

# 儀器設備技術手冊與 訓練教材

# 高解析掃描電子顯微鏡

撰寫人:施慧蓉

2022年08月20日

1. 簡	介	6
1-1 4	掃描電子顯微鏡結構	7
1-2 4	掃描電子顯微鏡原理	8
1-3	掃描電子顯微鏡電子槍的比較	9
1-4	像差來源與解析度的因素	10
1-5	EDS 結構	13
1-6	EDS 原理	14
1 - 7	X 光顯微分析	15
1-8	Al2O3 區域 EDS 成份分析	15
1 - 9	玻璃及金屬膜上面再修適 MUA 分子的 Mapping 及 Linescan 分析圖	16
1 - 10	Li₀.98Mg0.01VO3與A1 共燒 520℃ Linescan 分析圖	17
1-11	ZnO 及 CdS 奈米管的 Mapping 分析圖	18
2. 高	<b>禹解析掃描電子顯微鏡</b>	19
2-1 .	二次電子解析度及規格	19
2-2 -	訊號偵測器	19
2-3	加裝掃描穿透電子偵測器—明視野及暗視野功能	20
2-4	斜插式能量分散式光譜儀	20
2-5	高感度平插式能量分散式光譜儀	21
3. 案	例分享	22
3-1	案例分享(國立成功大學材料系劉全璞教授)	23
3-2	案例分享(國立成功大學材料系劉全璞教授)	24
3-3	案例分享(國立屏東大學應用物理系李文仁教授)	25
3-4	案例分享(國立成功大學電機系微電子所曾永華教授)	26
3-5	案例分享(國立成功大學材料系鍾昇恆教授)	27
3-6	案例分享(國立台東大學應用科學系吳家慶教授)	28
3-7	案例分享(國立成功大學核心設施中心技術員施慧蓉小姐)	29
4.	高解析掃描電子顯微鏡(HR-SEM)儀器操作手冊	33
4 - 1	SEM 樣品製備一般原則	33
4-2	樣品準備	33
4-3	樣品放入	34
4-4	SEM 操控盤說明	35
4 - 5	SEM 對焦說明	36
4 - 6	SEM 各種操作視窗及控制面板	37
4 - 7	SEM 操作步驟	38
4-8	儀器校正	40
4-9	燈絲 Flash	40
4-10	斜插式能量分散式光譜儀分析的操作步驟	41

4-11	高感度平插式能量分散式光譜儀分析的操作步驟	
4-12	高感度平插式能量分散式光譜儀分析重點注意事項	45
4-13	樣品取出	45
4-14	存檔及紀錄資料	46
5. 翁	度金機	47
5-1	鍍金機原理	47
5-2	鍍金機規格	47
5-3	鍍金機操作步驟	
6. 1	義器操作注意事項	
7. 7	常見問題排除	
8. F	付件資料	51
9.	參考文獻	51

圖 1-1	SEM 的結構圖7
圖 1-2	電子束撞擊試片時,各種訊號產生範圍示意圖
圖 1-3	(a)非球面透鏡;(b)一般透鏡的球面透鏡圖10
圖 1-4	電子束經過物鏡未經像差修正與經過像差修正的聚焦點示意圖11
圖 1-5	經過像差校正後聚焦位置的影像圖11
圖 1-6	蕭特基及冷場電子源特性的比較圖12
圖 1-7	EDS 系統構造方塊圖13
圖 1-8	EDS 工作原理示意圖15
圖 1-9	Al2O3 元素分析15
圖 1-10	為玻璃及金屬膜上面再修適 MUA 分子,經由 EDS 的 Mapping 及
	Linescan 分析,所得到的圖譜16
圖 1-11	Li <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.01</sub> VO3 與 Al 共燒 520°C Linescan 分析圖17
圖 1-12	ZnO 及 CdS 奈米管的 Mapping 分析圖譜18
	(使用高感度平插式能量分散式光譜儀分析奈米材料)
圖 2-1	偵測器名稱及位置19
圖 2-2	不同偵測器拍攝表面的圖形結果20
圖 2-3	平插式 EDS 偵測器優點示意圖
3-1 案	例分享:
"Condu	cting nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond coating for highly
structura	l stable anode materials in lithium ion battery" Nano Energy, vol 74 104811
2020	
3-2 案	例分享:
"Develop	pment of porous ZnO thin films for enhancing piezoelectric nanogenerators and
force sen	sors", Nano energy, vol 82, 105702, 2021.
3-3 案	例分享:
"Structur	ral, Optical, and Electrical Properties of Copper Oxide Films Grown by the
SILAR N	Method with Post-Annealing", Coatings, vol 11, 864, 2021.
3-4 案	例分享:
Tzeng, Y	; Jhan, CY.; Wu, YH. Effects of Pyrolysis on High-Capacity Si-Based
Anode of	f Lithium Ion Battery with High Coulombic Efficiency and Long Cycling Life.
Nanomat	terials 2022, 12, 469. https://doi.org/10. 3390/nano12030469
3-5 案	例分享:
Quay, Y.	J., & Chung, S. H. (2021). Structural and Surfacial Modification of Carbon
Nanofoa	m as an Interlayer for Electrochemically Stable Lithium-Sulfur
Cells. Na	anomaterials, 11(12), 3342, 2021.

3-6 案例分享:	
Chih Ming Lin and Chia Ching Wu, Effect of the Ni <sup>2+</sup> /Ni <sup>3+</sup> Concentration	on on the
Optoelectronical Properties of Lithium-Doped Nickel Oxide Films, ACS Appl	. Electron.
Mater. 2021, 3, 1050-1057.	
3-7 案例分享:加速電壓、spot size 或 aperture size 對影像或光譜	的影響,
施慧蓉 2022, 08, 18	29
圖 4-1 載台高度量測	34
圖 4-2 輸送樣品的傳輸桿	35
圖 4-3 輸送樣品需使用的四個按鈕	35
圖 4-4 SEM 操作面板	35
圖 4-5 SEM HV 及 OPE 偵測器控制面板	37
圖 4-6 SEM 操作視窗,包括不同功能鍵位置的示意圖	37
圖 4-7 SEM 控制面板作用區	37
圖 4-8 HV ON/OFF 鈕和 HV 及發射電流顯示	38
圖 4-9 SEM 載台位置顯示、不同的偵測器、量測膜厚的功能視窗	
圖 4-10 斜插式 EDS 及平插式 EDS 的位置圖	41
圖 4-11 斜插式 EDS 操控介面功能圖	41
圖 4-12 平插式 EDS 操控介面功能圖	43
圖 4-13 交換室取出樣品示意圖	46
圖 5-1 鍍金機原理示意圖	47
圖 5-2 鍍金機設定畫面及機體圖	47

1. 簡介

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。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 年英國首推出 商品化的 SEM,此後 SEM 的發展技術日新月異,不但性能及解像度大幅提昇、 體積的縮小、電腦化,且可附加的各項材料分析儀器,如電子能量分散式光譜儀 (energy dispersive spectrometers EDS)及波長能量分散式光譜儀(wavelength dispersive spectrometers WDS),與電子顯微鏡結合在一起,可以做化學組成成份 分析的應用分析儀器。SEM 利用其大景深及高解析度的特點,目前應用在半導 體、材料、化學、電機、電子、機械、生物醫學等各個研究的領域,是研究分析 必備用途極廣重要的科學儀器之一。

本儀器高解析掃描電子顯微鏡型號為日本 Hitachi SU8000,於民國 99 年 5 月 採購,後經安裝測試完成,100 年元月正式於科技部網路開放預約服務。本儀器 屬於冷場發射型的掃描式電子顯微鏡,利用加負電壓於金屬尖端上,以強電場將 電子吸出尖端,而形成電子束,所產生的電流密度高達 10<sup>6</sup>Amp/cm<sup>2</sup>;此種電子槍 可在較低的溫度下操作,故又稱 cold gun,但需在極高的真空(約 10<sup>-10</sup> torr)下才能 正常操作。冷場與熱場發射的掃描式電子顯微鏡差異為冷場陰極的能量散佈小、 電子束直徑最小、亮度最亮、影像解析度高,冷場的陰極在室溫工作,燈絲材料 消耗慢,使用壽命長,而熱場陰極工作電流大(約 1800k),適用加裝電流大的分析 附屬設備。

高解析掃描電子顯微鏡並附加斜插式能量分散式光譜儀(XFlash Detector 5010 型號)於 99 年底安裝,經安裝測試後同樣於 100 年元月開放科技部網路預約服務。 服務中由於 EDS 只能分析厚度 lum 以上的成份分析,對於樣品較薄的分析,容易 分析到樣品下面基板成份,這樣分析的結果會產生很大誤差,而最近幾年剛好有開 發新型的平插式 EDS,突破原有的問題點,因此在 108 年 12 月跟學校申請圖儀費 及本中心經費的支援加裝一台性能強的高感度平插式能量分散式光譜儀(XFlash FlatQUAD 5060F 型號),提供薄膜半導體、奈米材料的分析,這樣配合斜插式 EDS 的分析,將本儀器功能提升擴大服務,讓不同研究領域可同時選擇需要的設備來做 分析。斜插式 EDS 適用深度 lum 或更深層厚度的樣品分析,而高感度平插式 EDS 適用薄膜及奈米材料或表面較敏感性的材料來分析,有較佳能階靈敏度及專業的資

6

料庫來分析元素,於特徵 X 光能量易重疊元素能協助分開解析,為本儀器拓廣了 更深研究的層次,提供多元的分析服務。

1-1 掃描電子顯微鏡結構

掃描電子顯微鏡結構包括幾個部分:

- 電子光學系統:電子槍、電磁透鏡、掃描線圈、像散修正器(Stigmator)、光柵、 樣品室。
- (2) 訊號收集及顯示系統:二次電子及背反射電子偵測器、吸收電子檢測器、X射線偵測器、顯示系統。
- (3) 真空系統。
- (4) 電源及控制系統。
- (5) 電腦分析系統。



圖 1-1 SEM 的結構圖

本儀器配備一組不斷電系統、循環水槽,一台機械幫浦(rotory pump)、一台渦輪 式幫浦(turbo pump),及三台離子幫浦(Ion pump),因此儀器設計了三階段式真空 (step vacuum),即電子槍、磁透鏡及樣品室的真空度依序降低,將儀器樣品室的 真空保持在10<sup>-8</sup>pa(10<sup>-10</sup>torr),並分成三個部份來讀取真空計讀數。儀器全天24小 時保持在超高真空的狀態。待機或更換樣品時,為防止電子槍污染,皆使用真空 閥(gun valve)將電子槍及磁透鏡部份與樣品室隔離,實際觀察時再打開使電子束 通過而打到樣品上。另外在樣品另有以液態氮冷卻的冷阱(cold trap),協助保持樣 品室的真空度。而IP的讀值必須小於下列數值: IP1: 2 x 10<sup>-7</sup> Pa (2E-7) ; IP2: 2 x 10<sup>-6</sup> Pa (2E-6) ; IP3: 5 x 10<sup>-5</sup> Pa (5E-5)

