

會聚型氬離子束減薄拋光系統製備穿透式電子顯微鏡試片應用研究

Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy by Using Concentrated Argon Ion Beam Milling System

李威志、陳健群、鍾采甫、彭裕庭、蕭素淳、蕭健男

Wei-Chih Li, Chien-Chun Chen, Tsai-Fu Chung, Yu-Ting Peng, Su-Chun Hsiao, Chien-Nan Hsiao

製備穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 試片常見的方法有機械研磨方法 (mechanical polishing)，電解拋光法 (electropolisher) 以及利用會聚離子束 (focus ion beam, FIB) 系統，若再搭配氬離子束拋光減薄系統 (argon ion milling system)，將可完成近乎苛求的穿透式電子顯微鏡試片製備。該系統使用氬氣 (argon gas) 作為工作氣體 (process gas)，以電子碰撞解離氬氣產生氬離子電漿 (argon plasma) 後，氬離子電漿持續掃描樣品表面，達到試片表面清潔、試片厚度薄化的效果，並優化穿透式電子顯微鏡電子束之穿透品質；此方法已經被廣泛使用數十年。目前常見的氬離子束拋光減薄系統，其氬離子束的大小 (beam size) 約在 500 微米 (micro-meter, μm) 以上；隨著科學技術的發展，本文所介紹會聚型氬離子束拋光減薄系統，氬離子束可會聚至 1—2 微米，且具備選區 (area of interest, AOI) 減薄拋光的功能；此外，本文亦討論應用會聚型氬離子束拋光減薄系統提升使用不同製備方法的穿透式電子顯微鏡試片之品質。

The most common methods for preparing transmission electron microscopy (TEM) specimens include mechanical polishing, electropolishing, and the use of a focused ion beam system. If the sample preparation method combined with an argon ion beam polishing and thinning system, it will be possible to complete the most demanding electron microscope sample preparation. An ion milling system uses argon gas as the process gas, applying electron impact to dissociate the argon gas to produce argon ion plasma, which will bombard the sample continuously to achieve the purpose of surface cleaning and thinning the sample to a thickness that allows the electron beam of a transmission electron microscope to penetrate, representing the sample in its natural state. This method has been widely used for decades. The conventional argon ion beam ion milling system on the market has an argon ion beam size of about 500 micrometers or more. With the development of science and technology, a new generation of argon ion beam polishing and thinning systems

has been launched to the market, and the size of the argon ion beams is about 1-2 micrometers, allowing targeting and selected area ion milling on the area of interest. This article will discuss how the new generation of argon ion beam polishing and thinning systems can improve the quality of transmission electron microscopy specimens prepared in different methods.

一、影響穿透式電子顯微鏡試片品質的原因

近年穿透式電子顯微鏡因像差修正器 (aberration corrector)、影像偵測器與高速電腦之發展，在解析度提升上獲得顯著的進展，亦可進一步取得與原子影像相對應之元素分布。然而，為使穿透式電子顯微鏡達到其最佳的解析度，其樣品的製備品質已經成為影響分析結果精確性的關鍵因素；穿透式電子顯微鏡試片的品質可以分成兩大部分討論：試片的厚度 (thickness of specimen) 與試片表面的潔淨程度 (cleanliness of specimen)。

當電子束離開穿透式電子顯微鏡的電子槍後，將沿著光軸前進並與試片交互作用，此時的試片厚度即為電子需要穿透的深度。如圖 1 所示，在電子穿透試片的過程中，會因試片的厚度以及試片元素成分有不同程度的發散 (beam broadening)，造成電子訊號強度的損失，影像解析度將大幅降低⁽¹⁾。假設圖 1(a) 的電子顯微鏡試片厚度為 100 奈米 (nanometer)，如果想要拍攝清晰的超高解析度影像，避免電子束與樣品交互過程中，電子束過度發散，試片的厚度必須小於 20 奈米，如圖 1(b) 所示，試片厚度減薄所帶來的效益將是更清晰的影像與更準確的結構分析與成分結果。

