

特约专栏

## 聚焦离子束(FIB)及其应用

韩伟, 肖思群

(FEI公司, 上海201203)

**摘要:** 简单介绍了聚焦离子束(FIB)的历史和工作原理, 以及将离子束和电子束合为一体的双束系统。具体讨论了双束系统上的主要功能, 如离子束镜筒、气体注入系统(GIS)、超高分辨率的扫描电镜镜筒及将离子束和电子束合为一体的独特优势。例举了双束系统的一系列应用, 如制作纳米图形用的多种加工方法, 气体注入系统在制作纳米图形中的应用, 透射电镜及原子探针的样品制备, 三维形貌表征, 三维能谱成分表征, 三维EBSD晶体位相表征和电路修补。详细介绍了这些相关应用的发展现状及特点, 比较了各种应用的优缺点。文章还介绍了在中国科研领域双束系统的应用状况及中国科研工作者利用双束系统获得的重要成果。

**关键词:** 聚焦离子束; 气体注入系统; 微纳图形加工; 三维表征

**中图分类号:** O539; TS758+7; TG115.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)12-0716-12

## Focused Ion Beam (FIB) and Its Applications

HAN Wei, XIAO Siquan

(FEI Company, Shanghai 201203, China)

**Abstract:** The history of Focused Ion Beam (FIB) and its working principle are briefly reviewed. DualBeam System, namely combined FIB and SEM into one system, is introduced. Main features on such DualBeamsystem and the trend of its development are discussed in more details, including FIB column, gas injection system (GIS), ultra-high resolution SEM column and the advantages of combining FIB column with SEM column into one system. Main applications of such a DualBeam system are discussed by examples, such as the various pattern generation techniques used in nano-prototyping, the use of GIS in nano-prototyping, sample preparation for transmission electron microscope as well as for atom probe, 3 dimensional (3D) characterization for morphology, 3D chemistry by EDS and 3D crystallography by EBSD, and circuit editing. The related application status and progress are introduced in details. The application status of Dualbeam in Chinese scientific research and the important progress by Chinese researchers are discussed briefly.

**Key words:** focused ion beam; gas injection system; nanoprototyping; 3d characterization

### 1 前言

聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)是将一束离子聚焦并对样品表面进行扫描。离子束对表面的轰击会将表面原子溅射出来。让离子束按指定的图形扫描就可刻出所需的图案。如果同时注入化学气体, 就可做局部的化学沉积(CVD)而得到所需的沉积图案。离子束轰击表面时会产生二次离子(SI)以及二次电子(SE)。它们可以用来成像, 直接观察离子束轰击时表面的变化。所以聚焦离子束(FIB)类似于扫描电镜(SEM)。扫描电镜是

将聚焦电子束扫描样品表面, 而聚焦离子束是将聚焦离子束扫描样品表面。不同于扫描电镜的是, 聚焦离子束可同时进行表面成像及表面的纳米加工, 而扫描电镜只能进行表面成像。

近20年以来, 聚焦离子束越来越多地应用于材料科学、生物、半导体集成电路、数据储存磁盘等领域。它对材料科学和生物领域的科学研究, 对集成电路和磁盘的研发及生产工艺的改进起着不可替代的作用<sup>[1]</sup>。随着电镜技术的发展, 聚焦离子束(FIB)的应用已经从截面检测扩展到纳米图像制备、透射样品制备、三维成像和分析、电路编辑和修复等。由聚焦离子束(FIB)与扫描电子显微镜结合而成的双束(电子束/离子束)系统既可以单独担当FIB和扫描电镜的工作, 又同时发挥电子束和离子束的各自优势。因而双束系统可以完成单束电

收稿日期: 2013-08-13

第一作者: 韩伟, 男, 1973年生, 博士, 高级工程师

通讯作者: 肖思群, 男, 1958年生, 博士

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.12.02

镜无法实现的任务, 为离子束的应用开辟了更广阔的领域<sup>[2]</sup>。

聚焦离子束上最常用的离子源为液态金属离子源(LMIS), 特别是镓金属离子源。把镓(Ga)和一个钨(W)针接触在一起, 然后将镓加热融化, 液体的镓会在表面张力的作用下流到针尖, 润湿钨针尖的表面。针尖由于表面张力和电场力相反方向的作用, 液体镓会形成一个称之为“Taylor Cone”的锥形体。这个锥形的尖端半径很小, 只有大约 2 nm。作用在这尖端上巨大的电场( $>1 \times 10^8$  V/cm)会使镓原子电离并场发射。离子源发射出来的离子通常可以加速到 0.5 ~ 30 kV 的能量, 并由静电透镜聚焦到样品表面。

Levi-Setti<sup>[3-4]</sup>, Orloff 和 Swanson<sup>[5]</sup>在 1975 年研制了

第一台基于场发射技术的聚焦离子束。这台机器的离子源是用气体场电离离子源(Gas Field Ionization Sources, GFISs)。1978 年 Seliger<sup>[6]</sup>和他的同伴建造了第一台液体金属离子源的聚焦离子束。为了能够同时获得样品表面更高分辨率的图像, 近年来已发展成了所谓的双束系统(DualBeam™), 它把离子镜筒和电子镜筒集成于一体, 所以既是一台聚焦离子束, 同时又是一台扫描电镜。例如 FEI 公司制作的 Versa 3D, Scios 和 Helios 660。

## 2 聚焦离子束功能

在双束系统中离子束有 3 种主要功能: 成像、切割、沉积/增强刻蚀, 参见图 1。

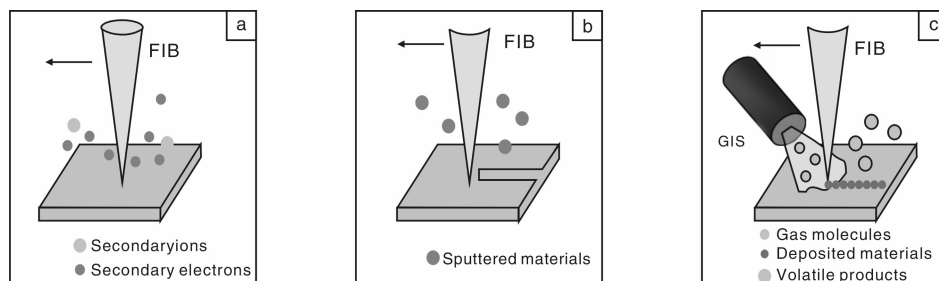


图 1 FIB 的 3 种工作方式: (a) 离子束成像, (b) 切割, (c) 沉积/增强刻蚀

Fig. 1 Main functions of the focused ion beam (FIB) systems: (a) FIB imaging, (b) FIB milling, and (c) FIB deposition/Enhanced etch

聚焦离子束可以像电子束一样在样品表面微区进行逐行扫描, 在此过程中会产生二次电子和二次离子(见图 1a), 这两种信号均可用来成像。图 2 给出了一个黄铜样品截面的二次电子像。在图 2a 中可以观察到截面上精细的形貌衬度像, 而在图 2b 中则体现了由晶粒取向不同带来的电子通道衬度。在离子束扫描多晶材料成像时, 沿不同的晶面入射时穿透深度不同, 穿透越深, 返回表面的二次离子越少, 相应激发出的二次电子也越少, 图像表现较暗。这种晶体取向衬度为多晶材料的晶体取向研究提供了方便, 在一定程度上获得了 EBSD 才能实现的结果。

离子束的切割功能是通过离子束与表面原子之间的碰撞将样品表面原子溅射出来实现的, 因为 Ga 离子可以通过透镜系统和光阑将离子束直径控制到纳米尺度, 所以可以通过图形发生器来控制离子束的扫描轨迹来对样品进行精细的微纳加工。目前最先进的图形发生器已经采用 16 位控制系统, 可以将离子束的最小扫描间隔减少至 0.6 nm。

