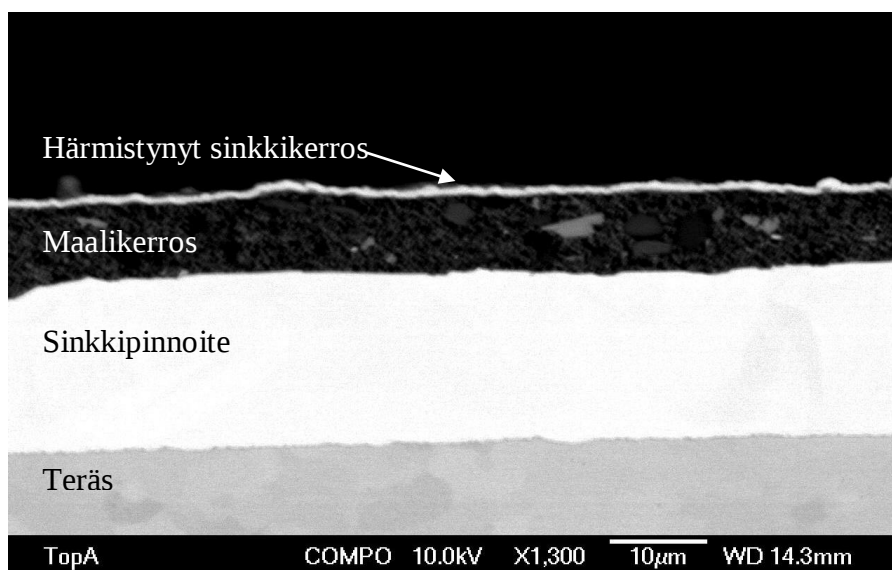
Suurimmalle osalle tehdyistä näytteistä kuumentuminen ei ollut ongelma, mutta se otettiin huomioon tiettyjen materiaalien kanssa käyttämällä nestetyyppijäähdytystä. Erityisesti kuumentuminen aiheutti ongelmia tuoreen kasvin lehden ja lääkepillerin (burana) poikkileikkaamisessa. Näissä materiaaleissa ionisuihku aiheutti palamisreaktion, vaikka käytössä oli jäähdytys ja alhaisempi kiihdytysjännite. Lääkeaineista on tosin pystytty tekemään poikkileikkauksia onnistuneesti BIB:llä muiden toimesta [17][5]. Kuitenkin esimerkiksi puun ja paperin poikkileikkaaminen onnistui ilman ongelmia, kunhan jäähdytys oli käytössä. Epoksimuovi näytti varsinkin etureunasta siltä, että se alkaa sulaa helposti ionipommituksessa, jolloin pinnasta tulee epätasaista ja juovikasta. Kuitenkin jäähdytyksellä ja alhaisemmalla jännitteellä muoviin valetut näytteet saatiin leikattua hyvällä tuloksella.

5.3.2. Takaisin härmistyminen

Ehkä eniten harmia ja mietintää aiheutti takaisin härmistynyt materiaali. Työn alkuvaiheessa härmistyneen materiaalin aiheuttamat kerrokset aiheuttivat ihmetystä, mutta pian oli selvää, että härmistynyttä materiaalia on lähes aina näytteen reunalla pitimen puolella. Tämä aiheutti päänsärkyä, sillä härmistyneen kerroksen erottaminen on hyvin vaikea tietyissä tapauksissa ja tällöin vaikeuttaa pintakerrosten tunnistamista ja analysointia. Toisaalta härmistyvä materiaali ei vaikuta itse poikkileikkauspintaan, joten sisempiä osia tarkasteltaessa se ei häiritse analysointia. Havaittiin kuitenkin, että suurempien reikien reunoille voi myös härmistyä sputrattua materiaalia.

Hyvänä esimerkkinä voidaan pitää sinkin takaisinhärmistymistä. Sinkki tuntui olevan erityisen herkkä materiaali härmistymään takaisin näytteen pinnalle. Kuvassa 63 nähdään miten maalatun sinkkipäällysteisen teräksen maalikerroksen pinnalle on

muodostunut selvästi havaittava n. 1 μm paksu sinkkikerros BIB-poikkileikkauksen aikana.