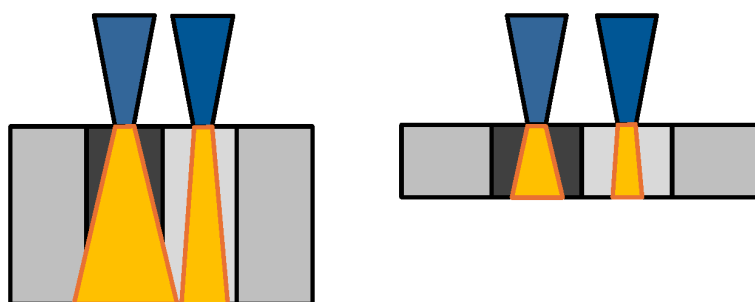


圖 1. 試片厚度對電子束發散的影響：試片為一雙層結構，白色代表輕元素組成，黑色代表重元素，電子在重元素區域發散的結果比在輕元素區域中明顯⁽¹⁻²⁾。

試片表面的潔淨程度取決於樣品製備的方法；通常選用機械研磨方法製備的穿透式電子顯微鏡試片為矽 (silicon, Si) 或是陶瓷 (ceramic) 等低延展性的樣品，使用碳化矽砂紙與鑽石砂紙將樣品磨薄後，搭配二氧化矽 (SiO_2) 的懸浮液拋光，可以將樣品薄化到 100 奈米 (nm) 以下，然而利用此方法準備的試片，因研磨樣品的應力而造成試片表面有殘留應力層以及二氧化矽拋光液殘留在試片表面以及形成氧化層等問題，往往影響了試片的品質與清淨度。為了將試片表面的殘留應力以及氧化物有效的清除，使用氫離子拋光系統是常見的方法。

常見的金屬樣品如鋼鐵、銅、鈷、鎳及鋁等，因具有延展性，不建議使用機械研磨的方法製備，可採用電解拋光的電化學方法製備穿透式電子顯微鏡的試片⁽³⁾。電解拋光製備試片需選擇合適的電解液配方、電解液溫度、試當的操作電壓等實驗條件，完成電解拋光後的試

片須將殘留在樣品表面的電解液清洗乾淨並乾燥後，再送入穿透式電子顯微鏡中進行分析；使用電解拋光製備穿透式電子顯微鏡樣品的人員，常面臨到樣品製備失敗的結果，其可能的原因有：試片的厚度過厚以致影像不清晰或是試片可觀察的區域並未有預期觀察的結構，另一種可能的原因是電解液未清洗乾淨，殘留並固化在試片表面，此時試片一經電子束照射導致殘留電解液揮發後，影響到穿透式電子顯微鏡腔體的真空而被迫中斷試驗。此時，常見的作法是利用氬離子束拋光減薄系統對試片進行修整，清潔試片表面並減少試片的厚度，以期能從樣品得到預期的結果。

聚焦離子束系統是使用質量比電子大上許多的鎢 (gallium, Ga) 在試片上選擇待測位置，以轟擊 (bombardment) 進行選擇性研磨 (selective milling)，來達到定點加工及切割試片的目的，具有試片厚度可精準控制以及試片準備成功率高的優點^(2, 4-5)。樣品經鎢離子切割後，試片形狀似為楔形 (wedge-shaped specimen)，形狀如圖 2 所示。使用鎢離子在切割樣品的過程中，將在試片表面形成非晶質損傷層 (amorphous layer)，圖 3 為矽單晶的穿透式電子顯微鏡高分辨影像 (high resolution transmission electron image, HR-TEM) 及其快速傅立葉轉換 (fast Fourier transform, FFT)，從快速傅立葉轉換可以清楚看到非晶層存在 FIB 製備的試片表面。同時，鎢離子會殘留在試片的損傷層與試片之間 (gallium implantation)，導致進行試片的成分分析時，將無法避免將鎢原子採集到能譜 (energy dispersive spectrum, EDS) 中，從圖 4 中清楚可見鎢離子訊號出現於能譜中。氮化鎢 (gallium nitride, GaN) 或是砷化鎢 (gallium arsenide, GaAs) 類別的樣品為下世代半導體的代表材料，若是使用 FIB 製備成電子顯微鏡試片，成份分析結果的準確性將受到質疑。