在离子束加工不导电样品的过程中, 由于离子本身带有正电荷, 它在样品表面的积累会使样品表面带正电

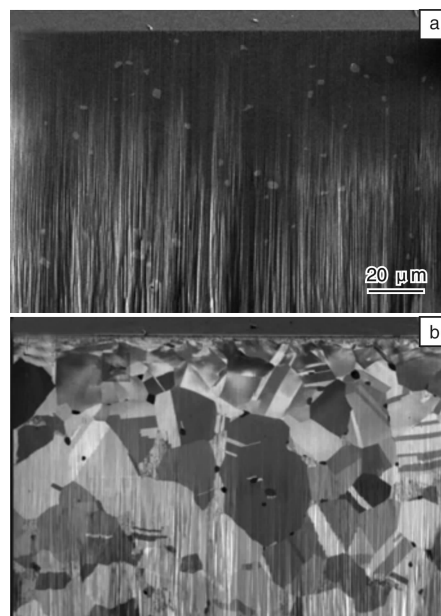


图 2 黄铜样品截面像: (a) 电子束扫描得到的二次电子像, (b) 离子束扫描得到的二次电子像

Fig. 2 Images of an FIB-cut cross section in brass: (a) secondary electron image by SEM and (b) ion-induced secondary electron image

荷。这些电荷对后续的离子束扫描会产生干扰。在图 3a 中由于玻璃不导电, 离子束产生的表面电荷积累导致加工偏离了设计好的扫描方案。在图 3b 中同时启动了电子束镜筒, 用 200 nA 大电流扫描加工区域可以有效地将离子束电荷中和掉, 从而获得与设计方案完全一致的图形。这种加工模式就是最新的漂移抑制加工技术, 电荷补偿的过程由双束系统自动实现。该技术解决了传统不导电样品加工的难题, 使不导电样品的加工变得简单, 扩展了双束的应用领域。

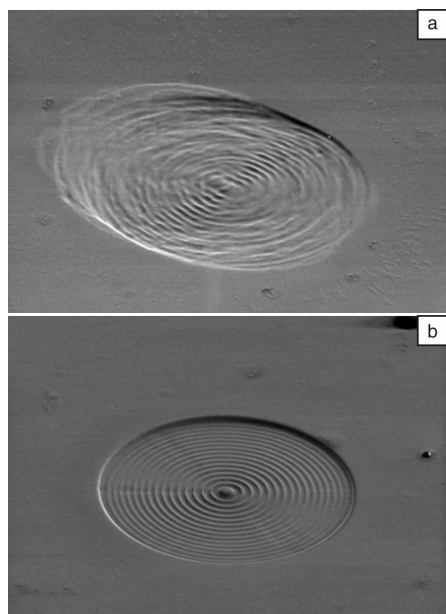


图 3 在未喷镀玻璃表面加工同心圆: (a) 直接用 13 nA 离子束加工, (b) 用 13 nA 离子束加工的同时用 200 nA 电子束扫描加工区域来中和离子束荷电

Fig. 3 Concentric ring pattern milled on uncoated glass using a FIB current of 13 nA: (a) directly milling without charge neutralization and (b) using 200 nA SEM beam current for full neutralization

离子束的第 3 种应用是与 GIS 系统结合起来实现沉积或者增强刻蚀。GIS 系统即气体注入系统, 将含有金属的有机前驱物加热成气态通过针管喷到样品表面, 当离子或电子在该区域扫描时, 将前驱物分解成易于挥发性成分和不易挥发性成分, 不易挥发性成分的金属部分会残留在扫描区域, 产生的挥发性气体随排气系统排出<sup>[7]</sup>。这一过程称为离子束诱导沉积 (IBID) 或电子束诱导沉积 (EBID)。这样可以沉积出设计好的图形。目前常用的前驱物可以沉积 Pt, C, W, Au, SiO<sub>2</sub> 等。还有一类前驱物可以与离子束刻蚀掉的样品部分反应生成挥发性产物, 减少再沉积现象, 从而提高加工效率, 这一方式称为气体增强刻蚀。在图形发生器的控制下可沉

积/刻蚀出设计好的图形。例如 XeF<sub>2</sub> 可以增强对金属的刻蚀, I 可以增强对非金属的刻蚀速度。随着应用发展的需要, 不断有新的前驱物被研发出来, 如 FEI 公司最新研发的 Fe, Co 的前驱物可以用于铁磁性材料的研究。

Tomahawk FIB 是 FEI 最新研发的离子镜筒, 可确保 Helios NanoLab 系列的双束系统执行快速、精确且可靠的切割、图形加工和离子成像。Tomahawk 卓越的低电压性能已经证明可制作世界上最优质的用于高分辨扫描透射电镜的超薄样品和原子探针显微镜所用的最优质针尖。它不仅具备卓越的离子成像分辨率, 而且由于它集成的差分排气系统和飞行时间 (TOF) 矫正使之具备更小的束斑和在精密离子切割时具有更准确的扫描轮廓。因为 FEI 特有的各种离子束-化学气体注入、16 位图型生成器和集成的 CAD、脚本或基于图形库的制图功能, 使得构建最复杂的纳米结构成为可能。高精度的压电陶瓷样品台和卓越的 SEM 性能结合在一起开启了新一代由自动软件操控, 无人值守的样品制备或三维特征分析。

### 3 电子束功能

在双束系统中, 可以在离子束加工的同时, 利用电子束实时监控加工的全过程, 更好对加工质量进行控制; 利用电子束成像的分辨率高的特点, 原位观察样品截面和表面信息, 利用电子束激发的特征 X 射线, 对样品的截面和表面进行化学成分分析; 利用电子束产生的背散射电子, 直接进行晶体取向分析。双束里面的扫描电镜功能也在不断加强, 包括降低电子束色差的单色器技术、高效的信号检测系统、高度稳定的电磁透镜系统。目前双束系统电子束分辨率可以达到 0.7 nm。

在双束系统中扫描电镜因为要配合离子束共同工作, 因此在设计上有一些不同与单一扫描电镜之处, 如极靴要实现更大的锥角以满足样品大角度倾斜的需要, 样品仓要进一步设计以满足安装各种附件的需要, 电镜要能实现在加工位置的大工作距离下高分辨成像, 电镜束流要能够灵活调节以满足高分辨率观察和大束流分析的需求。目前双束系统可以根据应用的重点分为多种型号。如多功能分析型双束以 FEI Versa 3D 为代表可以实现大束流分析的需求, 可以实现加热、冷却等原位实验的要求, 还可以实现低真空和环境扫描功能来完成不导电和非常规样品的表征和分析。这类双束的电子束镜筒采用压差排气系统, 可以在样品室降低真空的同时保持镜筒内的高真空状态, 因而可以保持电子束斑不扩大, 保证了高的分辨率。同时利用样品室内气体与电子碰撞

产生的电子和正离子来分别放大信号和中和电荷, 获得高信噪比图像。另一类突出双束为重点的应用如三维表征为主的超高分辨率双束, 可以对各种样品包括磁性样品进行三维表征, 主要是在电子束镜筒的末级透镜采用无漏磁的静电透镜, 这一类以 FEI 的 Scios 为代表。在 Scios 工作时电子束镜筒没有漏磁, 不会对离子束产生干扰, 也不会对磁性样品造成任何影响。因而可以对磁性样品进行高分辨观察和高精度加工。第三类是以 FEI 的 Helios 为代表的最高端技术, 它集成了最高分辨率扫描电镜和最先进的离子束镜筒。它的 Elstar™ 电子光学镜筒可进行超高分辨率成像。Elstar™ 采用了多项独特的技术, 例如具有更高热稳定性的恒功率透镜、更高探测线性度和速度的静电扫描, 以及可实现各种条件下超清晰成像的独特镜筒设计。改进了的镜筒内置探头 (TLD) 对二次电子和轴向的背散射电子具有最高的收集效率。在镜筒内引入了两套轴中心信号检测器 (MD 和 ICD), 可以获得更好的原子序数衬度像, 在极低电压 ( $<100$  eV) 下可以获得更清晰的图像。它们有机地补充了 FEI 最新的先进探头组合, 这些探头包括在低电压下进行二次电子 (SE)/背散射电子 (BSE) 成像的可伸缩固体背散射探头和用来进行明场 (BF)/暗场 (DF)/高角度环形暗场 (HAADF) 成像的分段式扫描透射 (STEM) 探头, 以及可选配的最适用于聚焦离子束 (FIB), 二次电子 (SE) 和二次离子 (SI) 成像的离子转换电子探头 (ICE)。它在低电压下具有极高的分辨率, 可以用来对最不耐辐照的样品进行超高分辨率表征。特别适合极限尺度的纳米图形制备和表征, 也可以用来做 20 nm 以下厚度的透射电镜薄样品, 而且还可以将离子束造成的非晶层降到 1 nm 以下。图 4 给出了 SBA-15 介孔  $\text{SiO}_2$  样品和碳纳米管的图像。

