第一章 緒 諭

1-1 電子顯微鏡簡介[1-6]

電子顯微鏡(electron microscope)是指利用電子束與物質的交 互作用所產生的繞射現象,配合電磁場偏折與聚焦電子等原理,製備 而成的精密儀器。可分析物質的晶體結構(crystal structure)及微組 織(microstructure),但由於電子分析儀器與理論快速發展,所以將 電子顯微鏡擴大定義為利用電子與物質作用產生之訊號作為分析與鑑 定晶體結構、微組織、化學成份(chemical composition)、化學鍵 (chemical bonding)和電子分佈(electronic structure)的電子光學 儀器。

1-1-1 發展沿革

人類最初用來觀察微小物質的工具為放大鏡,由單一的凸透鏡所 製成,而遠在紀元前三千年已有玻璃透鏡的製造。1590年,荷蘭人 Hans及 Zacharias Jansen父子發明兩個以上的透鏡組合而成複合式顯微 鏡:1673年,由荷蘭人Antonie Van Leeuwenhoek發明第一部實用的光 學顯微鏡,自此光學顯微鏡成為科學研究的最重要工具之一。然而, 根據瑞萊的準則(Raleigh's Criterion):

$S = 0.61\lambda/(n \times \sin\theta)$

其中,S為解析度,n為介質的折射率,λ為入射可見光之波長,θ為物 鏡與試片間的半夾角。

光學顯微鏡之解析度:以自然光為入射光源時為0.25μm;以波長 為4000Å的單色光為入射光源時為0.17μm。人類為觀察更微細的物質 而促使電子顯微鏡的產生。

1

電子顯微鏡的發展史如表一所示。

年 份	事件
1897年	英國人J. J. Thomson發現電子。
1912年	Von Laue發現X光繞射現象,奠定了X光的波動性與利用電磁波繞射決定 晶體結構的方法。
1924年	De Bröglie發表物質波理論。
1926年	Schrödinger與Heisenberg發表量子力學理論,建立電子同時具有粒子性與 波動性的理論基礎。
1927年	Davisson與Germer以電子繞射實驗證明了電子的波動性。
1934年	Ruska製造了第一部穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)。
1938年	第一部商用電子顯微鏡問世。

表1-1 電子顯微鏡發展史

在1940年代,常用的TEM的電子加速電壓為50~100keV,分辨 率約在10nm,最佳可達2-3nm。但由於試片製作不易與缺乏應用的動 機,因此鮮少為科學研究者使用。1949年,Heidenreich成功製備鋁 及鋁合金薄膜之穿透式電子顯微鏡試片,觀察微結構之像對比並成功 以電子繞射原理加以解釋,使TEM在材料科學研究上逐漸顯出其重要 性。並且加上試片研磨技術的提升;TEM解析度的提高;晶體缺陷的 電子繞射成像對比理論的發展;試片在電子顯微鏡中之傾斜、旋轉等 裝置的進步;電磁透鏡聚焦能力的提升,使TEM在科學的研究領域中 才被廣泛的使用。

電子顯微鏡的發展以TEM為優先,而SEM則在1935年提出。早 期發展的SEM鑑別率不佳,影像處理及訊號處理在技術上一直無法突 破,一直到1965年以後,SEM才普獲研究學者的青睞。此後SEM的發 展技術日新月異,不但性能的大幅提高,且可附掛的各項材料分析儀 器日益增多,如能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometers, EDS)及波長散佈光譜儀(wavelength dispersive spectrometers, WDS)來做化學成份分析等,可應用的涵蓋範圍越來越大,幾乎包含 各個研究領域,目前都應用在材料、生物醫學、電子材料、化學、電 機、機械、冶金、地質、礦物、物理等。 1-1-2 電子顯微鏡在材料科學上的應用