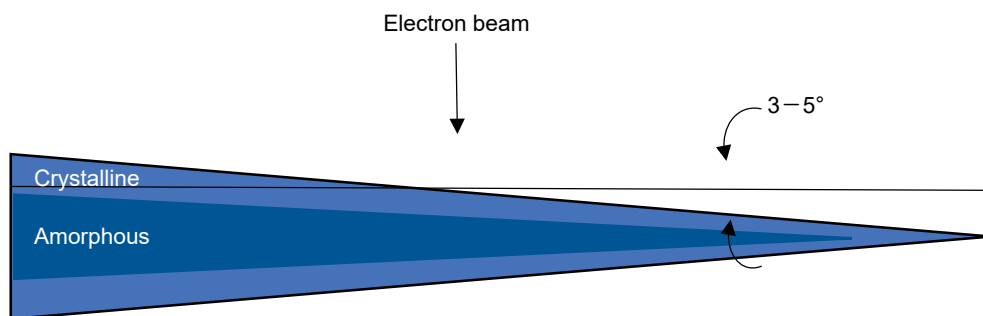


圖 2. 焦離子束製備的試片外觀為楔形⁽⁶⁾。

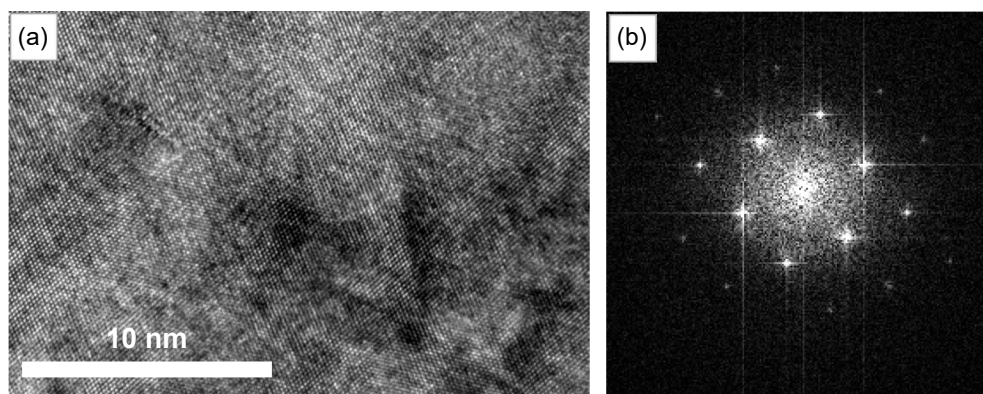


圖 3. 純矽樣品使用 FIB 所製備之穿透式電子顯微鏡試片：(a) 以穿透式電子顯微鏡拍攝的高解析穿透式電子顯微鏡影像及其 (b) 快速傅立葉轉換⁽⁷⁾。

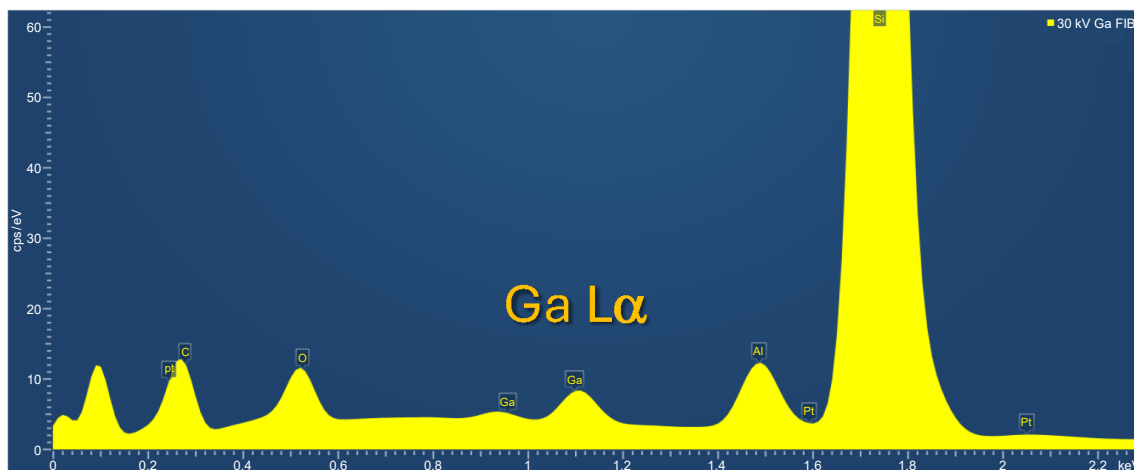


圖 4. 使用 FIB 製備成穿透式電子顯微鏡試片，在能譜中出現鎵離子的訊號⁽⁷⁾。

當試片在穿透式電子顯微鏡中進行觀察時，電子束是從試片的正上方進入試片而產生電子訊號與 X 光，此時試片的整體厚度包含了試片兩側的含鎵離子損傷層，因此需以氬離子束拋光減薄系統移除試片兩側的損傷層以及試片中殘留的鎵離子，方可完成高品質樣品的準備程序。

二、會聚型氬離子束拋光減薄系統