## 4 双束的综合应用

任何双束系统的复杂应用均来自于上面介绍的电子和离子束功能的组合, 这些复杂的应用逐渐发展成为比较专业的应用, 这里分别介绍这些应用的特点及发展趋势。

### 4.1 微纳图形制备

在双束实现微纳图形制备时, 可以采用电子束在光刻胶上曝光 (EBL)、然后刻蚀来获取所需图形。这项技术起源于 20 世纪 60 年代, 这里不做详细讨论。本文讨论集中在用聚焦离子束与气体注入系统 (GIS) 结合进行直接快速微纳图像加工的方法, 以及微纳图像制备的重要进展。这项技术无需光刻胶及接下来的蚀刻, 它用聚焦离子束对样品可直接刻出或在加 GIS 的条件下沉积

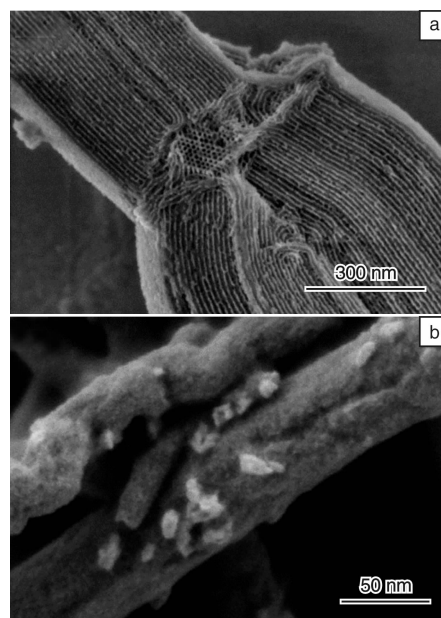


图 4 超低电压超高分辨 SEM 图像: (a)800 eV 下 SBA-15 样品, (b)200 eV 碳纳米管样品

Fig. 4 Ultra low kV and ultra-high resolution SEM images: (a) SBA-15 at 800 eV and (b) carbon Nanotube at 200 eV

出所需图形。利用双束系统已经可以制备微纳米尺度的复杂的功能性结构<sup>[7-13]</sup>。在双束里有多种方法可以实现对图像加工的控制, 双束技术的进展使得纳米图像的制备更加容易, 用户利用专业的软件设计好图形, 在双束里可以直接识别这些图形并自动加工完成。这可以用来快速实现并验证设计是否合理。

#### 4.1.1 直接使用双束软件用户界面 (UI) 加工

在双束软件里面有些常用的规则图形, 例如圆、直线、矩形、多边形以及由这些图形组成的阵列。利用这些图形的组合可以做出复杂的图形, 用户可以直接在双束控制软件里在 FIB 图像上直接编辑这些图形, 改变加工参数。这种手动加工方法的优点是比较直观, 但是这样做的工作量比较大, 对重复性的图案加工, 以及多点加工来说效率不高。

#### 4.1.2 使用程序语言 (Scripting) 加工

在双束里面有对系统进行控制的编程语言, 用户可以直接编程序来控制双束系统以实现加工, 控制的范围包含离子束扫描、电子束扫描、GIS 系统等。程序控制的优势在于可以解决重复性和多点加工的问题, 而且可以利用编程里的函数控制离子的扫描轨迹, 实现一些三维 (3D) 复杂结构图形的加工。图 5 就是利用编程实现离子束沉积的一个例子。利用程序控制可以实现大量重复性的工作以及多点加工, 但是编程的过程不能直观看到结果, 需要在主机上反复调试, 而且需要掌握编程语言。

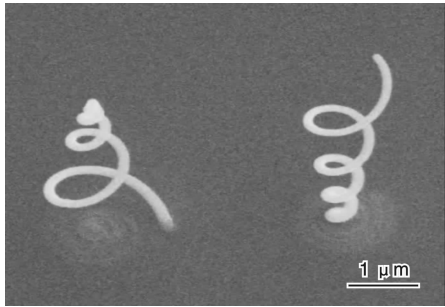


图 5 利用离子束沉积的铂金 (Pt) 弹簧  
Fig. 5 Pt Springs deposited by ion-induced gas

4. 1. 3 使用 BMP 位图文件加工

对于一些更复杂的图案可以转化成 BMP 图像进行加工, 这是一种直观的方法, 在用户界面里可以直接输入 BMP 位图, 利用图像的灰度值来控制加工时间的长短, 如图 6 所示。BMP 位图加工的方法控制比较直观, 用户可以控制加工区域的大小, 用同一幅图像就可以加工不同的尺度。用户界面软件支持黑白和彩色 BMP 图像。利用 BMP 位图加工的主要局限在于要手动调整加工的尺寸及参数, 用户无法控制同一幅图形内不同区域的加工顺序和加工方法。还有一点是加工出来的分辨率较低。

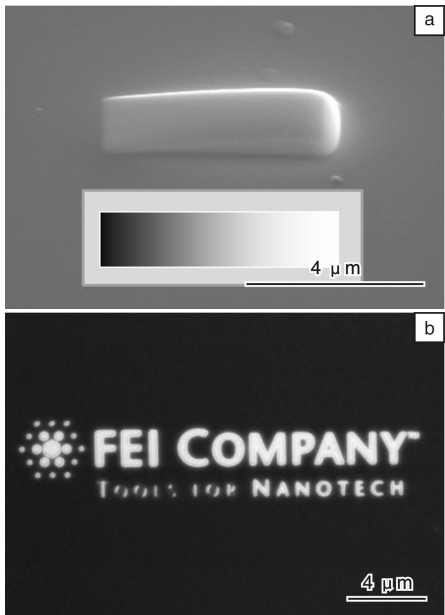


图 6 利用 BMP 位图加工图形: (a) BMP 位图原形及对应沉积出的 Pt 效果, (b) 利用离子束诱导沉积的 FEI 公司图标

Fig. 6 Fabrication of pattern with BMP images: (a) BMP image and corresponding results of Pt depositions and (b) FEI logo by ion induced deposition

4. 1. 4 数据流文件加工

FIB 的加工过程是逐点进行的, 可以制作出数据流

文件来定义离子束在每个加工点的驻留时间。图 7a 中的环形振荡器就是利用这种方法制作的, 图 7b 给出了流文件的格式, 左边一列是驻留时间, 右边两列是坐标位置。流文件实现了对离子束的逐点控制, 但是流文件的制作比较困难。目前有一种商业化软件 (GDStoDB) 可以直接将 GDSII 格式文件转换成数据流文件, 但是局限性在于只能实现单图层的转换。

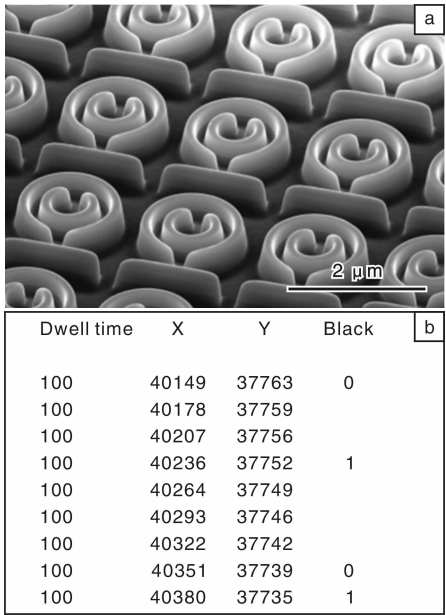


图 7 (a) 在 SiO<sub>2</sub> 上制作的环形振荡器, (b) 加工时所用的流文件格式

Fig. 7 (a) Splitring resonators in SiO<sub>2</sub> and (b) form of the stream file for patterning