\*假如IP 真空讀值不符合上述條件,必需Gun Baking。

1-2 掃描電子顯微鏡原理

SEM 的主要工作原理為電子槍產生電子束,透過熱游離或是場發射源產生高 能電子束,經過2到3組的電磁透鏡組,用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇 電子束的尺寸(Beam Size)後,將電子束聚焦成一個很微小的電子束,利用一組控 制電子的掃描線圈偏折電子束,在試片表面上做二度空間的掃描,再透過物鏡 (Objective Lens)聚焦,打在樣品上,在樣品的附近裝有訊號接收器,用以擇取不 同的偵測器,例如二次電子(Secondary Electron)或背向散射電子 (Backscattered Electron)來成像,達到微細的表面影像觀察。

當電子束與試片作用時,會產生各種不同的訊號,如二次電子、背向散射電 子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 光、陰極發光、穿透電子。且不同的訊號產 出,距離表面的深度距離也不相同,根據需求選擇所需的訊號經由適當的偵測器 接收後,利用電子束在試件上掃描,打在試件上的每一點,螢光屏上即出現一個 亮點與之對應,隨著偵測器所接收訊號的強弱,產生不同的亮度,因此由亮點組 成的形貌、特徵、結構,經由放大器放大,然後經過顯像管上成像,即慢慢顯示 出來。



圖 1-2 電子束撞擊試片時,各種訊號產生範圍示意圖

由於電子束聚焦在試片上,將試片表面的電子撞擊而釋放出來,此釋放弱鍵 結的電子稱為二次電子,其能量約為 50eV,只有距離樣品表面約 50Å-500Å 深度 範圍內的二次電子,才有機會脫離試片表面被偵測,可以觀察到試片表面高低起 伏凹凸的形貌。背向散射電子則為電子束與試片作用,發生彈性散射,而逃逸試 片表面的高能量電子,其能量等於或小於入射電子的能量。此背向散射電子會因 試片元素成份種類的不同,產生電子的數量就不同,試片原子序愈高的區域,釋 放出來的背向散射電子就愈多,因此顯示出來的影像就愈亮,而背向散射電子的 深度約在距離樣品表面 5000Å 左右,因為背向散射電子產生後,仍須在試片內部 行進一段距離,才能脫離試片被偵測器接收,因此背向散射電子影像的解析度無 法和二次電子影像的解析度相比。

1-3 掃描電子顯微鏡電子槍的比較

SEM 解像能的極限及整體的性能主要由電子槍的型態決定,作為掃描電鏡之 電子光源的主要考慮因素在於高亮度、光源區域愈小愈好,以及高穩定度。電子 槍有分為熱游離式及場發射型兩種。熱游離方式電子槍有鎢(W)燈絲及六硼化鑭 (LaB6)燈絲兩種,電流密度有重大影響的變數是溫度和功函數,但因操作電子槍 時均希望能以最低的溫度來操作,以減少材料的揮發,所以在操作溫度不提高的 狀況下,就需採用低功函數材料來提高發射電流密度。

價錢最便宜使用普遍的是鎢燈絲,以熱游離 (Thermionization)式來發射電子, 電子能量散佈為2 eV,鎢的功函數約為4.5eV,鎢燈絲系的直徑大約有100μm, 彎曲成V形的細線,操作溫度約2700K,電流密度為1.75A/cm<sup>2</sup>,在使用中燈絲 的直徑隨著鎢絲的蒸發變小,使用壽命約為40~80小時。

六硼化鑭(LaB6)燈絲的功函數為 2.4eV,較鎢絲為低,因此在同樣的電流密度下,使用 LaB6 只要在 1500K 即可達到,而且亮度更高,因此使用壽命比鎢絲高出許多,電子能量散佈為 1eV,比鎢絲要好。

場發射式電子槍則比鎢燈絲和六硼化鑭燈絲的亮度又分別高出 10-100 倍,同時電子能量散佈僅為 0.2-0.3 eV,所以目前市售的高解析度掃描式電子顯微鏡大部分都採用場發射式電子槍,其解析度可高達 1nm 以下。

熱游離發射即利用加熱至高溫而使得電子獲得足夠能量,同樣克服功函數而 脫離金屬表面,而場發射是利用外加高電場使電位能障(barrier)變得極薄,而讓電 子得以穿隧(tunneline)方式直接脫離表面。場發射電子槍分為冷陰極式和熱陰極式 及場發射及熱游離之間的 Schottky。

本儀器高解析掃描電子顯微鏡為冷陰極式的電子槍,跟熱場的燈絲的差別在 於冷陰極式在室溫工作,需要在一段時間加脈衝電壓去除吸附在燈絲表面的空氣 分子才能繼續使用,即所謂的 flash,而熱陰極式在 1800k 操作,可以避免氣體吸 附,所以不用作 flash,這是兩種電子槍功能最大不同操作的地方。

掃描式顯微鏡有一重要特色是具有超大的景深(depth of field),約為光學顯微鏡的300倍,使得掃描式顯微鏡比光學顯微鏡更適合觀察表面起伏較大的樣品。

掃描式電子顯微鏡在材料微結構分析領域中是相當重要的一項分析儀器,然 而在進入奈米的世界中,更高倍率與高性能的掃描式電子顯微鏡是必備的。場發 射掃描式電子顯微鏡正好可以符合這樣要求,結合高倍率影像觀察與 EDS 微區 成分分析,使場發射掃描式電子顯微鏡成為奈米材料的分析上不可缺少的工具。

1-4 像差來源與解析度的因素

像差來源:

在<u>光學</u>中,像差(英語:Optical aberration)指的是實際<u>成像</u>與根據<u>單透鏡理</u> 論確定的理想成像的偏離。這些偏離是折射作用造成的。

就如同光學顯微鏡之玻璃透鏡一樣,在電子顯微鏡上是利用磁場作透鏡,但 磁場必須在電子束的方向形成局部軸向對稱磁場,則電子通過時宛如光線通過玻 璃透鏡一般,唯一區別為電子受磁場作用,其行進路線為螺旋狀。可利用弗來明 右手定則可確定其旋轉方向。

電子顯微鏡的解析度主要取決於兩個主要的因素,即電子的波長和透鏡的缺陷。加速電壓愈高,波長愈短,解析度也愈佳,同時因電子動能增高,電子對試 片的穿透力也增加,所以試片可觀察的厚度也能相對增加。

影響解像能的因素是像差,像差的來源大致有四種(電子顯微鏡專用的電磁透 鏡,常見的缺陷):

(1) 繞射像差(Diffraction Aberration) - 這是物理光學的基本限制。

(2)球面像差(Spherical Aberration)-這是來自物鏡的缺陷,不易校正。

所謂球面像差,是指光線經過透鏡以後,會因為透鏡的曲率不同,導致其光線 並不能如理論值,完全聚焦於一點,如下圖所示。球面像差會使無窮遠的點光源看 起來變成盤狀(disk),因此稱為球面像差。球面像差產生的原因在於:透鏡的邊緣折 射的比較厲害,所以焦點比其他部份近,聚焦位置只能形成一個區域,而非真正聚 焦在相同的點,因此,在組合透鏡與面鏡中產生的球面像差會使失真愈來愈嚴重, 難以對焦清楚。利用凹透鏡與凸透鏡的組合可以消除球面像差,或使用非球面透鏡 也可以達到相同的效果。

> (a) (b)

圖 1-3 (a)非球面透鏡圖 (b)一般透鏡的球面透鏡圖 (3)散光像差(Astigmatism)—這是由物鏡磁場不對稱而來,因為圓形對稱軟鐵磁 片製作時精度控制困難,同時顯微鏡使用中,污染的雜質附於極片上也會導致像 差,一般用像差補償器(Stigmator)產生與散光像差大小相同方向相反的像差來校 正。



圖 1-4 電子束經過物鏡未經像差修正與經過像差修正的聚焦點示意圖 (4)波長散佈像差(Chromatic Aberration)-因為電子的波長會隨著加速電壓或透鏡 電流不穩而改變,也可能與試片發生非彈性碰撞損失部分能量,所以電磁透鏡的 焦距變化與入射電子能量有關,可以據此導出影像模糊的半徑與波長散佈像差係 成正比。



掃描式電子顯微鏡的電子波長在 1Å 以下,因此它具有較光學顯微鏡佳的解 析度。由德布各利關係式 (De Broglie Relation)可知,電子受高壓加速時,其波 長與加速電壓有如下之關係:

- $\lambda = 12.26 / \sqrt{V}$  (Å)
- 當 V = 30KV ,  $\lambda$ = 0.0707 Å
- 當 V = 60KV , $\lambda$ = 0.0501 Å

假設電子束經由完美之透鏡聚焦到試片表面成為一點,此時顯現在 CRT 上的 為一影像點。然而沒有透鏡是完美的,因此也就不可能聚焦成一點。

儀器解析度的因素:

(1). 電子槍的種類:使用鎢絲、LaB6 或場發射電子源的電子槍。

(2). 電磁透鏡的完美度。

(3). 電磁透鏡的型式: In-lens, semi in-lens, off-lens。

(4). 樣品室的潔淨度: 避免粉塵、水氣、油氣、揮發性氣體等污染。

(5). 操作條件: 儀器校正及調整、加速電壓、工作電流、工作距離。

(6). 環境因素: 振動、磁場、噪音、接地、水溫、穩定電壓、溫度。

	Schottky Emission	Cold Field Emission	
Cathode temperature	1,800K	Room temperature	
Energy spread	below 0.6eV	approx. 0.2eV	
Electron source size	15 – 30nm	below 5nm	Suited to high resolution
Brightness	5x10 <sup>8</sup> A/cm <sup>2</sup> sr	2x10 <sup>9</sup> A/cm <sup>2</sup> sr	
Probe current	above 100nA	approx. 2nA	Suited to
Beam stability	No flashing necessary	Flashing necessary	analytical purpose
Lifetime	1-2 years	2 years or longer	]

圖 1-6 蕭特基及冷場電子源特性的比較圖

熱場式電子槍是在 1800K 的溫度下操作,避免了大部份的氣體分子吸附針 尖表面,所以與冷場燈絲不同的是其燈絲免除了針尖 flashing 的需要。熱場式 電子槍能維持較佳的發射電流穩定度外,並能在較差的真空度下(10<sup>-9</sup> torr)操 作。雖然亮度與冷場電子槍相類似,但其電子能量散佈卻比冷場電子槍大,約有 3~5 倍,影像解析度較差一些。

如何拍好 SEM 的影像,一般由樣品的種類及所想要得到的結果來決定所需 校正的條件,包括加速電壓、工作距離 (WD),選擇適當的偵測器及聚光鏡孔洞 大小、或物鏡 spot size 及樣品位置聚焦或像差調整、調整合適的電子束電流、 樣品的導電性不佳時做好完善的鍍膜及接地,加上熟練的操作技巧,在全部的 操作條件整合及修正後,可以達到當下樣品條件最佳的影像。 一般來說,低加速電壓可呈現樣品表面更多的形貌;加速電壓提高,電子 束波長越短,理論上,只考慮電子束直徑的大小,加速電壓愈大,可得到愈小 的聚焦電子束,圖像分辨率提高,樣品表面形貌減弱,提供樣品表層下方結構 更多的訊息,所以高或低的加速電壓各有不同的訊號結果顯示出來。然而提高 加速電壓卻有一些不可忽視的缺點:

- (1).無法看到樣品表面的微細結構。
- (2).會出現不尋常的邊緣效應。
- (3).電荷累積的可能性增高。
- (4). 樣品損傷的可能性增高。

因此根據樣品材質結構,選擇適當的加速電壓,才可獲得最佳的清晰影像。

適當的工作距離的選擇,可以得到最好的影像。較短的工作距離,電子訊號 接收較佳,可以得到較高的解析度。而較長的工作距離,解析度較差,但是影 像景深較長,表面起伏較大的樣品可得到較均勻清晰的影像。