圖 5 為會聚型氬離子束系統與關鍵組件示意圖，氬離子源產生是藉由電子撞擊氬氣後所形成，氬離子束大小為 1–2 微米，此系統的離子槍可使用的能量範圍為 100 V 至 2 kV，具有選區定點拋光 (point mode) 及局部範圍選區 (selected area) 拋光的功能，並使用二次電子偵測器以成像試片，選擇試片上特定區域進行減薄。

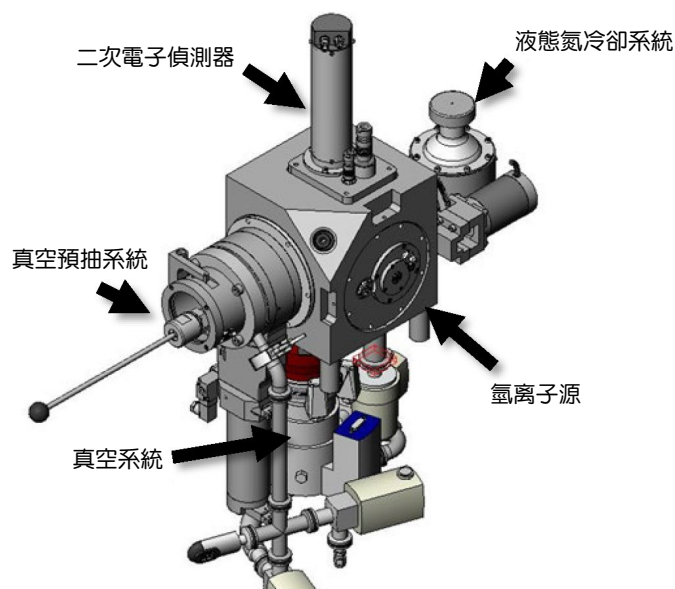


圖 5. 會聚型氬離子束拋光減薄系統內部元件組成示意圖⁽⁶⁾。

圖 6 為使用會聚型氬離子束系統，以不同氬離子束能量逐步地將 FIB 試片表面的損傷層和銻離子移除的過程。損傷層中原子的鍵結能較低，將清潔試片氬離子的能量降低至 500 電子伏特 (eV) 以下，可以完全去除表面損傷層，而不損傷試片⁽²⁾。與圖 3 之高解析穿透式電子顯微鏡影像及快速傅立葉轉換相比較，除了高分辨影像的清晰度獲得明顯的改善，快速傅立葉圖形中代表損傷層訊號的白色同心圓也消失，繞射點亦變得更加清晰⁽⁶⁾。前文提及，試片的製備過程會產生損傷層以及應力殘留在試片的表面，因此計算使用氬離子拋光系統移除損傷層以及應力層所需的最短時間，將有助於提高樣品製備的成功率。