4. 1. 5 专业软件控制加工 (FEI Nanobuilder™)

以上的这些方法已经为我们提供了复杂图形的制作模式, 他们各有各的优点, 但是也都有一些局限性。在很多应用中需要多层图形的设计, 还需要控制各个图层的加工顺序, 而且每个图层所用的加工参数不一定相同。这对软件控制提出了更高的要求, 因为不同的加工时序带来了图层之间的定位偏差。只有将这些偏差消除掉, 才能获得精确的设计结构。在微加工领域已经有一些比较常用的软件 (如 CleWin、L-Edit Pro 等) 帮助用户设计图形, 还有一些通用的图形格式如 GDSII、CAD 可以使用。FEI 的 Nanobuilder™ 可以直接导入 GDSII 格式文件, 自动识别各个图层, 每个图层的所有加工参数可以单独设置, 可以直接控制 GIS 系统, 在工作时可以看到图形的形状。在多层加工时, 不同的图层加工参数可能有所不同, 因此会导致不同图层之间的加工定位偏差, 在 Nanobuilder™ 中可以将这一偏差通过对中 (Alignment) 的方式自动修正回来, 实现高精度加工多层结构。

图 8 是用离子束加工 AFM 探针的一个效果对比。在图 8a 中不使用对中方式, 加工时不同图层之间有偏移, 无法实现精确同心。在图 8b 中采用了对中方式加工, 可以得到高精度的加工结果, 并且可以高效地实现多点、重复性加工。离子束的加工范围受单个视场的影响, 加工范围通常在  $300\ \mu\text{m}$ , 很难进行大面积的加工, 利用 Nanobuilder™ 的对中功能可以将多个写场拼接起来实现毫米尺度的加工。

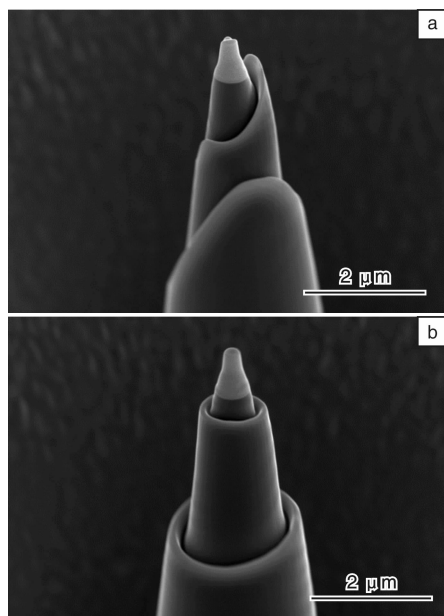


图 8 在 Nanobuilder 中两种不同加工方式的对比: (a) 没有用对中方式加工, (b) 用对中方式加工

Fig. 8 Comparison of two different patterning methods in Nanobuilder: (a) without alignment and (b) with alignment

#### 4.1.6 GIS 系统在微纳加工领域的进展

GIS 系统可以用作离子束诱导沉积 (IBID) 或电子束诱导沉积 (EBID)。IBID 在早期主要用作保护层, 提高加工质量, 种类也比较少, 主要是 Pt, C, W, 因沉积的镀层有导电性, 因而 IBID 也可以用作线路连接。GIS 系统的发展方向主要包含以下几个方向: 一个是开发新的前驱物, 一个是改进沉积的性能, 还有一个是改进传输装置。目前已经开发出新的前驱物可用于 Pt, Pd, Co, Fe, Au 沉积。在气体沉积系统的传输装置上有单气体沉积和多路气体方式, 后者可以利用连接两种或两种以上的气体, 利用气体之间的反应来提高沉积质量<sup>[14]</sup>。在提高沉积质量上为了提高沉积 Pt 电极的导电性, 已经开发出多种方法, 如在氧气环境下  $300\ ^\circ\text{C}$  退火, 可以将电阻率降低到  $10^4\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[15]</sup>; 利用不含碳

的前驱物沉积 Pt 可将电阻率降低到  $70\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[14]</sup>; 利用电子束沉积做种子层, 再用 ALD 沉积可以得到  $13\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$  的电阻率<sup>[16-17]</sup>。FEI 公司新开发的 Fe 沉积可以获得 77% Fe (体积分数)<sup>[18]</sup>, 有很好的铁磁性, 可用做畴壁钉扎结构。

#### 4.2 透射电镜 (TEM) 样品及原子探针 (AP) 样品的制备

双束以其样品制备精度高、速度快已经成为透射电镜薄膜样品制备的重要方法, 整个制备过程可用 SEM 进行监控。利用双束可以精确控制所取样品的位置以及所制样品的厚度。这些都是传统样品制备极难实现的功能, 定点薄样品的制作已成为双束系统最重要的应用功能之一。双束也可以用来制作微纳米尺度的透射电镜的原位拉伸或压缩试样<sup>[19-22]</sup>, 这里不一一介绍。

##### 4.2.1 双束制备透射样品的方法

首先用扫描电镜在样品表面找到要制作 TEM 样品的区域, 用电子束或者离子束在该区域沉积出  $1\ \mu\text{m}$  厚、 $2\ \mu\text{m}$  宽的 Pt 或 C, W 的保护层。在保护层上下区域用离子束挖出如图 9a 的凹槽, 形成薄片。然后再改变样品倾角将底部和一个侧边切开, 将纳米操作手 (Easy lift) 插入, 用 Pt 沉积方法将机械手和薄片连接起来, 再将另一边切断, 即可将样品提取出来 (图 9b)。再将该薄片用 Pt 连接到铜网上 (图 9c), 进行最终减薄, 可根据需要将样品薄片减至几十个纳米。

##### 4.2.2 双束制备 TEM 样品的优势

**定点制备样品** 对于块体材料的透射样品制备, 传统的磨片方式只能随机取出某个区域, 如果需要分析的结构区域很小, 甚至达到纳米级, 传统方式很难定点制备出所需区域的透射电镜样品, 但是利用双束系统可以用扫描电镜精确设定加工区域, 并用聚焦离子束定点加工获取。

**薄样品表面的非晶层可控** 用 FIB 制备样品一般先采用  $30\ \text{kV}$  加工到  $100$  多纳米的薄片, 然后再用低电压进行减薄, 降低高电压的离子束对样品的损伤。例如最后用  $2\ \text{kV}$  的离子束加工出来的硅样品, 产生的非晶层可降低到  $1 \sim 2\ \text{nm}$ , 如果不用低电压减薄, 非晶区的厚度可达  $20 \sim 30\ \text{nm}$ 。而常规的离子减薄方法也会对样品产生损伤。图 10 给出了这两个加速电压对非晶区的影响效果图。降低加速电压后, 可以将非晶区控制在合理的范围, 以满足高分辨透射电镜对样品的苛刻要求。

**加工速度快** 传统 TEM 样品的制作方法对用户个人经验依赖性强、加工周期长、重复性差。而用双束加工

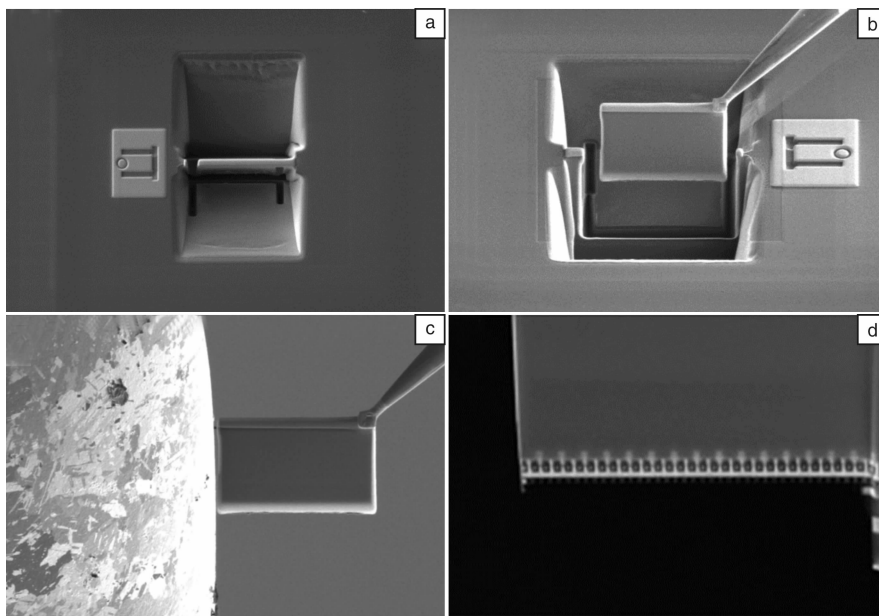


图 9 利用双束制备 TEM 样品的步骤: (a) 在样品上找到要加工成 TEM 薄片区域, 利用 FIB 粗切, (b) 利用 Easylift 纳米操作手将切断样品提取出来, (c) 样品高精度移动并传输到 TEM 铜网上, (d) 利用 FIB 最终减薄制备超薄样品