SEM 樣品若為金屬或導電性良好,則表面不需任何處理,可直接觀察。若為 非導體,則需鍍上一層金屬膜或碳膜可以協助樣品導電,鍍表層導電膜應均勻無 明顯特徵,以避免干擾樣品表面。金屬膜適用於 SEM 影像觀察,鍍表層導電膜 通常為 Au、Au-Pd 合金或 Pt。而碳膜較適於 X 光微區分析,主要是因為碳的原 子序比較低,可以減少 X 光吸收而減低訊號干擾。

1-5 EDS 結構

EDS 結構主要分成四個部份:
1.Si 固態偵測器為核心。
2.ADC 類比/數位訊號轉換器。
3.MCA 多頻能階分析器。
4.電腦處理/顯示系統。



圖 1-7 EDS 系統構造方塊圖

傳統的固態偵測器是用 Si(Li)的材質,此偵測器必須在極低溫下工作,故必須用液態氮冷卻。對於傳統 Si(Li)偵測器而言,由於陽極板尺寸大,電子群可能

分散在極板的任意位置進入,當計數率增高時容易因電子群進入時間過度接近時,會有大量的訊號被脈衝堆疊排除器(pulse pile-uprejecter)排除掉,效率因而降低;因此,接收的訊號反而變少了。

新型的固態 Detector SDD(Silicon Drift Detector) 是用 Si 的材質,純度相當的高,本身低電容的優勢比傳統的 Si(Li)晶體減少許多雜訊, S/N 訊號比傳統設計更好,下面就 SDD 型偵測器的優點說明如下:

- (1) 高計數效率: SDD 設計陽極小,且電子群可循電位漏斗路徑依序進入陽極,所以電子群進入陽極的機率降低了,有效的計數率大幅提高。
- (2) 晶體電容減少: 當晶體施加逆向電壓時,內部存在電容,而該電容越大電荷脈衝的雜訊越 大,在 SDD 的設計中,上下均有 p-type Si,因此電子的活動空間較受限 制,電容值因此也較 Si(Li) 小了約一百倍 (數+ nanofarady),具有低雜訊 的優點。
- (3) 免加液態氮:

由於 SDD 的低雜訊特性,使得並不需太低的溫度來降低雜訊,因此已用 電子冷卻取代液氮冷卻,工作溫度在 -20°C 至 -40°C之間,方便性提升。 過去市場上也曾推出許多免液氮方案,但因仍使用 Si (Li)偵測晶體,需降 到接近液氮的低溫,冷卻方式也伴隨管路水氣結冰阻塞問題;而 SDD 的近 常溫工作特性是一大突破,移除液氮桶後,整個 EDS 偵測系統尺寸也大 幅降低,不僅節省液態氮的費用,在時間上不用長時間保持低溫,操作上 方便又安心使用。

試件上被高速電子激發的 X 射線進入 Si 晶體檢測器後,將光的訊號轉換 成電壓脈衝訊號,並將訊號放大,當類比訊號進入訊號轉換器(ADC)時,再 一次放大訊號,並轉換成數位訊號,最後這些不同的 X 射線能量的數位訊號 進入 MCA 多頻能階分析器時,依電子伏特的能量大小進行區分,經鑑別圖 譜、定性、定量計算儲存後記錄分析結果,就完成工作了。

1-6 EDS 原理

EDS 可提供元素的定性及半定量之成分分析,當入射電子束撞擊試片發生 作用時會產生許多不同的訊號,其中可產生連續 X 光和特徵 X 光,連續 X 光 為入射電子減速時所放出的連續光譜,此連續光譜形成背景值。特徵 X 光則是 入射電子將原子中的內層電子撞離軌域,內層電子在離開原子後在原處會留下 電洞。此時原子處於不穩定的狀態軌域,因此外層處於較高的能階電子在填充 這些低能階電洞的時候,多餘的能量會以 X 射線形式放射出來,電子遷移進入 內層軌域來填補此位置而保持系統的穩定,在遷移的過程中釋放出能量多寡跟 元素種類有相關聯,不同的元素因原子結構不同,激發出的 X 射線亦產生不同 能階的 K、L、M 光譜,藉由判定光譜波峰所在之能階位置,偵測此能量位置即 可以判斷樣品所含的元素的種類,並以此作為定性分析或定量分析之依據。



圖 1-8 EDS 工作原理示意圖

1-7 X 光顯微分析

X 光顯微分析主要為下列三種模式:

1.點分析或區域計量:在試件定點上驗證元素類別及作成份濃度分析計量。
 2.線掃描(Line Scanning): 在試件上通過邊界或相之定線的成份分佈。
 3.面分析(mapping):主要在生成試件表面形貌之影像及特定面之成份元素佈。
 以下有幾種分析,包括 EDS 元素成份分析、Mapping 或 Linescan 樣品成份分析的範例,圖 1-9 到圖 1-11 用斜插式 EDS 分析,圖 1-12 用高感度平插式 EDS 分析提供參考。

#### 1-8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 區域 EDS 成份分析



286	50	Date:7/12/2	022 11:4	8:28 AM	HV:15.0kV	Puls th.:1.45kc
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C E [at.%]	rror (1 Sigma) [wt.%]
С	6	K-series	4.92	9.83	15.44	1.07
0	8	K-series	25.28	50.51	59.57	3.37
Al	13	K-series	17.56	35.10	24.55	0.85
Pt	78	M-series	2.29	4.57	0.44	0.14
	0.010	Total:	50.05	100.00	100.00↔	
4			圖	1-9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	元素分析	



1-9 玻璃及金屬膜上面再修適 MUA 分子 Mapping 及 Linescan 分析圖

g



圖 1-10 為玻璃及金屬膜上面再修適 MUA 分子,經由 EDS 的 Mapping 及 Linescan 分析,所得到的圖譜

1-10 Li0.98 Mg0.01 VO3 與 A1 共燒 520°C Linescan 分析圖



圖 1-11 Lio.98Mg0.01VO3 與 Al 共燒 520°C Linescan 分析圖



SE





Cd



S



加流電壓:5kV 放大倍率:50kx 標尺:500 nm 輸入計數率:140.1Kcps

採集時間:6 min

圖 1-12 ZnO 及 CdS 奈米管的 Mapping 分析圖譜 (使用高感度平插式能量分散式光譜儀分析奈米材料) 2. 高解析掃描電子顯微鏡規格

本儀器包含三支主要觀察的偵測器,根據不同的需求來設定條件做分析,並 加裝掃描穿透電子偵測器,可以作明視野及暗視野影像觀察的功能。EDS 分析部 份,目前有兩支不同功能的斜插式 EDS 及高感度平插式的 EDS 偵測器,協助不 同材質的成份分析。

2-1 二次電子解析度及規格

1.0nm(15KV時)、1.4nm(1KV時)
放大倍率:LM(低倍率)30-2,000XHM、(高倍率)100-800,000X
加速電壓:0.5~30KV(一般模式)、0.1~2.0KV(減速模式)
儀器提供樣品微細表面觀察及奈米樣品與各層寬厚距離量測功能。

2-2 訊號偵測器:加裝具專利的 EXB 訊號過濾系統,同時可得到二次電子 (SE)及背向散射電子訊號(BSE)。



圖 2-1 偵測器名稱及位置

在傳統掃描式電子顯微鏡的偵測器是在物鏡之下方,而本儀器高解析掃描電 子顯微鏡係在物鏡右上方裝設一支 Upper 偵測器,專門作高解析影像的觀察或低 角度背反散射電子 LA-BSE 分析,對於樣品導電性不好利用此偵測器調整衰減 SE 訊號,減少電荷累積的產生;這是此儀器的專利,同時可以得到 SE 及 BSE 兩種 訊息的合成影像。左上方有一支 Top 偵測器,主要作高角度背反射電子的 HA-BSE 觀察,可以觀察表面相對比的影像。在樣品左下方設有一支 Lower 偵測,適 合作低倍率立體影像的觀察。

本儀器可以作奈米樣品表面觀察、微區異物分析及組成分析、奈米樣品大小 與各層寬度或厚度距離量測,儀器的真空度達10<sup>-8</sup> Pa以上,儀器運轉時並有添加 液態氮幫助試片室真空內部腔體冷凝樣品台旁附近的空氣分子,減少內部氣體的 干擾,增加拍攝樣品條件的穩定,配合樣品製備的注意事項,因此可以得到清晰的照片。



圖 2-2 不同偵測器拍攝表面的圖形結果

上圖 2-2(A)為用 Upper 偵測器拍的照片,得到的是二次電子的訊號,有高低 起伏的表面形貌,右上圖(B)用的訊號是 LA-BSE,配合 Upper 偵測器,作適度的 SE 抑制比例,可以得到低角度的背反射散射電子的訊號,同時得到高低起伏及明 暗對比的影像,上圖(C)訊號為 HA-BSE,配合 Top 偵測器的選擇,可以收到高角 度的背反散射電子的訊號,但要得到此影像,樣品製備要求需經過研磨拋光處理 後,才能在平整樣品觀察得到晶相表面材料的訊息。圖(D)用 Lower 偵測器拍攝 的照片,得到的是有立體感的表面形貌的影像。

2-3 加裝掃描穿透電子偵測器—明視野及暗視野功能

明視野是主要收集直射的穿透電子形成穿透影像,暗視野是收集散射電子成 像。因為質量越大,其散射訊號越強,所以在暗場下其影像就越光亮。故可 藉此區別出不同元素的對比。

2-4 斜插式能量分散式光譜儀 斜插式能量分散式光譜儀型號為 BRUKER 5010,是現代新開發的技術 ,它不用加液態氮可用水冷,外在的溫差較小,沒有水氣附著的問題,並有較 佳的能階靈敏度 125ev,可以作微區異物分析及組成的成份分析。此傳統斜 插式 EDS 因為只有一組晶片,晶片距離樣品遠,訊號收集弱,因此必需使用 高電壓分析,才能接收到足夠的訊號量,如果是薄膜或奈米材料,會分析到 基板的訊號,影響其分析的準確度,是一個分析的問題盲點。而只要是硼元 素(原子序5)以上的元素,都可以作分析。由於氫、氦、鋰的原子序太低,無 法激發出有效特徵性的能量,因此 EDS 無法提供這方面的資訊。然而 EDS 分析能夠同時能檢測碳和氧元素,並且利用此方法找出樣品表面污染的物質 成份,適用於異物分析。EDS 還有另一個優勢是,只需要大約 60 秒就能進 行分析,大幅縮短研究、研發時間,並提高工作效率。

2-5 高感度平插式能量分散式光譜儀



圖 2-3 平插式 EDS 偵測器優點示意圖

高感度平插式能量分散式光譜儀型號為 BRUKER XFlash 5060FQ,優點為 內部有四顆晶片,相較於傳統斜插式 EDS 只有一顆晶片,接收所得到的訊號量差 別很大,新型的平插式 EDS 訊號輸入強達 400k cps/秒,訊號輸出達 1600k cps/ 秒,為斜插式 EDS 訊號量 50 倍以上;而斜插式距離樣品約 50-55mm,平插式 EDS 偵測器平行送入真空腔體,距離樣品台 2.5mm,不僅有高入射角度及超高區 域掃描的優點,因此對於高低起伏的樣品不會有訊號被遮住的問題,收集訊號夠 強,可以提供低加速電壓分析,分析準確又快速,因此薄膜材料、奈米材料、敏 感性材料非常適合分析,尤其作 mapping 的元素分析影像三度空間解析度極高, 更可精確展現元素的分佈情形。出產的 QUANTAX FlatQUAD 型由於此型產品規 範,具最先進與多功能的特性,尤其在低加速電壓(2KV-5KV)時依然可以得到清 析觀察的數據,大幅提升空間解析能力,其特殊的水平進入並集 4 顆晶片於一體 的接收方式,超過 300 度的設計能全方位接收信號,故無陰影效應發生,對於凹 凸或粗糙表面樣品,有效覆蓋範圍達 90%,能夠有效解決傳統型低訊號量無法取 得足夠數據的缺點,同時提高對於輕元素分析的準確度(原子序 5 以上)。 3. 案例分享

本儀器蒐集六篇發表的國際期刊,各有說明其研究的方向及目的,利用本儀器的協助研究,拍攝不同的條件,觀察樣品表面形貌或利用斜插式能量分散式光 譜儀,或高感度平插式能量分散式光譜儀作元素成份分析、Mappingzp 分析,得 到所需的研究資料發表在不同的期刊,第七篇由技術員根據不同條件拍攝或 Mapping 分析而得到的結果,分享期刊整理如下:

(3-1)案例分享:

"Conducting nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond coating for highly structural stable anode materials in lithium ion battery" Nano Energy, vol 74 104811 2020

(3-2)案例分享:

"Development of porous ZnO thin films for enhancing piezoelectric nanogenerators and force sensors", Nano energy, vol 82, 105702, 2021.