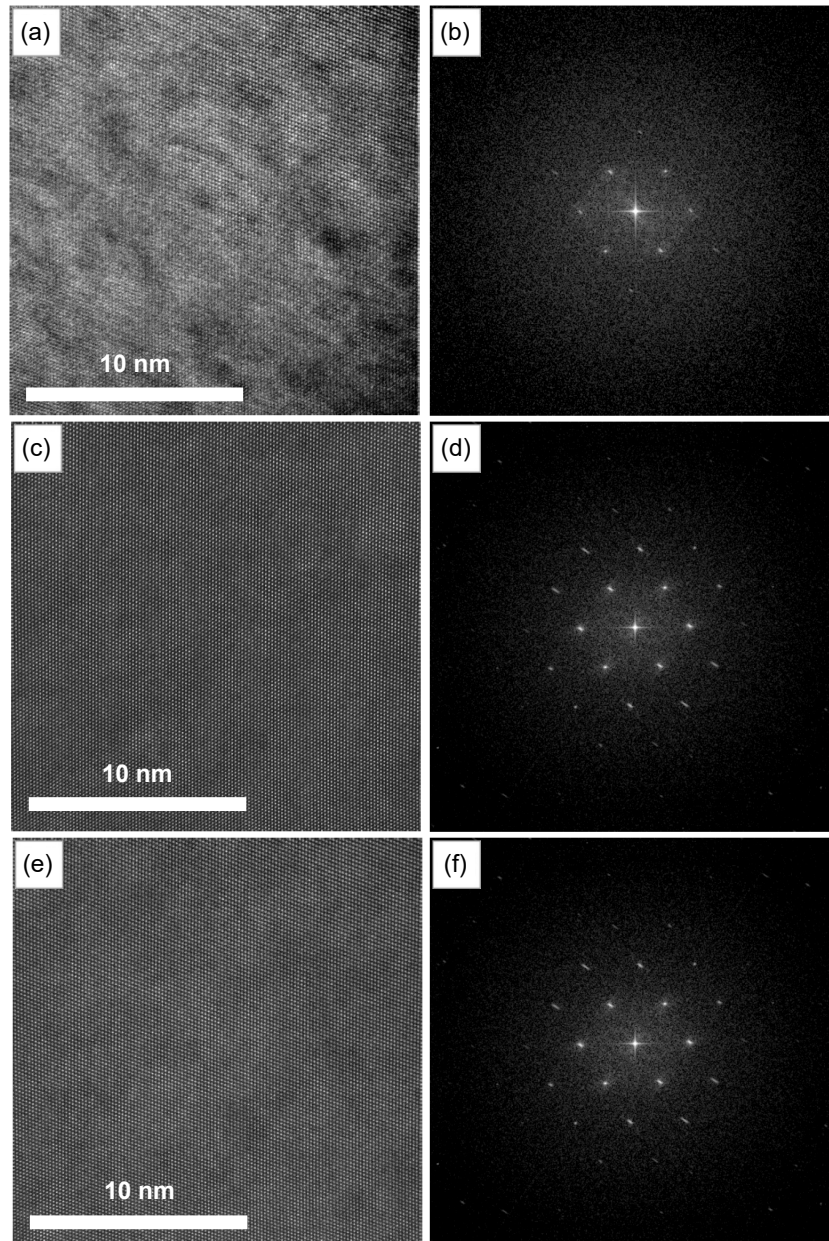


圖 6. FIB 製備的純矽試片經過會聚型氬離子束系統拋光後，試片表面的變化：(a) FIB 製備試片；(b) 為 (a) 的快速傅立葉轉換；(c) 氬離子束使用能量 500 V，拋光 5 分鐘；(d) 為 (c) 的快速傅立葉轉換；(e) 氬離子束使用能量 1 kV，拋光 5 分鐘；(f) 為 (e) 的快速傅立葉轉換⁽⁸⁾。