Kuva 63 - BSE-kuva maalikerrosnäytteestä, jonka päälle on härmistynyt n. 1 μm paksuinen sinkkikerros

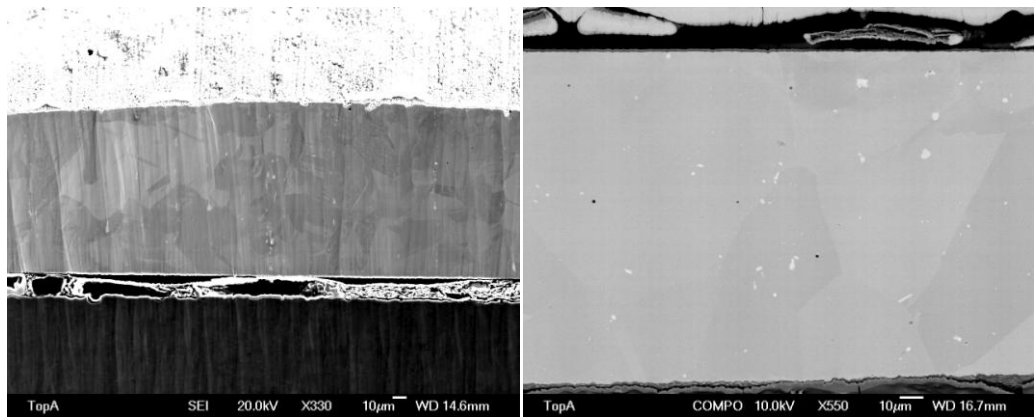
Härmistymisen välttämiseksi näytteen olisi oltava täysin kiinni pitimessä, jolloin näytteen ja pitimen väliin ei jää tilaa, mihin sputteroitunut materiaali pääsee kaasuuntumaan. Tämä on kuitenkin käytännössä mahdotonta. Yksi keino on täyttää rako esimerkiksi ylimääräisellä liimalla. Toinen vaihtoehto on päällystää näyte jollakin helposti erotettavalla materiaalilla, jolloin härmistynyt materiaali on helposti erotettavissa päällysteen päällä.

Yksi tapa kiertää ongelmaa on kääntää näyte toisin päin ja tehdä poikkileikkaus läpi koko näytteen. Tällöin analysoitava pintakerros on poispäin pitimestä. Työn aikana havaittiin, että tällä puolella härmistymistä ei tapahdu. Tämä luultavasti siksi, että sputrattu materiaali pääsee vapaasti jatkamaan matkaa eteenpäin eli poispäin näytteestä kammioon, josta se pumpataan pois. Toisin kuin huokoisissa onkaloissa, joihin sputraantunut materiaali jää jumiin ja härmistyy sen takia helposti onkalon pintoihin.

5.3.3. Verhoefekti

Verhoefekti on havaittavissa suurimmassa osassa näytteitä. Suurin syy verhoutumiselle on maskilevyn reunan epätasaisuudet, jotka vaikuttavat heti ionisuihkun pääsyyn näytteeseen. Nämä pitimen reunan epätasaisuudet ovat kuitenkin äärimmäisen pieniä ja

niiden vaikutus on vähäistä. Myös näytteen epätasaisuus aiheuttaa verhoutumista leikkauksen alkuvaiheessa, mutta verhojälki tasoittuu ajan myötä, kun näyte tasaantuu. Suurimpia verhoja aiheuttavat maskilevyn päälle vahingossa päässeet roskat, koska tällöin myös maskilevy sputteroituu epätasaisesti. Kuvassa 64 nähdään esimerkkinä verhoutunut poikkileikkaus ja erittäin tasainen poikkileikkaus.



Kuva 64 - Esimerkki verhoutumisesta (vasen kuva) ja hyvin tasaisesti poikkileikatusta näytteestä (oikea kuva)

5.4. Muita mahdollisuuksia

BIB-poikkileikkauksia voidaan hyödyntää myös muihin karakterisointimenetelmiin kuin SEM:iin. Hyvin pintaherkille menetelmille, kuten SIMS (Sekundääri-Ioni MassaSpektroskopia) ja AES (Auger-Elektroni Spektroskopia) [5], saadaan BIB:llä tehtyä poikkileikkauksia mahdollisimman vähäisellä pintavauriolla.