(3-3)案例分享:

"Structural, Optical, and Electrical Properties of Copper Oxide Films Grown by the SILAR Method with Post-Annealing", Coatings, vol 11, 864, 2021.

(3-4)案例分享:

Tzeng, Y.; Jhan, C.-Y.; Wu, Y.-H. Effects of Pyrolysis on High-Capacity Si-Based Anode of Lithium Ion Battery with High Coulombic Efficiency and Long Cycling Life. Nanomaterials 2022, 12, 469. <u>https://doi.org/10.3390/nano12030469</u> (3-5)案例分享:

Quay, Y. J., & Chung, S. H. (2021). Structural and Surfacial Modification of Carbon Nanofoam as an Interlayer for Electrochemically Stable Lithium-Sulfur

Cells. Nanomaterials, 11(12), 3342 , 2021

(3-6)案例分享:

Chih Ming Lin and Chia Ching Wu, Effect of the Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> Concentration on the Optoelectronical Properties of Lithium-Doped Nickel Oxide Films, ACS Appl. Electron. Mater. 2021, 3, 1050–1057.

(3-7) 案例分享:加速電壓、spot size 或 aperture size 對影像或光譜的影響 施慧蓉 2022,08,18

3-1 案例分享

CASE1:Conducting nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond coating for highly structural stable anode materials in lithium ion battery.

Sample: NG electrode w/o N-UNCD coated before/after 100 cycling morphology evolution.

Feature: The N-UNCD coating shows its potential against the volume deformationinduced amorphization as well as structural changes and its promise as the ideal coating material for all other important anode materials that are limited by extremely highvolume expansion issues such as silicon and tin.



在鋰離子電池中,電極材料的結構穩定性是一項非常關鍵的指標性質。圖(a-c)為原始天然石墨(NG)、圖(d-f)為有 N-UNCD 塗佈的 NG 電極在 100 次循環充放電後, 再經由 HR-TEM 的擇區分析及 FFT 的影像轉換下的交互參照下,可以發現原始 NG 多了許多非晶帶週期的產生,而 N-UNCD 塗佈的 NG 的樣品。在圖(g、h)循環 前,圖(i、j)循環後的 HR-SEM 影像對照下,可以看出原始 NG 表面變得粗糙許多, 同時有些許破裂產生,而 N-UNCD 塗佈的 NG 的樣品則形成一個穩定且均勻的表 面形貌。此照片由國立成功大學核心設施中心高解析掃描電子顯微鏡協助觀察,出 處為國立成功大學材料系劉全璞教授發表於國際期刊論文。

Yin-Wei Cheng, Rajiv KumarPandey, Yi-Chang Li, Chun-Hung Chen, Bo-Liang Peng, Jun-Han Huang, Yi-Xiu Chen, Chuan-Pu Liu.

"Conducting nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond coating for highly structural stable anode materials in lithium ion battery" Nano Energy, vol 74 104811 2020

#### 3-2 案例分享



本實驗利用國立成功大學核心設施中心高解析掃描電子顯微鏡觀察在不同退火溫 度下氧化鋅薄膜的表面形貌以及橫截面,由圖(a)-(e)可以看出,氧化鋅的薄膜表 面為均勻、平滑且緻密的圓頂組織所構成。同時,隨著退火溫度的增加,材料的 晶粒有變大的趨勢。從圖(b)-(e)中,可以觀察到在矽基板和氧化鋅的的介面生成 一層整齊排列的孔洞。隨著退火溫度的增加,不只是孔洞的數量有所增加,孔洞 的大小也有所增加。此照片為國立成功大學材料系劉全璞老師發表的國外期刊。

Ping-CheLee<sup>a</sup>Yu-LiangHsiao<sup>a</sup>JitDutta<sup>a</sup>Ruey-ChiWang<sup>b</sup>Shih-WenTseng<sup>c</sup>Chuan-PuLiu, "Development of porous ZnO thin films for enhancing piezoelectric nanogenerators and force sensors",Nano energy, vol 82, 105702, 2021.

#### 3-3 案例分享

The surface morphologies of copper oxide films: (a) the as-deposited film (the insert shows its cross-section);(b) the film annealed at 200 °C for 1 h, and the films annealed at 300 °C for (c) 1; (d) 2; and (e) 4 h, respectively.



本實驗應用為在不導電的玻璃基板上鍍一層氧化亞銅的薄膜,需要觀察不同製程 參數的鍍膜表面顯微結構的變化情形,但是不能作鍍金的前處理,這樣才能真正 看到薄膜真實的表面形貌。本實驗利用國立成功大學核心設施中心高解析掃描電 子顯微鏡觀察在不同條件的影像。圖(a)為初成長的氧化亞銅薄膜的 SEM 影像, 圖(a)插圖(氧亞化銅薄膜截面)顯示薄膜厚度約為 500nm,圖(b)為氧化亞銅薄膜經 200℃熱處理1小時後的 SEM 影像,圖(c)、(d)及(e)為氧化亞銅薄膜經 300℃熱處 理1小時、2小時與4小時的 SEM 影像,SEM 分析結果顯示氧化亞銅薄膜表面 形貌隨不同熱處理條件變化情形。此照片出處為國立屏東大學應用物理系李文仁 老師發表的國際期刊論文。

Wen-Jen Lee and Xin-Jin Wang, "Structural, Optical, and Electrical Properties of Copper Oxide Films Grown by the SILAR Method with Post-Annealing", Coatings, vol 11, 864, 2021.

#### 3-4 案例分享

#### High-ICE and High-Capacity Retention Silicon-Based Anode for Lithium-Ion Battery



Table Relative elemental contents of the pyrolytic anode with KB and that with Super P conductivity enhancement addit

Conductive Agent/Atomic Fraction (%)	С	0	F	Si
Ketjen Black	23.26	38.13	17.49	20.70
Super P	30.86	27.17	9.20	32.77

圖為矽基電極添加不同種類助導劑(柯琴黑、Super P)經過首次充放後的微觀 結構以及表面元素含量。圖(A、C)為添加 KB(柯琴黑)之矽電極經過首次充放的表 面結構,KB較高的比表面積容易催化不可逆反應導致電極表面相較於添加 Super P的樣品,圖(B、D)更為粗糙。從表一可以看出兩種樣品對應的元素含量,添加 KB 樣品的 C、O、F 含量遠高於添加 Super P 的樣品,證實該樣品有較高比重之 SEI 層與圖(A、B、C、D)之結果相呼應。本實驗照片由國立成功大學核心設施中 心高解析掃描電子顯微鏡協助拍攝及分析,資料出處為國立成功大學電機系微電 子所曾永華老師發表的國際期刊論文:

Tzeng, Y.; Jhan, C.-Y.; Wu, Y.-H. "Effects of Pyrolysis on High-Capacity Si-Based Anode of Lithium Ion Battery with High Coulombic Efficiency and Long Cycling Life". Nanomaterials 12, 469. https://doi.org/10.3390/nano12030469,2022.

#### 3-5 案例分享



圖為碳電池零件基材與改質基材之 SEM/EDX 顯微結構元素分析。圖 a 和 d 顯微結構與元素分析結果顯示碳 電池零件基材,為由碳纖維支撐之凝 塊狀多孔碳材;元素訊號顯示強碳訊 號,僅微量其他雜元素之訊號嗓音。 圖 b和 e 與 c 和 d,分別為二硫化鉬 吸附鍍層之碳基材與石墨烯導電鍍層 之碳基材之微結構物化特性檢測結 果,顯微結構顯示改質鍍層包覆於原 碳電池零件基材結構之上;對應之微



結構元素分析則鑒定有均質的二硫化鉬吸附鍍層(即元素硫元素鉬訊號)與石墨烯 導電鍍層(即元素碳訊號)。顯微結構元素分析指明各類碳電池零件基材,均為導 電碳纖維織架構成之多孔碳塊組裝材料;而改質材料則有二硫化鉬或石墨烯鍍層 沉積於組裝材料表層。由於二硫化鉬被指出對於多硫化物有強化學吸附特性;而 石墨烯則為常用於硫電極之導電性加強材料,固顯微結構元素分析可驗證本研究 所及之碳電池零件基材,可凸顯電極結構特性與材料物化特性對於鋰硫電化學電 池性能之影響,並驗證其間影響之強弱。本研究感謝國立成功大學核心設施中心 高解析掃描電子顯微鏡及高感度平插式能量分散光譜儀的協助拍照及分析。此照 片為國立成功大學材料系鍾昇恆老師發表的國外期刊。

Quay, Y. J., & Chung, S. H.. "Structural and Surfacial Modification of Carbon Nanofoam as an Interlayer for Electrochemically Stable Lithium-Sulfur Cells. Nanomaterials", 11(12), 3342, 2021. 3-6 案例分享



Figure 1. SEM images of the LNiO films deposited with different  $Ar/O_2$  reaction gas ratios: (a) 50/0, (b) 45/5, (c) 40/10, and (d) 35/15 sccm.



Figure 2. Cross-section SEM images of the LNiO/Ag/LNiO multilayer film.

圖1具為不同氧氣份下沉積的LNiO薄膜SEM圖。再有氧氣份下沉積的LNiO薄膜表面形成了一些小凸起,此凸起區域的鋰濃度高於平坦表面。為了增加LNiO薄膜的導電特性,LNiO/Ag/LNiO多層薄膜被製作。圖2顯示頂部 LNiO、中間 Ag 和底部 LNiO 薄膜層的厚度分別約為 46、28 和 46 nm。照片出處為國立台東大學應用科學系吳家慶老師發表的國際期刊。

Chih Ming Lin and Chia Ching Wu, "Effect of the Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> Concentration on the Optoelectronical Properties of Lithium-Doped Nickel Oxide Films, ACS Appl. Electron. Mater". 3, 1050–1057,2021.