利用電子顯微鏡的強大功能,在整個科學研究上提供研究者諸多的訊息,了解材料的特性、表面型貌、剖面狀態、晶粒分佈、晶粒大小、薄膜厚度等可分別由圖1-1~1-8表示。化學組成定量分析、元素成份、不純物的含量及均可從電子顯微鏡的分析上得知。材料與電子束交互作用,所產生的訊號特徵與強度,有助於了解入射電子束與試片原子序大小的影響。因此,所獲得的影像與訊號,對試片材料的性質、成份、型態,做正確的判斷與分析。圖1-1為單層Ti鍍膜試片之SEM影像,圖1-2為M4/36多層膜試片之SEM影像,可由圖片中了解晶粒顆粒大小及從剖面圖中了解Ti鍍膜厚度等,眾多的資訊有助於了解薄膜成長狀態及特性。



圖1-1 單層Ti鍍膜試片之SEM影像。



圖1-2 M4/36多層膜試片之SEM影像。

圖1-3與圖1-4則是利用TEM來研究薄膜沉積厚度,可印證出沉積層 數,分別可了解相同濺鍍條件之下薄膜沉積速度及厚度與沉積層數。

圖1-5與圖1-6的TEM圖中顯示出碳黑與碳黑披覆鉑觸媒之微觀結構與分佈狀態,與不同碳黑與Clay比例所製備之觸媒載體,由場發射式掃瞄式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope, FESEM)所拍攝之表面形貌了解不同比例的clay,所造成碳黑分散程度及分散後的碳黑顆粒大小。



圖1-3 多層鍍膜及基材之剖面照片。



圖1-4 TiN/TiO2奈米級多層鍍膜剖面。



圖1-5 (a)(b)為碳黑披覆鉑觸媒透過穿透式電子顯微鏡所拍攝到的微觀結構。



圖1-6 不同碳黑與Clay比例所製備之觸媒載體,由FE-SEM所拍攝之表面形貌圖。 (a)CB/clay=100/0, (b)CB/clay=85/15, (c)CB/clay=67/33





圖1-7 (a), (b), (c)分別為疏水處理,市售及電漿表面改質技術所開發之氣體擴散層於FE-SEM及接觸角量測儀所量測之研究結果圖。

加材料的形貌與分佈狀態,圖1-7改質後的氣體擴散材料造成表面性質 的改變,讓其具有疏水性質,而圖1-8為氣體擴散層添加親水性材料γ-Al₂O₃的表面改質,改質前與改質後的表面型態改變所造成的材料性質 改變。

圖1-9~圖1-12則為利用物理磁控濺鍍,沉積儲氫材料TiVCr薄 膜,分別在不同偏壓0V,80V,150V條件,所沉積的薄膜厚度及晶粒 大小、形狀、分佈、結構。從圖型上可基本的判斷出,隨著偏壓的增 加晶粒的分佈愈來愈密,晶粒也因沉積速率的不同而增大,而這些訊 息均是從電子顯微鏡圖中所得到,進而可分析TiVCr薄膜的物理與化學 性質。



圖1-8 為透過FE-SEM所拍攝之表面形貌圖。(a)改質前 (b)改質後γ-Al₂O₃



圖1-9 偏壓為0V時濺鍍TiVCr薄膜的SEM圖。



圖1-10 偏壓為0V時濺鍍TiVCr薄膜的TEM選區繞射圖。



圖1-11 偏壓為80 V時濺鍍TiVCr薄膜的SEM圖。



圖1-12 偏壓為150 V時濺鍍TiVCr薄膜的SEM圖。

1-1-3 電子顯微鏡近年發展方向[1-6]

近年來TEM與SEM的功能大大的提升,而TEM主要發展方向為:

(一)提高鑑別率

提升鑑別度,使點與點間之鑒別率為1.8Å、線與線間1.4Å。以其 超越廠商對解析力最低要求。美國國家電子顯微鏡中心的1000 keV原 子分辨電子顯微鏡(atomic resolution electron microscope, AREM) 對點與點間之分辨率高達1.7Å,已可直接觀察晶體中的原子。