Tekemällä sarjan BIB-poikkileikkauksia näytteen yhdestä kohdasta ja nostamalla näytettä jokaisen leikkauksen välillä vähän, voidaan poikkileikkauksista otettujen kuvien avulla muodostaa 3D-malli näytteestä. Tätä menetelmää on käytetty mm. kaasupitoisten hiekkakivien (*tight gas sandstone*) huokoisten verkostojen geometrioiden määrittämiseen [34].

6. Yhteenveto

Työn tarkoituksena oli testata BIB-poikkileikkaajan käyttöä rutiininomaisiin tarkoituksiin ja perehtyä laitteen toimintaperiaatteen taustalla olevaan teoriaan. Työn aikana tehtiin yli 150 poikkileikkausta erilaisista materiaaleista käyttäen BIB-menetelmää.

Yleisesti poikkileikkausten teko ja näytteiden analysointi onnistui ilman suurempia ongelmia. Koemateriaaleista ainoat täysin epäonnistuneet poikkileikkaukset saatiin lääkepilleristä (burana) ja tuoreesta kasvin lehdestä, jotka ovat erittäin lämpöherkkiä materiaaleja. Kyseisten materiaalien käsittelyyn on perehdyttävä lisää. Muiden lämpöherkkien materiaalien, kuten paperin, poikkileikkaukset onnistuivat hyvin käyttämällä nestetyypijäähdytystä. Pintasyövytystä ei päästy tämän työn aikana kokeilemaan, sillä siihen tarkoitettu näytteenpidin ei ollut käytettävissä.

Tutkimuksen mielenkiintoisin havainto oli sputrausnopeuden epälineaarisuus. Ilmiön syitä haettiin sputteroitavan seinämän kallistumisesta, mikä oli havaittavissa jokaisessa poikkileikkauksessa. Selitystä vahvisti teoreettiset laskelmat, jotka olivat kvalitatiivisesti sovussa mittaustulosten kanssa. Ilmiön syitä ei tässä työssä lähdetty etsimään, mutta se voisi olla mielenkiintoinen jatkotutkimusaihe.

Kiihdytysjännitteen kasvattaminen yhdellä kilovoltilla, sen ollessa 3 - 6 kV alueella, aiheutti suurin piirtein nopeuden kaksinkertaistumisen Si-näytteellä. Nopeudet 1 - 2 kV jännitteillä olivat hyvin pieniä ja niiden käyttö vaatisi vuorokausien yhtenäistä sputterointia yhden poikkileikkauksen aikaansaamiseksi. Normaalisti yhden poikkileikkauksen tekemiseen meni aikaan n. 1 - 2 tuntia, mikä vastaa ajassa suurin piirtein yhtä mekaanisin menetelmin valmistettua poikkileikkausta. Laadullisesti BIB:llä tehdyt poikkileikkaukset olivat huomattavasti mekaanisin menetelmin tehtyjä parempia. Yhtenä BIB:n heikkoutena voidaan kuitenkin pitää sitä, että vain yksi näyte voidaan valmistaa kerrallaan.

Suurin osa tutkittavista materiaaleista koostui korroosio- ja maalinäytteistä, joiden taustalla oli jo valmiit projektit. Näihin projekteihin saatiin BIB:n avulla uusia mielenkiinnon aiheita. Maalien esikäsittelykerrosten poikkileikkauksista saadut tulokset antoivat jopa aiheen mahdollisen artikkelin kirjoittamiselle. Lisäksi BIB-menetelmä herätti huomiota ulkopuolisilta tahoilta, mikä on yrityksen kannalta erittäin tärkeää. Mahdollisia jatkotutkimuksen aiheita ovat mm. uudet materiaalit, tekniikan parantaminen sekä erilaisten käytännön työskentelytapojen kehittäminen laitteen käytössä.