3-7 案例分享

加速電壓、spot size 或 aperture size 對影像或光譜的影響 本儀器作影像觀察時,需要看到奈米級的材料,工作距離為 4-6mm, probe current 設定在 Norm, Cond Lens1 設定在 5.0。

加速電壓對於 BSE 和 SE 成像的影響是類似的:低加速電壓可呈現樣品表面更多的細節;而高加速電壓下,圖像分辨率提高,樣品表面細節減少,提供樣品表層下方結構更多的信息。從下方圖片中我們可以看到,低加速電壓使表面樣品的條紋可見,而高加速電壓則呈現了樣品下層的表面結構。

Cond Lens1 數字選擇 1-9(聚光鏡孔洞設定),數字越小的孔洞越大(例如 1),照相 時樣品的解析度會下降,但是作 EDS 分析卻需要大量的 X-ray 訊號,因此必須根 據樣品分析的需求作調整,照相的條件為 5, EDS 分析的條件設定在 1。



圖 3-1 鈮酸鈉鉀陶瓷,WD 為 9mm (a)可以看出表面細微紋路,Vacc:1kV,Mag:20k (b)樣品較為圓潤清晰但表面紋路不明顯,Vacc:10kV,Mag:20k



圖 3-2 鎂掺雜的 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜成長在 Al 基板上,導電性不佳,WD 為 6mm (a)加速電壓較低,解析度不佳,Vacc:1kV,Mag:100k (b)加速電壓較高,解析度較清晰,Vacc:5kV,Mag:100k



圖 3-3 利用化學氣相沉積(CVD)成長的鑽石薄膜, WD 為 5mm (a) Vacc:5kV, Mag:200k

(b) Vacc:15kV , Mag:200k





(b) Vacc:20kV , Mag:100k

而根據樣品材質的不同,加速電壓設定有分別:

(1) 生物、高分子、敏感性材料的樣品由於不耐高溫,因此加速電壓盡量小一點,才不會對樣品表面受到破壞,而無法觀察到清晰的影像。

(2) 絕緣體導電性不佳,加速電壓盡量小一點,鍍金及接地後,觀察的 倍率如有 charge 產生,電壓一定需要再降低,才能減低電荷累積的數量, 當然降低電壓的同時,解析度也會降低,視情況調整其他參數,例如工作 距離,或改用 LA-BSE 偵測器分析,並調整所需的相關參數及重新校正。

(3) 粉末分析的樣品,一定要貼緊在載台上,數量不要太多,且要用噴 槍吹幾次,避免堆疊在一起沒有附著黏貼緊密而掉入真空腔體中,加速電 壓盡量小一點,通常都是用 5kv 拍照。

(4) 導體、半導體正常用 5 kv 到 10 kv 拍照,工作距離 6mm-10mm,根 據倍率需求可以調整。

作 EDS 成份分析, EDS 加速電壓一般設定 15 kv,工作距離設定 15 mm, Cond Lens1 數字設定為 1,蒐集時間至少 60 秒,或用自動蒐集的模式,蒐 集時間有三段,Fast、Precise 及 Exhaustive,可以設定在 Precise 的位置,當 蒐集的訊號到達一定的訊號量時,就會自動停止掃描,然後進行下一步的步 驟,而作 mapping 或 linescan 至少蒐集 120 秒或更長的時間使接收訊號盡量 多一些,分析出來的數據會更準確,減少誤差。

下圖說明錄酸鑭摻鈦酸銪在 20kv 分析 La、 Ti、 Ni、Eu 四種元素 mapping 的圖譜,放大倍率 500 倍, Cond lens1 設定不同的參數所得到的訊號圖譜, Cond lens1 設定在1,孔洞大訊號強,得到的訊號比較明顯, Cond lens1 設 定在5,孔洞小訊號弱,得到的訊號比較稀疏,對比訊號較微弱。







圖 3-5 鎳酸鑭掺鈦酸銪的 mapping 結果, Vacc:20kV, Mag:500, Cond lens1 設定為 1, Count:1500 cps/eV。 蒐集時間:180sec; 訊號強度較強。



圖 3-6 鎳酸鑭掺鈦酸銪的 mapping 結果, Vacc:20kV, Mag:500, Cond lens1 設定為 5, Count:700 cps/eV。 蒐集時間:180sec;訊號強度較弱。

2022.08.18

4.高解析掃描電子顯微鏡(HR-SEM)儀器操作手册

儀器名稱:高解析掃描電子顯微鏡/High Resolution Scanning Electron Microscope 儀器廠牌型號:HITACHI SU8000

EDS 廠牌:Bruker5010 斜插式及 Bruker 5060F 高感度平插式能量分散式光譜儀 儀器技術員:施慧蓉小姐

- 4-1. SEM 樣品製備一般原則
  - (1) 樣品盡量新鮮不要放置很久,才不會受氧化而影響解析度。
  - (2) 表面導電性良好, 需能排除電荷。
  - (3) 不得有鬆動的粉末或碎屑(以避免抽真空時粉末飛揚污染鏡柱體)。
  - (4) 需耐熱,不得有熔融蒸發的現象。
  - (5)不能含液狀或膠狀物質,以免揮發影響真空度。
  - (6) 非導體表面需鍍金(影像觀察)或鍍碳(成份分析)。
  - (7)磁性樣品需消磁。
  - (8) 生物樣品需脫水冷凍乾燥鍍膜。
- 4-2. 樣品準備

樣品材質以去除磁性與有機揮發溶劑的薄膜與塊材為主,若樣品為高分子 或具有磁性須與技術員討論,且技術員必須在現場,樣品經判斷沒有太大 疑慮才能上機,而粉末樣品交由技術員處理或經由技術員指導如何製備, 及需要經過噴槍去除過濾沒有附著在載台的粉末後,再經過鍍金才能上機 分析。

- (1) 樣品尺寸在直徑 50mm 圓形載台範圍內,高度不可超過 5mm,若樣品尺 寸過大則須切片到合適尺寸才能放入真空腔體內。
- (2) 樣品若為薄膜剖面則需先切片,剖面表面盡量平整,將樣品貼在載台上,剖面朝上蒸鍍鉑。切片時要乾淨俐落,切片後剖面勿碰觸到避免剖面被破壞,同時剖面要盡可能新鮮,切片後的樣品放置過久剖面可能會產生氧化情形,如用環氧樹酯(epoxy)製作 cross section 樣品,需將整個環氧樹酯鍍接地及蒸鍍鉑後才能放入真空腔體進行拍攝。
- (3) 樣品或薄膜基板導電度不佳可以先用銀膠接地蒸鍍鉑,固定電流設定 10mA,調整秒數(30-60秒),若樣品拍攝倍率較高(100kX以上)蒸鍍的秒 數要短一點避免鍍鉑覆蓋樣品表面形貌,如果是非導體如玻璃基板則可 以調整秒數(120秒)左右,可視樣品導電性及觀察的倍率決定鍍金秒數或 再用碳膠帶、銀膠等作接地,幫助樣品導電。
- (4) 樣品如果要看 cross section,看結構或測量膜厚,表面要鍍鉑時,可以傾斜一個角度讓觀察膜的表面及基板都可以鍍到鉑,或表面及側面各鍍一次鉑,可以提升影像解析度。

- (5) 樣品與載台黏合後總高度不能超過標準高度計量器,總高度越接近越好,但是欲觀測的樣品表面高度不要低於標準高度計量器 3mm,避免超過Z軸極限,需要調低工作距離時無法達到所需要的高度。
- (6) 載台組合分成基座、螺絲、墊片與樣品台四部分,首先將基座、螺絲、 墊片先組合好需要的高度,再將樣品台鎖好,並調整樣品的方向和高 度,調整基座至樣品台總高度略小於或等於標準高度計量器,不可以高 於標準高度計量器。完成載台組裝,過程須注意螺絲底部不能突出基座 底面,基座底面兩端有凹槽勿裝反以免無法送入樣品室,調整過程中要 確定墊片與樣品台調整鎖緊後不能旋轉移動,以避免拍照時影像震動會 出現鋸齒狀的邊緣影像。
- (7)如怕樣品拍照聚焦時影像會變黑或飄移時,可先將樣品用烤盤烤一下, 讓表面的碳揮發及將碳膠帶內的水分揮發完全乾燥,拍照影像比較不會 變黑或飄移,或者用銀膠黏貼樣品後,四個角落再用或銀膠點住,這樣 對拍照影像清晰度也有幫助。樣品的前處理準備前置作業非常重要,樣 品要黏緊,載台也要鎖緊固定不可鬆動,這樣才不會造成拍照一些疑 慮,不用再拿出重新檢查,排除問題,才能拍出所需的解析度。



圖 4-1 載台高度量測

#### 4-3. 樣品放入:

- (1)載台基座有兩個圓孔平行,兩孔中間有冂字形卡榫,將樣品載台方向調整跟下面兩個洞平行,即為SEM 看到的畫面位置,記好樣品相對位置與方向,放入SEM 後就容易辨認方位。
- (2) 樣品載台放入前的條件確認檢查: SEMZ 軸為 080, Tilt 為 000, Home 亮 綠燈(X 及 Y 位置), WD 在 8.0, 確認後才可進行載台放入。
- (3) 按下 AIR 將交換室破真空,確認傳輸桿為 unlock 字樣朝上,將載台插 入樣品支撐座後傳輸桿轉為 lock 字樣。
- (4)傳輸桿推回原處回到定位點,按EVAC進行抽真空,嗶聲後抽完真空按 OPEN,嗶聲後開啟閘門確定交換桿為lock下將傳輸桿推入SEM 腔體推 到內部底處。

(5)從樣品室視窗看著載台,將樣品送進試片室後,確定載台有固定住後將 傳輸桿調為 unlock 緩慢後拉出將拉桿拉出到底固定在原點的位置。



圖 4-2 輸送樣品的傳輸桿 圖 4-3 輸送樣品需使用的四個按鈕

- (6) 按下 CLOSE 等嗶聲結束後確認閘門關上,就可以準備開啟 SEM 電壓進 行觀測。
- (7)若有警示聲音表示傳輸桿未拉在定位點的位置,請往後拉在原定位點 上,警報聲則會解除。
- 4-4. SEM 操控盤說明

圖 4-4 SEM 操作面板

- (1)操控盤左下大顆圓形的旋鈕為放大倍率旋鈕,順時針放大影像,逆時針 縮小影像,在不同操作條件下倍率上下極限值不同。
- (2)操控盤右下一大一小圓形旋鈕為聚焦旋鈕,小的是粗調節輪,大的是細 調節輪,調整可以使影像清晰,但微調會改變工作距離WD,一般在設 定WD後先調Z軸到最清楚,再使用調焦旋鈕使影像清晰,隨時注意 WD數值,變動太大時要調回來。