一般而言，不論試片的製備方法，在試片邊緣的地方可以觀察到損傷區域的寬度，以圖 7 為例，試片邊緣損傷層的寬度約為 45 nm；從圖 8 的說明可知，非晶質層的寬度為 $d = 40$ nm，因此試片表面的氧化層厚度 $d = w \times \sin \theta = 40 \times \sin 10^\circ = 6.95$ nm。以會聚型氬離子束拋光減薄系統，對矽材料的移除率為每分鐘 1.5 nm 推算，移除試片單側的損傷層所需時間約為 5 分鐘。經由以上的步驟，使用者可以計算該試片在會聚離子減薄拋光系統完成兩側所需的時間為 10 分鐘。圖 9 為高強度七系列鋁合金的試片，使用電解拋光法搭配會聚型氬離子束系統，完成穿透式電子顯微鏡試片的製備，並得到清晰的原子影像⁽³⁾。

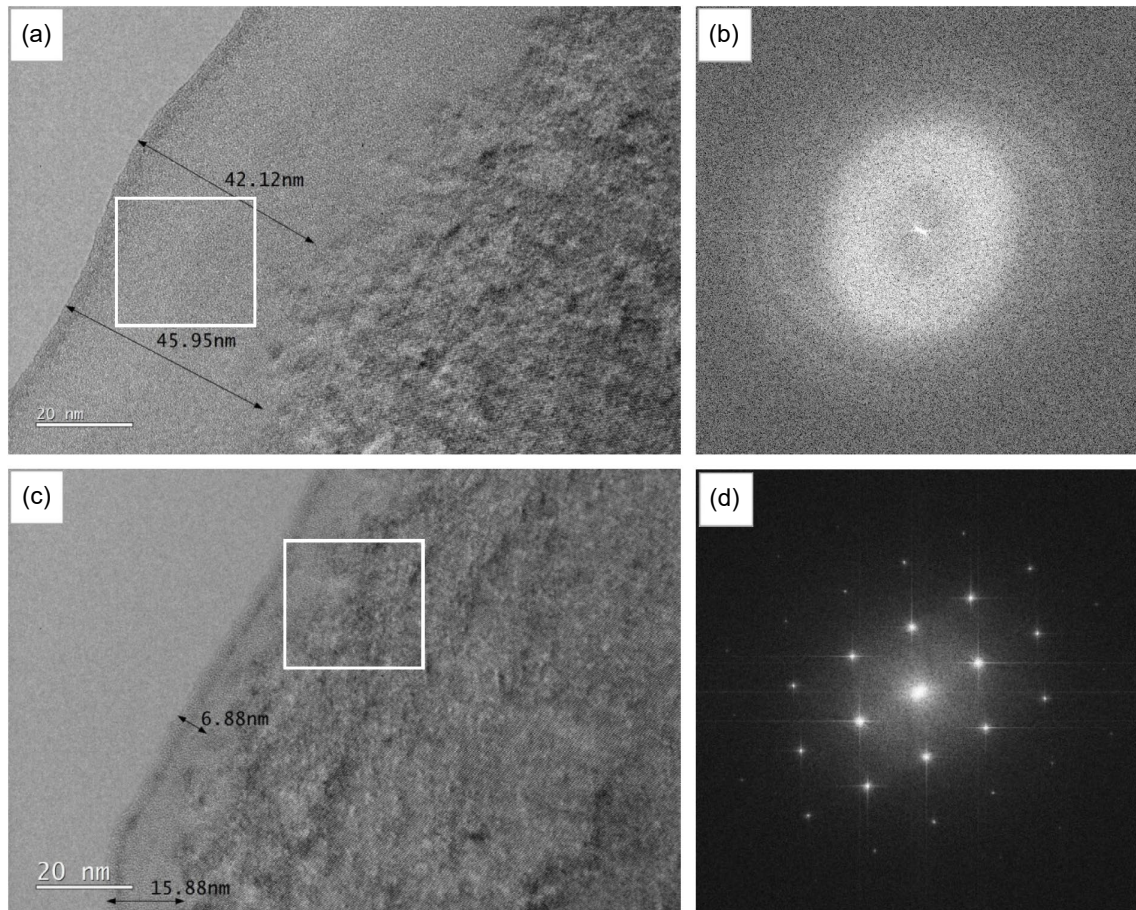


圖 7. 純矽樣品之穿透式電子顯微鏡影像，顯示樣品邊緣的非晶層平均寬度：(a) 未經過會聚離子減薄拋光系統的試片，其非晶層的平均寬度約為 45 nm；(b) 從圖 (a) 白色區域取得的快速傅立葉轉換圖形，(c) 經過會聚離子減薄拋光系統的試片，其非晶層的寬度從 45 nm 減少為約 7 nm，(d) 從圖 (c) 白色區域取得的快速傅立葉轉換圖形⁽⁹⁾。