Kirjallisuus

- [1] FEI Company, "Focused Ion Beam Technology, Capabilities and Applications"
- [2] A.A. Tseng, "Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams", *Small*, 1, No. 10, (2005); 924-939
- [3] Gatan Inc., "*Ilion⁺: Planar Surface Preparation for SEM Cross Section Viewing*", (2010)
- [4] N. Erdman, R. Campbell, S. Asahina, "*Precise SEM Cross Section Polishing via Argon Beam Milling*", *Microscopy Today*, (toukokuu 2005)
- [5] JEOL Ltd., "Cross Section Polisher" (SM-09010)
- [6] H. Takahashi ym., *Microchim Acta*, 155, (2006), 295-300
- [7] N. Erdman, R. Campbell, S. Asahina, "Argon Beam Cross Sectioning", *Advanced Materials & Processes*, (kesäkuu 2006)
- [8] N. Erdman, R. Campbell, S. Asahina, "Artifact-free Cross-Sections", *Advanced Materials & Processes*, (heinäkuu 2006)
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM 2012 (ohjelma ja dokumentit), <http://www.srim.org> (viitattu 29.5.2012)
- [10] R. Behrisch, K. Wittmaack, "*Sputtering by Ion Bombardment III*", Springer-Verlag, Saksa, (s. 1 - 2, 307) (1991)
- [11] R. Behrisch, "*Sputtering by Ion Bombardment I*", Springer-Verlag, Saksa, (s. 1 – 5) (1981)
- [12] B. Buchholtz, "*Physics of Ion Beam Sources*"
- [13] P.J. Wilbur, V.K. Rawlin, J.R. Beattie, *Journal of Propulsion and Power*, vol. 14, no. 5, (1998), 708-715
- [14] P. Sigmund, *Physical Review*, vol. 184, no. 2, (1969), 383-416
- [15] M.R. Nakles, "*Experimental and Modeling Studies of Low-Energy Ion Sputtering for Ion Thrusters*", (2004)
- [16] A. Wucher, "*Sputtering: Experiment*", *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems*, (2006), 405-432
- [17] Gatan Inc., "*Revealing Interfaces*", Seminaari Chalmers:n Yliopistossa, (2011)
- [18] AGA, tuotetuki (11.9.2012)
- [19] Gatan Inc., "*Ilion⁺™ Precision Cross-SectionSystem: Owner's Manual and User's Guide*" rev 1, (2010)
- [20] H. Oechsner, *Appl. Phys.*, 8, (1975), 185-198

- [21] SPECS GmbH, “*Useful Information and Facts about the Practice of Sputtering*”
- [22] H.M. Saad, A.H. Ashour, H.M. Hamid, IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 17, no. 3, (kesäkuu 1989), 555-559
- [23] B.K. Das, A. Shyam, R. Das, A.D.P. Rao, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 669, (2012), 19-21
- [24] Veeco, “*Gridless Ion Source Technology and Applications*”
- [25] K.L.Brown, G.W. Tautfest, “*Faraday-Cup Monitors for High-Energy Electron Beams*”, Review of Scientific Instruments, vol. 27, issue 9, (1956)
- [26] Gatan Inc., ”*Model 691 Precision Ion Polishing System*”, <http://micron.ucr.edu/public/gatan/pips-691.html> (viitattu 29.8.2012)
- [27] Gatan Inc., tuotetuki
- [28] MAOL taulukot, Otava, Keuruu (2001)
- [29] M. Shibata, “*Cross Section Specimen Preparation Device Using Argon Ion Beam for SEM*”, Applicaton & Research Center (Jeol Ltd.)
- [30] R. Salzer, I. Schulmeyer, H. Stegmann, K. Tsyrulin, Carl Zeiss NTS GMBH, “*AURIGA Laser: Efficient and Precise sample preparation by combination of pulsed laser ablation and FIB milling*”, (2012)
- [31] R. Ellerman-Biltoft, “*Preparation of ferrous metals for Electron Backscatter Diffraction (EBSD) analysis*”, (2010)
- [32] T. Maitland, S. Sitzman, “*Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples*”, Scanning Microscopy for Nanotechnology, XIV, (2007), 41-75
- [33] E. Weidmann, A. Guesnier, Hans Bundgaard, “*Metallographic preparation of microelectronics*”, www.struers.com (viitattu 29.8.2012), (2005)
- [34] G. Desbois *et al.*, Journal of Petroleum Science and Engineering, 78, (2011), 243-257