- (3)操控盤右上兩顆圓形旋鈕分別為亮度與對比旋鈕,雖然軟體視窗上的 ABC 鍵可以自動調整亮度對比,但有時候也是可以手動調整協助,如拍 攝剖面時影像上半部空無一物,ABC 自動調整後會看起來灰灰的,此時 可以手動方式來調整 ABC。
- (4) 操控盤中間兩顆圓形旋鈕分別為X、Y 像差旋鈕,由於樣品平面與成像 平面不一定完全重合,透過調整像差旋鈕可使影像更清晰,特別是在不 同操作條件下像差校正差異很大,變更操作條件時要格外注意。
- (5) 操控盤左上兩顆圓形旋鈕分別為X、Y 位置旋鈕,可以微調影像上下左 右方向,特別是在高倍率時滑鼠拉動沒辦法很精細,可以調整位置旋鈕 取得想要的視角,X、Y 位置旋鈕調整也有極限,極限時會有警告聲音 出現,此時調整轉回部分位置就再利用滑鼠拉回即可恢復功能。
- 4-5. SEM 對焦說明
  - (1)在HL高倍率模式調整工作距離WD,復歸預設是8.0,一般設定可以到 6.0,而EDS元素分析時是15.0,WD越近物鏡時,高倍率拍攝的影像 就越清晰。
  - (2)調整變焦旋鈕至想觀察的倍率,調整Z軸到影像最清晰,若樣品與載台 高度越接近高度計量器,則Z軸數值越接近WD,所以樣品載台高度不 可離高度計量器指標太低,以免無法調到我們需要的Z軸高度。
  - (3) 若樣品為薄膜剖面圖則在低倍率模式下先將樣品截面移動至畫面正中間,如有出現光亮的一層白色影像,表示樣品和載台沒有貼垂直,必須在低倍率模式時,用 Tilt 調整到沒有白白的反光(通常 Tilt 角度不會太大),然後切換到高倍率模式,再放大需要的倍率,可找有雜質的部份作聚焦,當像差也調整完成後再移到要觀察的區域。
  - (4)在高倍率下乙軸調到距離物鏡近一些(WD 6.0mm),軟體視窗上開啟 Red,此時畫面變小,慢慢放到所需的倍率作聚焦及像差修正,若調節 過程看到影像從↔變形成↓有垂直的變形狀況(或相反),代表需要調整像 差。
  - (5)將影像調整成↔和↓的中間態, X及Y像差旋鈕可交互調整至最清楚,然後再調微調聚焦(細調節輪)至最清楚,重複這些過程到影像最清楚。
  - (6)軟體視窗上按Fast回到原本影像畫面,再次確認影像清晰度,可試拍照 及準備存檔。
  - (7)需要時可以更改照相掃描的速度,如樣品非常非常薄,不容易拍出表面 起伏形貌的照片,掃描時間有20秒、40秒、80秒及160秒,正常是設 定20秒的速度,此時可以更改成40秒或80秒的掃描時間,這樣可以 提升拍照的品質,全部拍完再更改回來設定20秒即可。

- 4-6. SEM 各種操作視窗及控制面板
  - 1. SEM 偵測器控制面板

Vacc Set le to	SE T□ U I SE+BSE L ■ SE(L)
Emission Adjust Vext	Set Default V Load Edit
High     Vacc       Low     1.0 kV       Free     0.0 kV	OPERATING CONDITION Probe Current  Norm High Cond. Lens 1 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0
Flashing Close	DeGauss Setup



SIGNAL SELECT

2. SEM 操作視窗:



圖 4-6 SEM 操作視窗,包括不同功能鍵位置的示意圖

3. SEM 控制面板	
SET         Vicc         Me         Bit         SE         Image: Section of the section	HOME STOP
HV control Scan control Auto control & Image recording Monitoring function Magnification Raster Rotation control	Stage, Image shift control
圖 4-7 SEM 控制面板作用區	

4. HV ON/OFF 鈕和 HV 顯示



- (1).當 ON 恆亮時,按下 ON 以開啟 電壓。
- (2).此時 ON 會變成 SET,當 Ie 電
   流不穩時,按下 SET。
- (3).操作完成後,按下 OFF 以關掉 電壓。

圖 4-8 HV ON/OFF 鈕和 HV 及發射電流顯示

5. 載台位置顯示、偵測器選擇及量測膜厚功能視窗



圖 4-9 SEM 載台位置顯示、不同的偵測器、量測膜厚的功能視窗

4-7. SEM 操作步驟

滑鼠按下軟體視窗左上角 On,表示打開加速電壓 HV,會跳出訊息問樣品載 台的大小是否正確?一般是正確的,請按 ok,畫面開始出現原始位置。

(1)設定電子加速電壓 Vacc,一般是 5 kV 到 10kV,樣品材質脆弱或導電不 佳平常設定 5kV 或者更低的電壓,加速電壓高時影像品質比較好,但也 越可能將表面燒焦。視樣品材質導電性參考設定分析條件。

- (2)預設畫面是LM低倍率模式且位置在載台正中心附近,拉動畫面至樣品處要觀測的位置,從右上方邊選單Stage欄可以看到目前畫面在載台上的相對位置。
- (3) LM 低倍率下若畫面不清晰可以檢查電子束置中位置後,透過變焦、開 Red、對焦、像差旋鈕的調整得到清晰的畫面,此時不需要動到 Z 軸, LM 低倍率模式下倍率最多到 2kX。
- (4) 滑鼠拉動畫面到樣品要拍的位置,按下軟體視窗 HL 高倍率模式,再拉動畫面與調整倍率找到要拍的地方,進行校正與對焦。
- (5) 軟體視窗上按 ABC 可自動亮度對比調整,必要時可手動調整。
- (6) 滑鼠點下拍照鍵(1280)即會開始擷取畫面,右上▲點下去可以調整擷取 秒數,一般是設定20秒,要求畫質更好可以設定40秒或80秒,但高 倍率下若是畫面在對焦時樣品本身影像會飄移,40秒的時間掃完影像 會拉長變形則不建議設定此秒數,視樣品條件及需求才改變掃描秒數。
- (7)掃描完畢畫面會定格,此時按 Run 就回到 Fast 模式,可繼續下一階段拍照。畫面定格狀態下可用視窗右邊 Utility 欄 DATA ENTRY 線條長度可以標示量測距離,滑鼠點有L的標示,在畫面上按住滑鼠左鍵作為起點,拉動至終點後放開左鍵可看到這段距離的測量長度尺標。
- (8)注意在不同倍率下量測同一段距離可能會有些許差異,盡可能在相同倍率下進行量測,這樣不同數據較容易比較。量測完畢後按Update可將量測線條長度更新至照片中,然後點All→Clear→X 清除量測線條後,退出距離量測模式。
- (9)表面形貌通常不需要旋轉畫面,但是薄膜剖面圖照片通常會調整至基板 薄膜界面對齊畫面水平,打勾 Rotation 按▲▼可微調畫面角度,注意轉 180°後畫面上下左右和原本放進去的樣品排列是相反的方向,要拍下一 個樣品時要注意移動方向。
- (10)拍完一個樣品後照片要存檔,滑鼠點選左邊照片暫存欄位 All 則所有照 片反黃,按 Save 進存檔視窗,右邊 IMAGE TYPE 可選存檔格式選 JPG 即可,SAVE OPTION 則選 Quick Save 初始編號打數字 1,這樣存檔就 會在檔名後面從 1 開始自動加編號順序到最後一張。
- (11)選 Select 可選擇存檔資料夾,在共享的 Z 槽裡的 SEM 資料夾有各實驗 室或使用者創建各自的資料夾,選好存檔位置後輸入檔名,按 Save 會 看到照片上一張一張會出現 Saved 紅字,代表已全部存檔。
- (12)存檔完畢後再按一次 All→Delete, all delete 會將已經存檔的照片刪除, 避免和新拍的照片混在一起重複存檔,若之後有同一樣品希望取一樣檔 名,須注意更改初始編號避免覆蓋掉之前已經存檔的照片。
- (13)更換下一個樣品,先按低倍率 LM 回到低倍進行畫面移動,尋找下一個 樣品觀察。

- (14)視窗左上角 Beam Monit 變紅燈時按一下讓它變綠燈可穩定電流,或等 電流穩定自己也會變成綠燈。
- 4-8. 儀器校正
- (1)在每一次樣品放入後以及更改操作條件(加速電壓、電流密度、改變物鏡 孔洞、工作距離等)都要做一次所需的校正或聚焦以確保影像品質。
- (2) 將倍率調至高倍率模式的所需倍率,先進行一次對焦。
- (3) 滑鼠點上排畫面 A.Align 鍵,進入校正畫面,先作 Beam Align,中心發 亮白色圓形是電子束的影像,調整 STIGMA/ALIGNMENT 之 X、Y 旋 鈕使白色圓形正對中心位置即完成電子束校正。
- (4)聚焦時如樣品影像會移動,此時需要作 Aperture Align,交替調整 STIGMA/ALIGNMENT 之 X、Y 旋鈕,調過與不及影像都會晃動,數次 調整至影像像心臟一樣原地跳動即表示電子束在物鏡的中間,完成物鏡 校正的動作。
- (5)如調整像差時影像會移動,此時需要作 Stigma Align,交替調整 STIGMA/ALIGNMENT 之 X、Y 旋鈕,一樣重複調整到像差影像較不晃 動或原地閃爍即完成像差校正。
- (6)看所觀察的倍率來作物鏡校正倍率及像差校正倍率的參考,通常可以在放大倍率在2萬到3萬倍時先將聚焦及像差調好,只要其中一項影像會晃動,就要作校正,如觀察倍率需要高一些(例如200K),可以在10萬倍及20萬倍作一次完整的物鏡校正及像差校正,視影像聚焦選擇的位置也很重要,如聚焦過久影像糊了或變黑,請再選擇其他位置作觀察。 技術熟練可以直接在高倍率完成校正程序。
- (7) 調整完後按 Close 回到原本畫面,再進行一次完整的影像對焦及像差 調整,此時經過全部校正後會得到所需更清晰的影像。
- 4-9. 燈絲 Flash
- (1)當畫面左上角出現紅字 Please Flash,就要將加速電壓關閉,進行此作業,此時其它已設定的條件不用歸位。早上剛開機時也可以作當天的第一次 Flash,將附著在燈絲或附近的空氣分子清除。
- (2) Flash 在不加電壓的條件下操作,往下按 Flashing, Intensity 設定 2,按 Execute 開始 Flash,會有秒數倒數,倒數完就完成 Flash。
- (3) 倒數最後 2 秒時 Ie 會出現電流值,請記錄這電流值(Flash 的電流), Flash 結束後按機台下方 MODE 記錄 IP1、IP2、IP3、SC 數值,該訊號燈一閃 一閃時液晶顯示即為其數值。
- (4) Flash 後直接 ON(啟動加速電壓),此時可以繼續剛剛暫停的步驟。或早上 開機做完 Flash 後,就可以尋找樣品位置,開始正常的操作。
- (5) 剛 Flash 後 Ie 容易降低(平時設定 10μA), 當降低到 7μA 以下時, 按 SET

將 le 拉回原來設定的電流。

- (6) 剛 Flash 後進行量測,電流容易不穩定會慢慢下降,1到2小時後才會穩定,所以剛 Flash 完,有空時注意 le 的電流,做完一片樣品將 SET 按一次,讓電流恢復到原來設定值。
- (7) Flashing 是趕走電子槍中陰極表面(FE-tip)附著氣體分子的一個步驟,當 儀器開機超過12小時或電流不穩定時,必須再執行一次Flashing。當重 複執行 Flashing,若引出電壓(Vext)升高到6.5KV時,表示電子源壽命已 將結束,必須準備更換電子源,預定停機一週,請儀器工程師來做更 換。
- (8) Flash 的電流通常大約在25到40uA,如果太大或太小從儀器後面電路板 的電阻值由技術員或儀器工程師調整。