(二)提昇高壓電

增強電子穿透試片的能力,即可觀察具代表性試片;更可透 過臨場直接觀察輻射損傷試片的程度;降低散色像差(chromatic aberration),提升解析度等。

(三) 增設分析儀器

將SEM與TEM兩類電子顯微鏡的優點整合在一起,加裝X光為 區分析儀(X-ray probe micro-analyzer, XPMA)、EM(electron microscope)、EELS(electron energy loss spectrometer)、EDS、 WDS、電子能量分析儀(electron analyzer, EA)等,亦可稱為分析 電子顯微鏡(analytical electron microscope)。

(四)場發射電子光源

需具高亮度及化學穩定性及耦合,發射電子束小至10Å。以利於微 區域成份分析等

1-2 電子顯微鏡之結構與工作原理

1-2-1 電子束與物質的交互作用

SEM入射電子束與試片的作用可分為兩類,一是彈性碰撞,另一

是非彈性碰撞,非彈性碰撞之入射電子束會將部分能量傳遞給試片, 因而產生背向散射電子、二次電子、歐傑電子、長波電磁放射、X光、 電子-電洞對等(如圖1-13所示)。如增設EDS及WDS附件,則可偵測 特性X光而分析試片的成份。而可提供給SEM偵測信號運用者有背向散 射電子、二次電子、X光、陰極發光、吸收電子、試片電流、歐傑電子 及電子束引起電流(electron beam induced current, EBIC)等。

1. 背向散射電子(Backscattered Electrons, BSE)

入射電子束打到試片表面上時,因庫倫作用力的關係,使得能 量有部分損失或無損失之電子,則完全彈性散射回來,即為BSE。藉 由收集試片表面的BSE,以了解材料之表面狀態。

2. 二次電子 (secondary Electrons, SE)

電子入射將傳導帶中低束縛能的電子打出試片即為SE,其以 非彈性碰撞的方式散射,由於其本身所帶能量很弱,故訊號收集不 易,我們可在偵測端加一正偏以方便收集SE,藉以分析材料表面狀 況及成份。

3. X光

當電子入射試片中,電子受電子雲的影響而減速,會放射出連續X光,而當電子入射游離材料內層電子,會使外層電子發生遞補,並放射出特性X光,由此可分析元素成份。



圖1-13 入射電子束與試片作用所產生之訊號。

4. 陰極發光

若材料為半導體或絕緣體時,內部會產生電子-電洞對,在無外 力作用下,此電子-電洞對會發生結合,並釋放出能量而產生陰極發 光,不同材料發出不同顏色之光。

5. 試片電流 (specimen current)

電子束入射到試片上時,一部分產生了背向散射電子及二次電 子,另一部分則殘留在試片中,當試片接地時便會產生試片電流, 而電子束電流減去背向散射電子及二次電子電流等於試片電流之大 小。

6. 歐傑電子

當入射電子游離內層電子之後,外層電子會向內遞補,而放出 X光,同時此過程也可能使外層電子游離出來,此游離出來的電子稱 為歐傑電子。其能量約為50 eV~2 keV。

7. 電子束產生的電流(EBIC)

P-N接面經入射電子束作用後,試片會產生過量的電子-電洞對,此時載子擴散時會被P-N接面的電場所收集,當一外加電路時便 會產生電流。用此方法可以觀測到差排或其他種類的缺陷,因為這 些載子在缺陷處會重新結合形成像對比。

1-2-2 SEM入射電子束與試片作用的作用體積

入射電子束與試片作用體積大約數個微米(μm)深,作用深度 大於寬度其形狀類似酪梨子(如圖1-14所示)。此形狀描述是彈性與 非彈性碰撞所產生的結果。低原子量的材料,非彈性碰撞比較可能發 生,入射電子比較容易進入材料內部,少向側邊碰撞,而形成頸部, 當穿透電子能量部分損失後變成較低能量時,彈性碰撞容易發生。因 此電子行徑路徑方向偏向側邊而形成梨形區域。^[3,4]