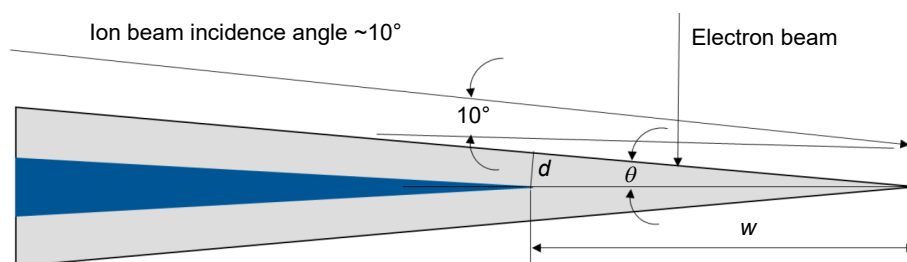


圖 8. 試片表面非晶層厚度的計算方法⁽⁹⁾。

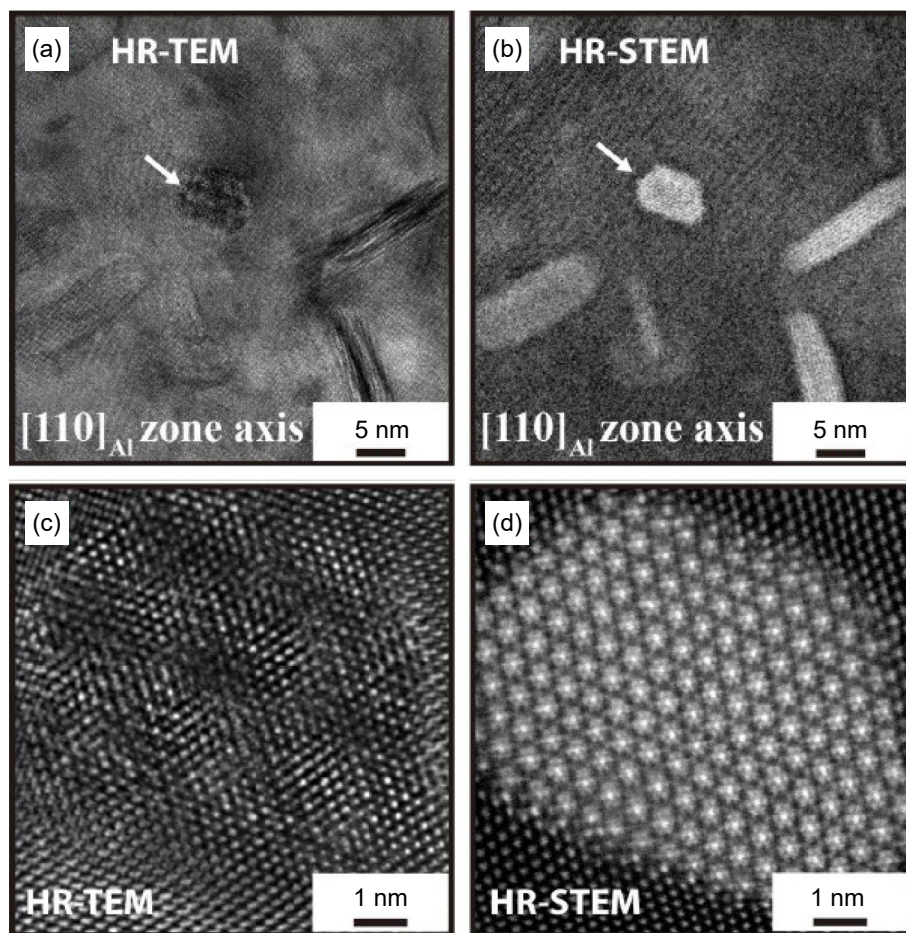


圖 9.高強度七系列鋁合金，電子束沿著基地 $[110]_{\text{Al}} // [0001]_{\eta_4}$ 晶軸下，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面之同一顆 η_4 析出物。(a) 穿透式電子顯微鏡射明視野 (bright field, BF) 影像，(b) 掃描穿透式電子顯微鏡之高角度環狀暗視野 (high angle annular dark field, HAADF) 影像，(c) 高解析穿透式電子顯微鏡之相對比影像，(d) 高解析高角度環狀暗視野影像⁽³⁾。

三、結論

回顧穿透式電子顯微鏡的技術發展歷程，製備高品質的試片一直是電子顯微鏡使用人員努力的目標，以各種方式所製備的樣品，期望試片的厚度可減薄於 20 nm 到 100 nm 之間且試片表面的潔淨度呈現最理想的狀態，若能符合上述的要求，將有利於試片顯微結構觀察與成分分析，呈現試片本身所蘊含的訊息。本文提及的會聚型氬離子束減薄拋光系統是實現這一目標的有力工具。

參考文獻

1. David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed., Springer, 669-670 (2009).
2. 鮑忠興與劉思謙, 近代穿透式電子顯微鏡實務, 二版, 台北: 滄海, 268 (2012).
3. 鍾采甫, 科儀新知, **232**, 9 (2022/09).
4. Kato, N. I., *Journal of Electron Microscopy*, **53** (5), 451 (2004).

5. Jeanne Ayache , Luc Beaunier , Jacqueline Boumendil , Gabrielle Ehret , Daniele Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*, Springer, 95-96 (2010).
6. Image courtesy of E.A. Fischione Instruments, Inc.
7. P Nowakowski, CS Bonifacio, MJ Campin, ML Ray, PE Fischione, *Microscopy and Microanalysis*, **23** (S1), 300 (2017).
8. Images provided by E.A. Fischione Instruments, Inc., Courtesy of P. Midgley, R. Dunin-Borkowski, and D. Cooper, University of Cambridge, Cambridge, UK.
9. A. Barna, R.E. Dunin-Borkowski, A.C. Twitchett, D. Cooper, P.A. Midgley, and B. Pecz. Proceedings of the 13th European Microscopy Congress, Antwerp (2004) 2 779-780.