4-10. 斜插式 EDS(5010F)分析的操作步驟:

圖 4-10 斜插式 EDS 及平插式 EDS 的位置圖:



圖 4-11 斜插式 EDS 操控介面功能圖

- 進行元素分析前要先進入元素分析用的 SEM 工作條件,工作距離 WD 調 15.0, Probe current 調 High(1.0), Vacc 調到 15.0kV(傳統 EDS)。
- (2)在約數百到數千倍的條件下乙軸往上調整,請調整在容易看到樣品表面型態的倍率,乙軸調整過程中畫面會變暗,隨時調整操控盤的 Brightness(ABC),到15mm時會聚焦看到畫面。
- (3) Z 軸調到最清楚以後重新校正與對焦,視樣品材質設定分析條件調整加速電壓、電流及放大倍率,如導電性佳可以在5萬倍以下照相及同時分析EDS。
- (4)將EDS 偵測器手動轉動推入SEM 腔體,偵測器有分舊機斜插式EDS 5010F與新機FQ5060F 高感度平插式EDS,分別使用不同的電腦。如要 進行斜插式EDS 5010F 量測一般設定15kV,平插式EDS FQ5060F 量測 一般設定5Kv進行分析,當然要視分析元素及需求更改條件。
- (5) 開啟 EDS 軟體 ESPRIT, DEVICE 的 INPUT 至少要 500-1kcp, 訊號強度太低時調低 Cond. Lens, 若調到 1.0 訊號還是太低, 先確認 Probe current 是否調 High, Vacc 是否調到 15.0V, 如訊號還是太低,可以調整發射電流為 20uA。
- (6) 舊機軟體 HV 於 Hardward configuration 的 Microscope setting:要設定加速電壓和目前倍率, HV 於 Hardward configuration 的 Microscope active 必須取消打勾,這樣才可以分析元素,然後按確定,每次改變倍率時請再更改設定。
- (7) EDS 元素分析有 3 種模式,選區分析(Objects)、線分析(Line scan)、面分佈(Mapping)。EDS 是一種半定量非表面分析,薄膜樣品有可能會打到基板訊號,一些元素訊號能譜太接近時 Auto 可能會誤判,較輕的元素無法分析 (Be 鈹以下)。
- (8) Objects 可以看所選範圍內的元素分析,SEM 校正對焦調好倍率後按 ESPRIT 的 New 擷取畫面,用□或○拉出畫面中需要分析的地方,Acquire 開始擷取,旁邊▼可設定秒數(通常是 60 秒或更多),或用 Automatic, 內有三個選項:fast, precise 及 exhaustive,通常選擇 precise 的條件; 擷取完畢後按 Quantify,然後點選 Auto 自動跑出軟體分析的元素,但部 分元素可能會誤判,可以用手動模式協助判斷可能的元素,或取消不要 分析的元素,或加入欲分析的元素,按 Continue 即得到元素組成分析的 結果。
- (9)如要作 Mapping 或 Linescan,則選擇此功能來作,設定要分析的元素後,在 Acquire 處設定掃描的時間,再作存檔作業。分析結束後要各自進行存檔,ESPRIT 畫面上有⇒符號的都可以存檔,存檔的資料層次不同要注意,按下去選 Add report,到畫面最上面的 Report 可以看報告結果,一樣按⇒然後 Export to Word,選 All 然後確定,等待報告轉成Word 檔再儲存成 Word 檔格式,每次存 Word 檔都要注意儲存位置和更

改檔名,可複製儲存路徑方便貼上,EDS分析後存完的結果再將其刪除,以免占據存檔空間,滿載時就無法再繼續存檔。亦可存成.txt 檔自行回去繪圖。.txt 檔存檔方式為在圖譜的右邊旁⇒點選 spectra 的 save 選項,在 file type 中選擇.txt 檔即可。

- (10)更換載台上不同樣品時不需要參數復歸,直接跳回低倍率LM,選取到 要看的樣品位置再進高倍率HL模式,進行對焦後可再進行元素分析。
- (11)EDS 元素分析結束後要進行參數復歸,參考與前面所述的步驟,先將 Z 軸調回 080,WD 調回 8.0,Probe current 調回 Normal 5.0,繼續要進 行何種方式量測或是設定不同操作條件可以進行參數復歸。
- (12)如果 EDS 的訊號變 0,電腦後面右方的訊號處理器第三個燈熄滅 (cooling system),請將螢幕左上方 XF 點開,檢查右下方之 cooling 是否

在 Thermostat 的位置。如果確認還是不行,請將 EDS 軟體關閉,再重 新開啟,如還是不行,必須將軟體及電腦全部關機後,等2分鐘後再重 新啟動電腦及軟體,再觀察是否正常運轉。



4-11. 高感度平插式能量分散式光譜儀分析的操作步驟:

圖 4-12 平插式 EDS 操控介面功能圖

- (1)先將電腦由 standby 轉成 normal operation,點選四組晶片,預備降溫至 25 ℃,大約需 15 到 20 分鐘。
- (2)確認找到 sample 欲量測之位置且影像清晰後,拉升工作距離至 15mm。
- (3)設定 SEM 訊號為 Freeze 狀態,以保護 EDS detector 不被 BSE 訊號損傷。
- (4)預熱溫度到-25℃後,確認工作距離在15mm,並確認斜插式的偵測器必須在外面的正常位置,才能將高感度的平插式 detector 伸入,平插式 detector 為步進馬達自動伸入,非手動方式推進,所以確認工作非常重要,只能有一支偵測器進到腔體,兩支偵測器才不會相撞。

※注意務必要將工作距離調整至15mm才可以將高感度的平插式 EDS 偵測 器伸入腔體內。

- (5)設定檔板條件:設定偵測器檔板的位置左邊為1到6kv,右邊7到12kv及 中間13到20kv; Device 的 Data 內 Window TYPE:1到6kv 設定1um Mylar,7到12kv 設定1um+2 Mylar,13到20kv 設定1um+6 Mylar。 最多只能設定到20kv, 做完EDS後其檔板一定要回到中間的位置。
- (6)Probe Current: Cond Lens 修改 5→1(視訊號強度作更改); Norm.→ High (看訊號量決定更改條件)。
- (7)工作列 FQ 下方框框內 v 點開, Pulse throughput 設定值為 60 kcpsor Automatic, Maximum energy 設定為 10kev or Automatic; Mode 要操作時前 20 分鐘要設定為 Normal Operation (注意做完此功能要改回 <u>Standby</u>, 會自 動回溫到室溫 25°C);colling:設定 <u>Thermostat</u>。
- (8) 晶片降溫到-25<sup>0</sup>C, 偵測器推入腔體, SEM Freeze 解除。
- (9)開始進行 EDS 量測分析前,先確認 Quantify(F推選單)→Loads→Advanced
  Quantification Methods→選擇 Linemarker+PBZAF(for high)[高電壓,
  >5KV]或 Linemarker+PhiRhoZ(for low)[低電壓, <=5KV]→Open 載入,後續操作方式同 5010 斜插式(8)到(10)。</li>
- (10)Linescan 可以得到一條線上的元素組成縱深分佈的圖譜,可以用來判斷元素相對組成強度,將 SEM 倍率視區域位置調整可以同時欲比較的不同區塊,在 ESPRIT 的⇒下面點出元素週期表,選擇需要分析的元素,按 New 摘取畫面,拉動畫面上箭頭→調整要看的方向和位置,設定秒數後按下 Acquire 開始擷取訊號,元素比例變化在箭頭上通常希望像 」」或」這 樣有高低變化。僅能用於表示同一元素在不同位置上訊號強度的相對比較。
- (11)Mapping 和 Linescan 類似,是在二維平面上以點狀的密集程度表示元素含量的多寡,用來表示成分均匀分佈圖形。一樣先用元素週期表設定要看的元素,按 New 擷取畫面,拉動畫面上的方框□調整要量測的範圍,設定秒數後按 Acquire 開始擷取訊號,分析條件跟訊號量的大小及掃描時間互相搭配參考之。
- (12)分析完數據存檔同斜插式存檔第(10)項步驟,亦可存成.txt 檔自行回去繪圖。.txt 檔存檔方式為在圖譜的右邊旁⇒點選 spectra 的 save 選項,在 file type 中選擇.txt 檔即可。
- (13)量測結束後,在 WD 確認 15 mm 後, SEM 設定在 Freeze,將檔板調回至 中間 20 kV,才能將 detector 自動退出歸位
- (14)做完 EDS 後,將 Mode 改為 Standby 後,點勾取消三組偵測器,準備回溫 到室溫的狀態。

- 4-12. 高感度平插式能量分散式光譜儀分析重點注意事項
- (1)正常鏡片擋板保護位置在 20 kV (關機位置,做完實驗務必確認是否回到 此位置)以保護 4 組晶片。
- (2) 看工作列 FQ 之 ICR (input count rate)數值:通常在 20~30 < 100 (訊號低 雜訊)表示晶片工作正常,沒有問題。</li>
- (3)※注意在做 FQ EDS 時絕對不能動 Tilt 和 Z 軸,且樣品高度要一樣才可以分析,差太多時會有撞到偵測器的風險。
- (4) 高感度平插式 EDS 的操作前提是工作距離一定要在 15mm, 偵測器才可 以進來或推出去
- (5) 高感度平插式 EDS 與傳統斜插式 EDS 偵測器不可同時進來, 會有碰撞 的風險。
- 4-13. 樣品取出

拍攝照片與元素分析完成後須進行參數條件復歸。

- (1)在 HL 高倍率下調整右方 SEM 欄位 OPERATING CODITION 工作距離
   WD 為 8.0, Probe current 確認調回 Normal, Cond.Lens 調回 5.0。
- (2) 加速電壓 Vacc 調回 1.0kV, Rotation 打數字 0, Enter 並取消勾選。
- (3)退回 LM 低倍率,按 Home 畫面會開始移動,等 Home 綠燈從閃爍變恆 亮即完成。
- (4)再次由左至右確認:Tilt 000、Z 軸 080、Vacc 1.0kV、LM 低倍率、 Rotation 0°、Home 綠燈、WD 8.0、Probe current Normal 5.0,確認完後按 OFF,即可取出樣品。
- (5)與樣品放入相反的步驟,按 OPEN 開門,嗶一聲,確認交換桿 unlock 後 推入到最底,轉為 lock 後慢慢拉出,眼睛看著載台被拉出,拉到底回到 定位點。
- (6)按 CLOSE 關門,嗶一聲,按 AIR 破真空,嗶一聲,推出交換室,旋鈕 unlock 取出載台,交換室往前推到密合位置,按 EVAC 抽真空,傳輸桿 拉到定位點,完成取出樣品的程序。
- (7)儀器在取出載台時,不要讓儀器有太大的晃動,一手撐著樣品交換室,另 外一手拉著傳輸桿進出,這樣才不會讓渦輪分子真空幫浦過度震動而讓 幫浦發出聲音,過度震動容易對幫浦造成傷害,操作時一定要很警慎小 心才能保護儀器,發揮儀器的功能。



圖 4-13 交換室取出樣品示意圖

- 4-14. 存檔及紀錄資料
- (1)從另一台電腦存取檔案。
- (2)填窝儀器使用記錄簿,如於夜間或假日操作,儀器若有操作上或其他 的問題時,請在登記簿上說明,當技術員上班時會根據上面說明的資 料來處理,並回覆問題。如有緊急狀況時可以以電話洽詢技術員協助 處理之。
- (3)儀器主機不可以使用隨身碟存取資料檔案,只能由另一台電腦存取檔案,以免儀器發生中毒毀損內部資訊。