Fig. 9 TEM sampling processes by dual-beam: (a) find certain areas for TEM sampling and run FIB rough milling, (b) lift the lamella out with Easylift micromanipulation probe, (c) transfer the lamella to TEM grid, and (d) ultra thin sample is obtained by final polishing

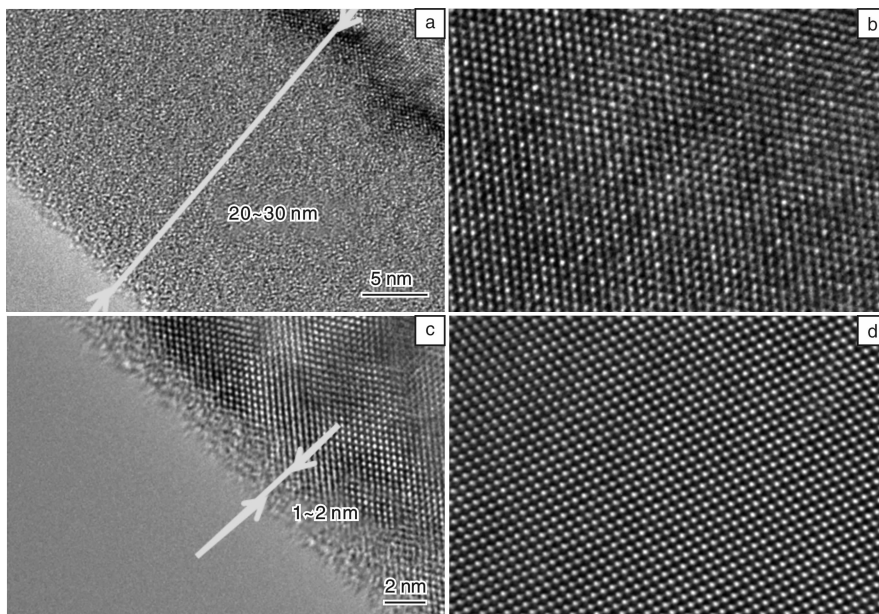


图 10 两种加速电压下 FIB 所加工样品(Si)的 TEM 高分辨像, 显示在不同加速电压下产生不同厚度的非晶层: (a) 和 (b) 30 kV 离子束加工后在样品边缘产生了 20 ~ 30 nm 的非晶区, (c) 和 (d) 2 kV 离子束加工后在样品边缘产生了 1 ~ 2 nm 的非晶区

Fig. 10 High resolution TEM images of FIB samples (Si) with two different HV illustrate the thickness of amorphous layers are different: in (a) and (b) the amorphous is about 20 ~ 30 nm in thickness at 30 kV and in (c) and (d) the amorphous is about 1 ~ 2 nm in thickness at 2 kV

一个 10  $\mu\text{m}$  宽度的 TEM 样品, 一般来说 1 ~ 2 h 既能完成, 样品厚度可达到几十纳米以下。特别是对一些硬度高、耐

磨的材料, 手工磨很不容易, 而利用 FIB 就容易很多。

适用做界面样品 传统的 TEM 制样方法不宜加工



一些界面样品,如非金属和金属界面、不同的金属之间的界面,由于硬度的不同,传统的切割或者磨片有可能造成界面的分离,但是运用聚焦离子束的加工模式,能很好的解决这一问题。

**降低表面敏感样品的损伤** 有些薄膜(小于 100 nm)材料需要制备 TEM 样品来观察截面,利用双束系统中的 SEM 的电子束诱导沉积功能,在需要加工的位置表面沉积一层保护层(Pt 或 W),再利用 FIB 进行加工,可大大降低薄膜表面的损伤。

**自动制样功能** 对于需要大批量制备透射样品的用户,FEI 公司提供了 AutoTEM 软件,利用该软件可以预设好要提取样品的位置,然后由软件控制在各个区域自动完成样品减薄的过程。图 11 给出了该软件加工的一个例子,每个薄片宽 12  $\mu\text{m}$ ,高 5  $\mu\text{m}$ ,厚度为 100 nm  $\pm 20\%$ 。平均每个样品的制备时间为 14 min。AutoTEM 样品设置简单,为大量制备 TEM 样品的用户提供了快速、高质量的方法。

#### 4.2.3 双束制备原子探针样品

原子探针(AP)可以用来做三维成像(Atom Probe Tomography, APT),也可以定量分析样品在纳米尺度下的化学成分<sup>[23]</sup>。原子探针还常常被用作样品在原子尺

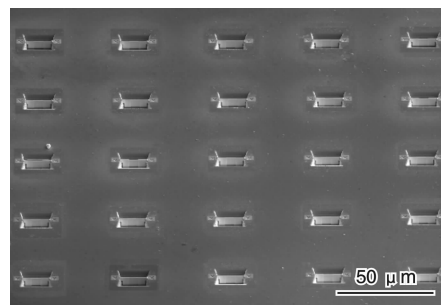


图 11 利用 AutoTEM 在 Si 上制备的样品阵列。

Fig. 11 TEM sample array fabricated by AutoTEM software on Si

度下的失效分析。不久的将来人们在半导体制备过程中可以在原子尺度下控制器件的设计<sup>[24-27]</sup>。要实现这一应用的一个重要条件就是要制备一个大高宽比、锐利的探针,针尖的尺寸要控制在 100 nm 左右。对原子探针样品的制备要求与 TEM 薄片样品很接近,FEI 公司的 Helios 系列在离子束的精细加工能力和扫描电镜的低电压阶段具有超高的分辨率,特别适合这类样品的加工。图 12 展示了原子探针样品加工的典型过程。首先选取感兴趣的取样位置,在两边挖 V 型槽,将底部切开后,再用纳米机械手将样品取出(图 12a)。准备好固定样品支座,将样品用 Pt 焊接在支座上(图 12c)并从大块样品