作者簡介

李威志先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現職為 E.A. Fischione Instruments 的業務經理。

Wei-Chih Li received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently working for E.A. Fischione Instruments as a Sales Manager.

陳健群先生為美國加州大學洛杉磯分校物理博士，現為國立清華大學工程與系統科學系副教授。

Chien-Chun Chen received his Ph.D. in the Department of Physics from University of California, Los Angeles. He is currently an Associate Professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.

鍾采甫先生為國立臺灣大學材料所博士，現為國立陽明交通大學材料系助理教授。

Tsai-Fu Chung received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently an Assistant Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Yang Ming Chiao Tung University.

彭裕庭先生現為國立清華大學工程與系統科學系博士生。

Yu-Ting Peng is currently a Ph.D. student in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.

蕭素淳女士為淡江大學銀行學系學士，現為國家實驗研究院國家儀器科技研究中心真空儀器與檢校技術組助理技術師。

Su-Chun Hsiao received her B.C. in the Department of Banking and Finance from Tamkang University. She is currently an Assistant Technologist of Vacuum Instrument and Metrology Division, National Center for Instrumentation Research, NIAR.

蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現為國家實驗研究院國家儀器科技研究中心真空儀器與檢校技術組研究員兼真空群技術副總監。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently a Research Fellow and Deputy Technology Director of Vacuum Instrument and Metrology Division, National Center for Instrumentation Research, NIAR.