- 5. 鍍金機
- 5-1. 鍍金機原理



圖 5-1 鍍金機原理示意圖

圖 5-1 為濺鍍原理說明圖,白金靶材接於陰極(Target),基板(Substrate)接於陽 極。腔體抽到 10<sup>-2</sup>Pa 的真空,隨後通入 Ar 氣體當作入射離子源。兩極中間外加 電場,則在陽極和陰極間會有輝光放電產生。電漿中的正離子被陰極靶材的負電 壓所吸引而加速前進,正離子具有高能量後,會大量轟擊陰極靶材的表面後,並 將離子動能傳遞給靶材原子,靶材原子獲得動量後而逸出靶材表面並進入電漿區 利用擴散等方式,最後沉積附著於基板上,達到白金附著的目的。

5-2 鍍金機規格

Hitachi E-1045 磁控溅射器

本鍍金機採用了電磁管電極,能够减輕對樣品的损壞,並在樣品表面塗覆一層均匀粒子。適用於高分辨率的掃描式電子顯微镜樣品的表面鍍膜。

zui 大樣品直径:60 mm zui 大樣品高度:20 mm



圖 5-2 鍍金機設定畫面及機體圖

5-3. 鍍金機操作步驟

- (1)機台前方開關上扳開機,轉直機台上方白色旋鈕破真空,打開蓋子後載 台上墊鋁箔紙,必要時使用雙面膠帶黏貼樣品在鋁箔紙上,如已黏在載 台上,則直接放入腔體蒸鍍。
- (2)將貼好樣品的鋁條或載台置於中間,觀測面朝上,如樣品太輕或太小需 以雙面膠黏貼,蓋上 chamber 後對齊蓋子左方 sensor。
- (3)設定鍍金機鍍金屬導電膜的秒數,按下 Change 後點秒數,用棉花棒 (不可以用指尖)或觸控筆觸控螢幕,設定秒數後按 Start,腔體開始抽真空,觀察樣品有沒有被抽真空氣流吹倒,若吹倒就破真空重新用雙面膠帶固定好樣品,重新抽真空。
- (4)旋轉腔體上面可以旋蓋調整鍍金機靶材高度,請不要任意變動高度, 鍍金電漿越靠近樣品鍍率越高。
- (5)當真空抽至10<sup>-2</sup>Pa後,機台會自動調整製程壓力(通入Ar)至8.0 Pa,然後開始鍍金,可以觀察到一圈紫色的氫電漿,通常不會讓樣品直接碰觸發光的電漿,所以勿動高度調整紐。
- (6) 鍍金完畢後機台會自己破真空,取下樣品後可換下一批或是關閉機台, 關閉機台前用酒精噴拭鏡紙將玻璃內部擦拭乾淨,後將 chamber 蓋上放 好位置,注意 sensor 定位點對齊的位置,按 start 開始抽真空,抽大約 10 到 15 秒後轉白色旋鈕停止抽真空,使腔體保持真空即可,扳下機台 前方開闢關機。
- (7) 填寫使用紀錄簿。
- 6. 儀器操作注意事項
- 1. SU8000 在高倍率模式操作時, Low Detector 無法取消時::
  - (1) 關 SEM 軟體
  - (2) 在 D 槽:點選 EHONG 資料夾
  - (3) PC-SEM-Regedit 點開按 YES
  - (4) 重開 SEM 軟體,即恢復正常偵測器的運作。
- 高感度平插式 EDS 分成三段電壓切換檔板位置(及 DATA 內部資訊記得要 搭配下面數據):
  - (1)1~6KV: 1um Mylar
  - (2)7~12KV: 1+2um Mylar
  - (3)13~20KV: 1+6um Mylar,最多只能設定到 20KV 來分析。
- 做平插式 EDS 前,必須確認斜插式 EDS 的偵測器已完全退出,它才可以 推送進來,不然兩支偵測器會相撞。平插式 EDS 必須要在工作距離 15mm

才可讓偵測器進來或退出,做完分析以後 MODE 必須轉成 standby 模式。

- SEM 存檔如有問題,必須將存檔電腦重新開機,其密碼設定為 :SU8000SU8000,即恢復正常存檔。
- 如需要更改 SEM 螢幕下面的資訊,可以由 setup 之 DATA DISPLAY 修正: 包括常用的 Magnification、Micro-Maker、Data Number(SU8000)、Vacc、 WD、signal Name 等皆可以由此更改。
- 6. 高倍或低加速電壓的影像觀察,建議使用抗污染裝置以防止試樣碳氣化 合物的增加。使用抗污染裝置需添加液態氮。抗污染裝置主要一個導冷板,安置在試樣上方以吸附試樣周圍的氣體。分裝液氮容器的容量是0.9 升,在室溫24℃的環境下,可以使用五小時。首次添加需要1.3升才夠裝 滿。早上要添加液態氮前會先用擦拭紙用筷子綁住,伸到抗污染裝置內 部將水分擦乾,才能添加液態氮,以防止日後內部生鏽會破損。
- 7. 常見問題排除
  - (1)Q:開Red模式對焦時樣品容易黑掉要怎麼對焦?
    A:此為樣品特性遭電子束轟擊時容易受損,可以用幾個方法排除:(1)用X、Y位置旋鈕快速移動並同時趁影像尚未黑掉以前快速對焦;(2)用較低倍率對焦;(3)調低工作電壓;(4)取出樣品加熱5到10分鐘將樣品表面的碳驅出。
    另外也有可能是前一位使用者有進行EDS量測,Probe current 沒有調回Normal。
  - (2) Q:對焦時調整Z軸怎麼調都看不到東西?

A:若觀測倍率太大或是樣品表面太光滑平整,有可能Z軸調過頭沒注 意到,此時請以較小的倍率下看樣品表面的顆粒或是樣品邊緣凹凸對比 較明顯的地方,將Z軸調整到影像清晰,再繼續調整放大倍率及後續對 焦及像差調整。

- (3) Q:影像在較低倍率如 20kX 怎麼對焦都是模糊的? A:確認像差與校正是否有做好,同時確認軟體視窗上右邊 SEM 欄的模式是否為 SE 模式,若是 SE(L)、BSE 或是 LA-BSE 都不是平常使用的功能,那是特殊應用的模式。
- (4) Q:影像在高倍率時一直滑動怎麼辦? A:就先拍較低倍率,通常這情形會發生在剛放入樣品時,此時腔體內 真空值較高干擾較多,可以等一陣子再觀察看看,另外檢查液態氮是否 有添加?可以冷卻內部的空氣分子讓其穩定下來,或者載台是否有鎖緊 或樣品是否有貼緊,此也會影響影像跳動。
- (5) Q:使用 SEM 或拍照時突然螢幕全白怎麼辦?
  A:此為電子束突然過曝造成畫面過亮,或導電性不佳所造成,按 ABC

自動調整即可,若是在畫面掃描途中可按 Cancel 取消,再 ABC 後確認對焦然後再次拍照。

- (6) Q:突然連線不到Z槽無法存檔?
  A:請重新開機主要存檔傳檔的電腦,開機密碼為SU8000SU8000(螢幕 有貼提醒),重新開機就能連線了。
- (7) Q:EDS 分析圖檔如何存成原始檔?
   A:請在 EDS 圖檔旁的⇒符號點開,在 save 處點選後,出現 save spectrum,在 File type 選擇 txt 檔就可以自行回去用 excel 畫圖。
- (8) Q:儀器忽然因停電關機怎麼辦呢? A:此時等待看是否電力馬上來,如果馬上來,直接重新開高壓就可以 了,如果等了10分鐘或更久還沒有來,請即刻關閉軟體、關閉電腦, 並將儀器真空面板旁的EVAC POWER 關掉及儀器主機右下方的 DISPLAY 關掉,待電力恢復由技術員處理。
- (9) Q: 拍照或進行元素分析時,突然 SEM 軟體 OFF 無法重新 ON,是什麼 狀況?

A:通常是忘了加液氮,載台和訊號接收器過熱,把液氮添加冷卻幾分
 鐘後,就能重新啟動電壓了。

(10)Q:何時要添加液氮?怎麼添加液氮?液氮還有什麼注意事項?

A:當看到 SEM 機台旁邊的液氮罐子外面有水珠,打開看液氮液面接近 底下的彎管就該加液氮了,取門外大量杯塞入液氮桶噴頭,直接全開液 氮開闢,此時液氮噴出而管壁結霜,從量杯外可以看到液氮液面,裝所 需容量後關閉開闢,迅速拿進來緩慢倒入液態氮,倒完後蓋子蓋回,量 杯放回原處。當天最後一位使用 SEM 者,關機後就打開蓋子讓它自然 揮發,隔天因罐中已升溫會有水珠出現,需用長棒綁棉布伸入吸乾水珠 再倒液氮。

(11)Q:為何我 EDS 分析常常跑出 Zr 鋯元素?明明樣品成份不應該有的元素。

A:那是 Pt 鉑元素,是 SEM 前處理鍍金上去的,Auto 容易誤判,勾掉 Zr 改選 Pt 即可,含量也不多,通常不會算進去分析。

(12)Q:EDS 元素分析在擷取訊號時軟體當掉,秒數沒有倒數,SEM 畫面一 直都是條紋狀在掃描的狀態,該怎麼辦?

A:強制關掉 EDS ESPRIT 軟體,此為 SEM 的權限被 EDS 所擷取,權 限沒有還給 SEM,請重新開啟軟體,此時應該連線恢復,SEM 畫面正 常,由於 ESPRIT 擷取數據極多,在存檔後宜即時刪除畫面上的分析結 果和 Report,避免數據冗餘過多造成軟體當機。如果仍然無法連線,必 須重新關閉軟體,啟動 EDS 電腦,這樣 SEM 就會恢復影像了。

# 8. 附件資料

### SU8000 簡易操作手册 (左鍵點擊可查看)

## 9. Reference

- 1. http://en.wikipedia.org/wiki/Optical\_aberration
- 2. https://read01.com/P5yyoQy.html
- 3. https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=18833
- 4. https://sites.google.com/site/brd104th/dang-an/dian-zi-xian-wei-jing-jie- shao/sem
- 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心出版 儀器總攬 表面分析儀器 (87.10)
- 6. 材料分析 中國材料科學學會(90.04)
- http://rportal.lib.ntnu.edu.tw:8080/server/api/core/bitstreams/e34b081f-edf1-4a1e-9182-ad46d28008ab/content
- 8. .file:///G:/%E5%83%8F%E5%B7%AE\_%E7%99%BE%E5%BA%A6%E7%99%B E%E7%A7%91.html
- 9. .file:///G:/%E3%80%90%E6%9D%90%E6%96%99%E8%AA%B2%E5%A0%82
  %E3%80%91SEM%E6%8E%83%E6%8F%8F%E9%9B%BB%E9%8F%A1%E5
  %BF%85%E5%82%99%E7%9F%A5%E8%AD%98%EF%BC%81%20%20%E5%A3%B9%E8%AE%80.html#.YvYZ0nZByUk
- 10. https://www.kctech.com.tw/do-you-need-the-eds-or-edx/
- 11. https://read01.com/zh-tw/P5yyoQy.html#.Yv7rSHZByUk
- 12. 益弘公司儀器技術手册