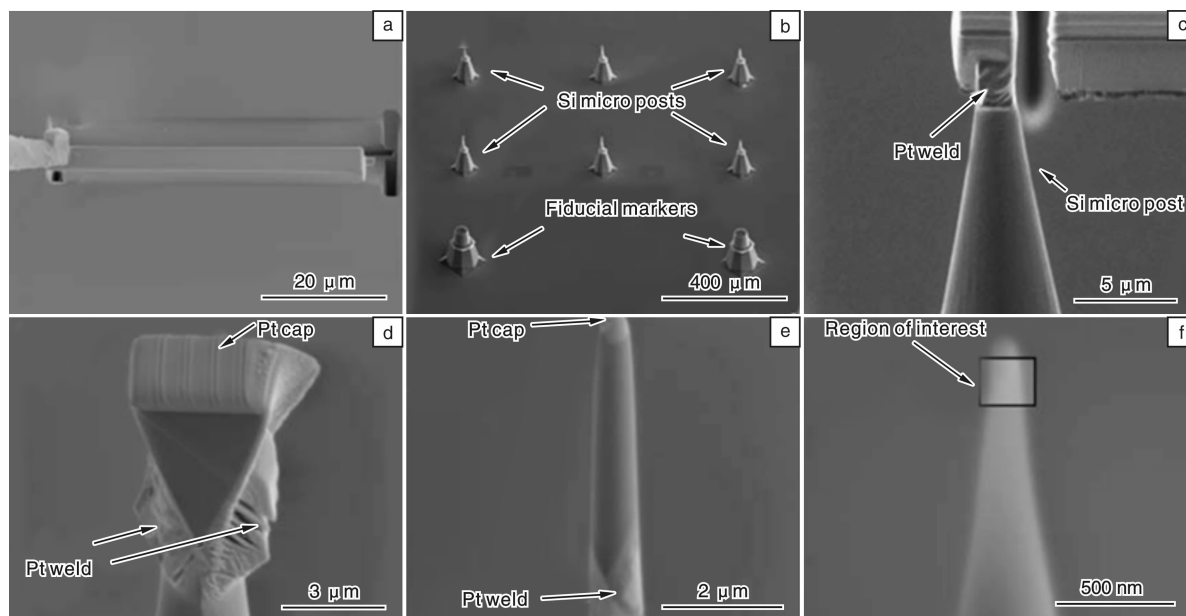


图 12 APT 样品加工过程: (a) 在指定区域沉积 Pt 保护层,上下切开,将样品条用探针提取出来, (b) 准备好支撑样品的 Si 基座, (c) 将样品用 Pt 粘在基座上后与样品条分离, (d) 旋转样品在连接处另一边沉积 Pt, (e) 用同心圆形从外到内切割加工, (d) 加工到直径 100 nm 左右时用低电压抛光,去除非晶区, (f) 制作好的样品

Fig. 12 APT sampling process: (a) deposition of Pt protection layer at selected area, usage of V-cut in the top and bottom area and lift the bar out with Easylift micromanipulation probe, (b) preparing the Si substrate for supporting samples, (c) after attaching the sample to the Si substrate, cut it for the sample bar, (d) rotate the sample to deposit Pt in the other connection area, (e) to mill the sample with concentric ring from outer ring to inner ring (d) when the diameter is approaching to 100 nm, use low kV FIB for final polishing to remove amorphous layer, and (f) finished APT sample



切断。在样品底部双边沉积 Pt 增强连接效果(图 12d), 然后连续从外到内切除外围部分形成尖锐的针尖(图 12e)。最后将样品用离子束低电压进行最终抛光, 消除非晶层, 和离子注入较多的区域(图 12f)。

### 4.3 三维表征技术

在扫描电镜中可以获得观察区域的表面形貌、化学成分、晶体取向等信息。因为电子束的穿透深度最大也就是几个微米, 因此很难获得来自样品的深层信息, 在做计算时也只能用暴露在表面的截面来代表所占区域的多少, 这种方法来评价样品较为片面, 因为看到的部分可能只是“冰山一角”。另外, 在研究对象里面不同组分的空间分布和空间相对位置关系着研究对象的重要行为。三维重构(3D)允许从各个角度来观察样品。尤其当样品里有一些网络结构, 不同的相交织在一起, 利用 FIB 三维成像可以将它们的内部网络结构清晰地表征出来, 可以重构样品里的小缺陷( $<100\text{ nm}$ )的三维形状和尺寸<sup>[28]</sup>。3D 表征技术在材料和生物等领域已经成为新的研究方法, 并且在科学研究中发挥了重要作用<sup>[29]</sup>, 同时在工业领域如半导体和自然资源领域里也实现了应用。在早期的三维重构中很多功能受限于计算机的计算能力<sup>[30]</sup>, 目前强大的数据处理能力可以从收集的数据中得到更多结果。得益于扫描电镜的分辨能力, 目前已经可以重构多种结构信息, 如利用二次电子像重构出形貌信息, 利用背散射电子像重构出成分信息, 利用二次离子详细重构出晶体取向信息。取样的范围比较宽松, 可以从几个微米到  $100\text{ }\mu\text{m}$  以上。与 TEM 的几百纳米的重构尺度相比, 取样范围大, 提供的结果更具统计意义。

双束系统中的三维分析可以分为 3 个方面: 三维形貌分析、三维成分分析、三维晶体取向分析。实现过程也由软件自动控制完成。

#### 4.3.1 三维形貌分析

利用 FIB 的加工功能, 可以加工很多个序列的截面图片, 每加工一个截面出来, 用 SEM 成像(二次电子或被散射电子), 得到系列的 SEM 图像。然后利用离线的数据处理软件(如 Amira, Avizo)重构样品的三维形貌结构。FIB 的切片加工过程和 SEM 的成像都可以由软件来自自动控制完成, 减少人工控制的偏差。工作过程主要涉及两个方面的定位, 一个是对切割位置的定位, 保证每次切割的位置都在精确的指定区域, 即保证 Z 方向间距的均匀一致, 这个可以通过提前在样品上制作好标记, 每次切割前指定先扫描这个标记进行定位。还有一个是对拍照位置的定位, 可以用类似的方法制作标记, 利用标记点来精确确定拍照位置。图 13 给出了一个锌氧化物物三维视图。在 3D 的视图中不同的成分以不同的颜色表示, 可以看到其空间分布, 并且可以精确地计算出各部

分所占体积。三维成像除了在材料科学中的应用外, 早在 2005 年就已经有生物领域的应用, 目前在生物领域主要集中在细胞生物学和神经科学<sup>[31]</sup>。在能源地质领域三维成像已经获得实用价值, 可以利用三维重构对页岩、泥岩等样品分析, 研究孔道的分布, 为评价开采提供重要的数据信息。利用 FIB 切割的优势在于 Z 方向的控制精度更高, Z 方向分辨率可达  $5\text{ nm}$ , 与场发射扫描电镜在 X, Y 方向获得的分辨率接近, 重构的结果均匀性更好<sup>[32]</sup>。这一分辨率可以满足纳米尺度的研究要求。与利用钻石刀切片相比, 在 Z 方向的分辨率更具优势。随着超低温冷冻电镜技术的成熟, 这一技术也可以应用到双束, 在低温冷冻状态下可以直接加工样品, 直接成像<sup>[33]</sup>。

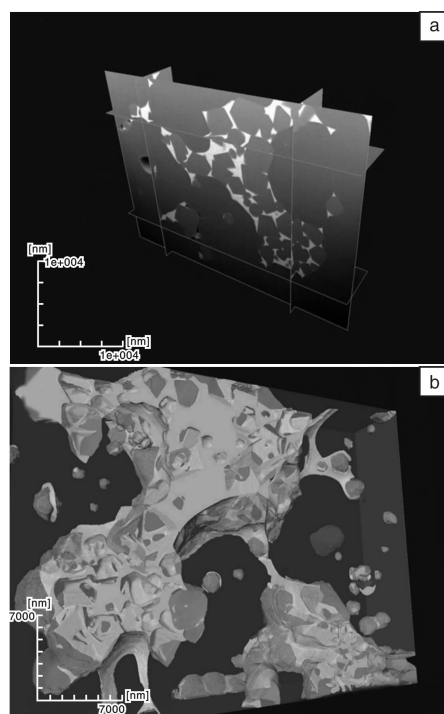


图 13 锌氧化物里的夹杂物

Fig. 13 Inclusions in Zr oxides

#### 4.3.2 三维成分分析

利用 FIB 连续切片, 对每个加工截面收集 EDS 的 Mapping 图像, 然后利用离线的三维重构软件, 重构出样品的三维成分分布, 这样可以得到元素的空间分布情况。图 14 给出了一类超导材料的三维 EDS 成分分布, 它直观地给出了铜和铌的空间分布。除了在材料科学中的应用外, 早在 2009 年, 三维能谱分析已经有了在生物学应用的实例<sup>[34]</sup>。

#### 4.3.3 三维晶体取向分析

利用 FIB 连续切片, 对每个加工截面收集 EBSD 的结果, 然后利用离线的三维重构软件, 重构出样品的三维晶体取向信息。图 15 给出了在铜网上取样获得的三

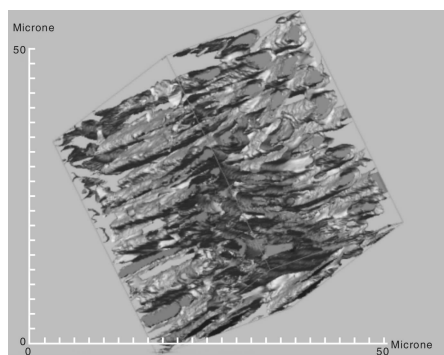
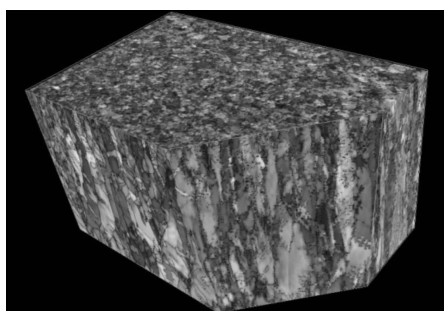


图 14 超导材料的三维 EDS 分析

Fig. 14 3D EDS analysis of superconductor

图 15 TEM 铜网上三维 EBSD 分析结构 (体积  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ )Fig. 15 3D EBSD of Copper TEM grid (Volume is  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ )

维晶体信息。随着 EBSD 在材料地质等领域的发展, 三维 EBSD 也将发挥更重要的作用, FIB 切成的截面可以直接用做 EBSD 分析, 简化了 EBSD 样品制备的流程, 可以从三维空间去分析材料的结构对性能的影响。通常在做 EBSD 分析时, 可以同时获得样品的 EDX 信息, 在做三维 EBSD 时, 也可以完成类似的工作, 同时获得样品的成分和晶体取向的空间分布信息。

#### 4.4 线路编辑

在集成电路设计中, 需要对成型的集成电路的设计更改进行验证、优化和调试。当发现问题后, 需要将这些缺陷部位进行修复。目前的集成电路制程不断缩小、

线路层数也在不断增加。因为 FIB 可以实现精确地沉积和刻蚀, FIB 常被用来切断或者连接线路以及为电气测试制作探针点。利用 FIB 线路编辑可以降低研发成本, 加速研发进程, 因为其省去了原形制备和掩模变更的时间和费用。

常用的线路编辑通常是从发现集成电路里面的缺陷或者修改电路的设计开始, 首先确定需要修改的线路位置。例如可以利用超声波扫描显微镜发现缺陷点的位置, 这一位置可以在 SEM 中精确定位。经过与设计线路图对照确定该区域的线路情况, 然后利用 FIB 将该区域挖开, 直至将里面的金属线暴露出来。根据需要可以将金属线与其他金属线用沉积的金属线连接起来(图 16a)。也可根据需要需要将需要测量的线用沉积的金属线与沉积的节点连接起来, 方便后续的电气测量(图 16b)。在图 17 中给出电路编辑的另外一种重要应用, 将金属

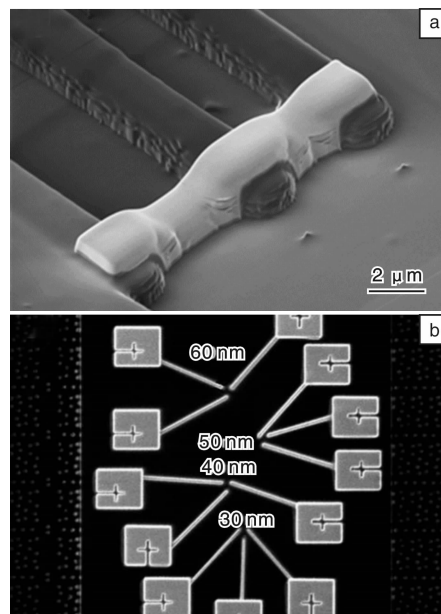


图 16 (a)通过沉积 Pt 金属引线建立导电连接, (b)沉积的用于电气测试探测节点

Fig. 16 (a) deposition of Pt line for Ohm connections and (b) deposited probe pad for electrical characterization

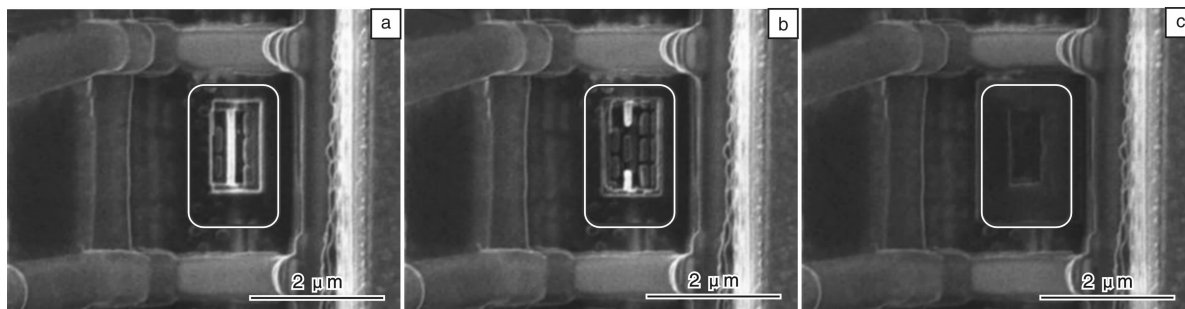


图 17 (a)在指定区刻蚀将 Cu 线暴露, (b)将暴露出的 Cu 切断, (c)沉积 Si 氧化物实现电气绝缘

Fig. 17 (a) etching selected zone to expose the Cu line, (b) cut the Cu line with FIB, and (c) deposition of Si oxides for electrical insulation

线路暴露出来后,用离子束切断,然后在断口处沉积氧化物,实现绝缘。

在线路编辑中 GIS 的作用至关重要,通常利用 Pt, W 沉积来实现导电连接,沉积  $\text{SiO}_x$  作为电气绝缘层,  $\text{XeF}_2$  可用作增强  $\text{SiO}_2$  的刻蚀, I 可用作增强 Al 线的刻蚀,  $\text{H}_2\text{O}$  可用作增强 Cu 的刻蚀。

## 5 结 语

讨论了 FIB 的基本概念和用途,重点阐述了最新的双束实用新技术及特点,如纳米原形制备、透射样品制备的技术、三维重构技术等。随着在电子束技术、离子束技术、气体化学新技术、自动控制软件等技术的发展,为双束微纳在微纳尺度的研究开辟了广阔的应用空间。目前,双束系统在中国正在迅速发展,在科学研究和工业生产和开发中发挥了极为重要的作用。越来越多的电镜工作者利用双束系统获得了许多创新成果,并将双束系统应用到一些全新的领域,如利用双束系统制作光学器件<sup>[7-8]</sup>,制作自组装 3D 纳米机构<sup>[9, 12-13]</sup>,进行微纳加工<sup>[10-11]</sup>,制作透射电镜用的原位力学性能试样<sup>[19-22]</sup>等。双束系统为用户提供了新的工具,而用户的需要也为双束技术的发展提供了新的发展方向。

## 参考文献 References

- [1] Reyntjens S, Puers R. A Review of Focused Ion Beam Applications in Microsystem Technology [J]. *J Micromech & Microeng*, 2001, 11 (4): 287-300.
- [2] Volkert C A, Minor A M. Focused Ion Beam: Microscopy and Micromachining [J]. *MRS Bulletin*, 2007 (32): 389-391.
- [3] Levi-Setti R. Proton Scanning Microscopy: Feasibility and Promise [J]. *Scanning Electron Microscopy*, 1974, 6 (12): 125-126.
- [4] Escovitz W H, Fox T R, Levi-Setti R. Scanning Transmission Ion Microscope with a Field Ion Source (Ion Optics/Field Ionization/Microradiography) [J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1975, 72 (5): 1 826-1 828.
- [5] Orloff J, Swanson L. Study of a Field-Ionization Source for Microprobe Applications [J]. *J Vac Sci Tech*, 1975, 12 (6): 1 209.
- [6] Seliger R, Ward J W, Wang V, et al. A High-Intensity Scanning Ion Probe with Submicrometer Spot Size [J]. *Appl Phys Lett*, 1979, 34(5): 310-311.
- [7] Xu Z W, Fang F Z, Zhang S J, et al. Fabrication of Micro DOE Using Micro Tools Shaped with Focused Ion Beam [J]. *Optics Express*, 2010, 18(8): 8 025-8 028.
- [8] Fang F Z, Xu Z W, Hu X T, et al. Nano-Photomask Fabrication Using Focused Ion Beam Direct Writing [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2010, (59): 543-546.
- [9] Xia L, Wu W, Xu J, et al. 3D Nanohelix Fabrication and 3D Nanometer Assembly by Focused Ion Beam Stress-Introducing Technique [C]//19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2006). Istanbul: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2006: 118-121.
- [10] Xu Z W, Fang F Z, Fu Y Q, et al. Fabrication of Micro/Nano-Structures Using Focused Ion Beam Implantation and  $\text{XeF}_2$  Gas-Assisted Etching [J]. *J Micromechanics and Microengineering*, 2009(19): 54 003-54 004.
- [11] Li G, Peng K W, Yang Y L, et al. The Nanofabrication of Polydimethylsiloxane Using a Focused Ion Beam [J]. *Nanotechnology*, 2009(20): 145 301-145 302.
- [12] Liu H, Li T, Wang Q J, et al. Extraordinary Optical Transmission Induced by Excitation of a Magnetic Plasmon Propagation Mode in a Diatomic Chain of Slit-Hole Resonators [J]. *Phys Rev B*, 2009(79): 024 304-024 305.
- [13] Luo Q, Cui A J, Zhang, Lu Y G, et al. Transport Comparison of Multiwall Carbon Nanotubes by Contacting Outer Shell and All Shells [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(11): 7 477-7 480.
- [14] Randolph S J, Botman A, Toth M. Rapid Localized Deposition of High Purity Platinum by Spontaneous Reaction of  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  With  $\text{XeF}_2$  in a Scanning Electron Microscope [C]. Spain: 4th FEBIP Workshop, 2012.
- [15] Botman A, Mulders J J L, Weemaes R, et al. Purification of Platinum and Gold Structures after Electron-Beam-Induced Deposition [J]. *Nanotechnology*, 2006(17): 3 779-3 780.
- [16] Mackus A J M, Mulders J J L, Van De Sanden M C M, et al. Local Deposition of High-Purity Pt Nanostructures by Combining Electron Beam Induced Deposition and Atomic Layer Deposition [J]. *J Appl Phys*, 2010(107): 116 102-03.
- [17] Adriaan J M Mackus, Kessels W M M, Mulders J J L. Selective In-Situ Atomic Layer Deposition on Structures Created with EBID [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2011, (5): 1-4.
- [18] Lavrijsen R, Cordoba R, Schoenaker F J, et al. Fe: O: C Grown by Focused-Electron-Beam-Induced Deposition: Magnetic and Electric Properties [J]. *Nanotechnology*, 2011 (22): 025 302-06.
- [19] Shan Z W, Li J, Cheng Y Q, et al. Plastic Flow and Failure Resistance of Metallic Glass: Insight from In Situ Compression of Nanopillars [J]. *Phys Rev B*, 2008 (77): 155 419-155 422.
- [20] Shan Z W, Mishra R K, Syed Asif S A, et al. Mechanical Annealing and Source-Limited Deformation in Submicrometre-Diameter Ni Crystals [J]. *Nature Materials*, 2007 (7): 115-119.
- [21] Wu X, Sun L. Advanced Methodologies for Atomic-Scale Nanofabrication and Dynamic Characterization [R]//The 20th

- International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA 2013)*. Suzhou: Southeast University, 2013.
- [22] Xu H, Xia Y, Yin K, *et al.* The Chemically Driven Phase Transformation in a Memristive Abacus Capable of Calculating Decimal Fractions[J]. *Scientific Reports*, 2013(3): 1 230.
- [23] Du S, Burgess T, Loi S T, *et al.* Full Tip Imaging in Atom Probe Tomography [J]. *Ultramicroscopy*, 2013 (124): 96 – 101.
- [24] Koelling, Vandervorst W. Failure Mechanisms of Silicon-Based Atom-Probe Tips [J]. *Ultramicroscopy*, 2009 (109): 486 – 491.
- [25] Menand A, Cadel E, Pareige C, *et al.* Three-Dimensional Atomic Scale Microscopy with the Atom Probe[J]. *Ultramicroscopy*, 2009(78): 63 – 66.
- [26] Miller M K, Cerezo A, Hetherington M G, *et al.* *Atom Probe Field Ion Microscopy*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1996: 45 – 66.
- [27] Vurpillot F, Bostel A, Cadel E, *et al.* The Spatial Resolution of 3D Atom Probe in the Investigation of Single-Phase Materials [J]. *Ultramicroscopy*, 2000(84): 213 – 216.
- [28] Elfallagh F, Inkson B J. 3D Analysis of Crack Morphologies in Silicate Glass Using FIB Tomography[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(1): 47 – 52.
- [29] Li H, Li Y, Lei Z, *et al.* Transformation of Odor Selectivity from Projection Neurons to Single Mushroom Body Neurons Mapped with Dual-Color Calcium Imaging[J]. *PNAS*, 2013 (110): 29.
- [30] Giannuzzi L A, Stevie F A, Giannuzzi, *et al.* *Introduction to Focused Ion Beams; Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*[M]. New York: Springer, 2005: 21 – 28.
- [31] Graham Knott, Herschel Marchman, David Wall. Serial Section Scanning Electron Microscopy of Adult Brain Tissue Using Focused Ion Beam Milling [J]. *The Journal of Neuroscience*, 2008, 28(12): 2 959 – 2 964.
- [32] Ben Lich. The Future SEM Sees 3 Dimensions with “Thru-sight”: Bringing Deconvolution Techniques to the Electron Microscope[R]//Scandem 2013, *Annual Meeting of Nordic Microscopy Society*. Copenhagen: FEI Company, 2013.
- [33] Wang K, Strunk K, Zhao G, *et al.* 3D Structure Determination of Native Mammalian Cells Using Cryo-FIB and Cryo-Electron Tomography[J]. *Journal of Structural Biology*, 2012 (180): 318 – 326.
- [34] Scott K, Ritchie N W M. Analysis of 3D Elemental Mapping Artifacts in Biological Specimens Using Monte Carlo Simulation [J]. *Journal of Microscopy*, 2009(233 – 2): 331 – 339.

## 德国研发出生物催化剂实现高效氢气保存方法

氢不容易存储和运输，这是其作为燃料使用的主要障碍。而德国生物学家发现一种酶，可以用作高效的催化剂将氢气和二氧化碳转换为甲酸，从而找到了一个安全高效的氢气保存方法。相关研究发表在近日的《科学》杂志上。

氢气是一种对环境友好的未来替代能源。为了更加容易直接处理氢，人们一直在考虑替代方法，其中之一是使用二氧化碳作为中间存储材料。例如通过催化使氢气与二氧化碳反应生成甲酸，在需要时再通过氧化还原反应，从甲酸中释放出氢气。与气态氢相比，甲酸可以像常规燃料一样被存储和输送。它可以在需要的地方，如燃料电池的反应中才将氢直接释放出来。科学家估计，75 L 液态甲酸提供的氢气可以让燃料电池汽车行驶约 400 km。甲酸甚至可以直接用于电子设备，如移动电话的能源供应。

由于二氧化碳的热力学稳定性较高，到目前为止，使其氢化的过程不仅需要较高的温度、压力，还需要化学催化剂。而现在，德国法兰克福大学的生物学家凯·舒赫曼和沃尔克·穆勒在一种名为伍氏醋酸杆菌的细菌中发现了一种酶，可以作为一种高效的生物催化剂，让氢气和二氧化碳在温和条件下就可以快速反应。

穆勒说：“这种酶非常具有吸引力，因为它使得高效率的氢存储和释放成为可能。”他们把细菌作为一个整体来利用，设计了一个生物储氢系统，并申请了专利。由于细菌用于能源生产的一个决定性步骤需要钠，因此科学家们可以通过是否供应钠离子来控制反应。此外，通过替代路线设计，反应中产生的一氧化碳可以被回收，这避免了燃料电池被一氧化碳污染而损坏。

(来源：中国科技网)