

Elektronen tonen

Een mooi huwelijk zou je het samengaan van Philips Electron Optics en FEI Company in 1997 kunnen noemen. Hun specialisaties vullen elkaar naadloos aan: Philips Electron Optics produceert sinds 1949 elektronenmicroscopen en FEI Company levert sinds 1971 ionenbundelsystemen. Met de laatste kunnen producten op micrometer- en zelfs nanoschaal worden bewerkt en vervolgens met een scanning-elektronenmicroscop bekeken. Integratie van deze apparaten heeft de DualBeam opgeleverd, waarmee in één preparatuurruimte ultrafijne bewerkingen tot stand komen, die direct met hoge resolutie kunnen worden waargenomen.

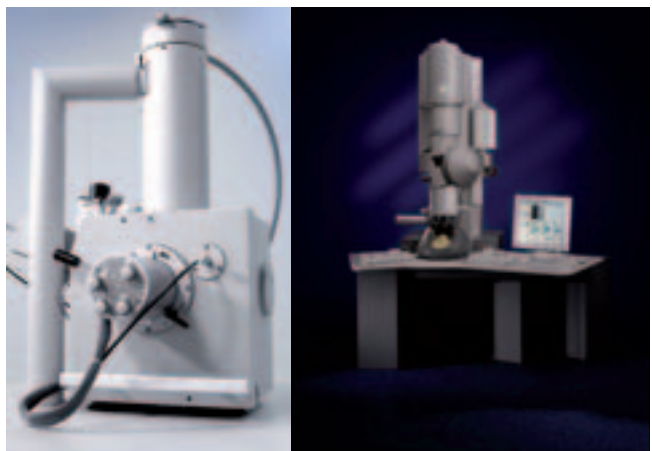
• Frans Zuurveen •

Vóór de fusie leverde Philips Electron Optics al producten aan FEI om klanten de mogelijkheid te bieden de resultaten van ionenbundelbewerkingen waar te nemen. Inmiddels zijn beide bedrijven opgegaan in het nieuwe FEI Company met wereldwijd 1700 medewerkers en productiefaciliteiten in Hillsboro (Oregon, VS), Brno (Tsjechië) en Eindhoven. Philips Electronics heeft nog slechts een gering minderheidsbelang. 'Eindhoven' neemt voor Europa de verkoop en applicatie van het precisietechnologisch zeer geavanceerde FEI-programma voor zijn rekening, en de productie van de meest complexe apparatuur vindt er plaats (zie Afbeelding 1); de rest van het programma wordt gefabriceerd in Brno (zie Afbeelding 2).

Waarom elektronen?

Afbeelding 3 toont schematisch de stralengang in een dia-projector en een transmissie-elektronenmicroscop (TEM), waardoor duidelijk wordt dat deze optisch vergelijkbaar zijn. In een dia-projector zet de condensorenslens het licht van de lichtbron om in een evenwijdige bundel, die de dia (= het object) treft. Het licht passeert vervolgens het object en wordt door de objectieflens gefocuseerd op het scherm, waar een vergroot beeld ontstaat. In een TEM vervangt een

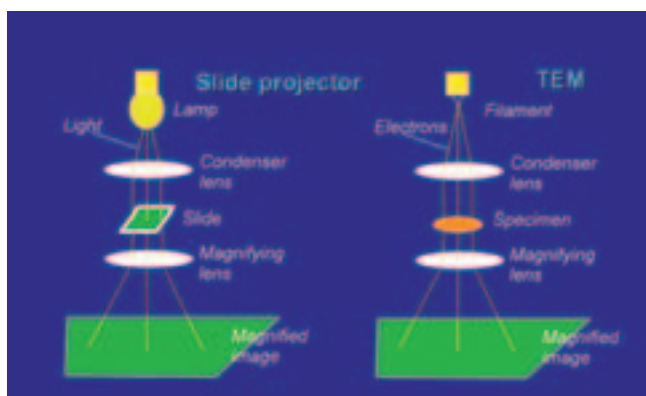
elektronenbron (een gloeidraad van wolfram of een veld-emissiebron) de lichtbron, vervangen elektromagnetische lenzen de glazen lenzen, en is er een fluorescentiescherm, dat elektronen omzet in zichtbaar licht. Het hele traject van bron tot scherm wordt doorlopen in vacuüm met een vrije



Afbeelding 1. Transmissie-elektronenmicroscop Tecnai F20.(links)
Afbeelding 2. Preparaatkamer en kolom van scanning-elektronenmicroscop Inspect S.(rechts)

het bewerken

met ionen

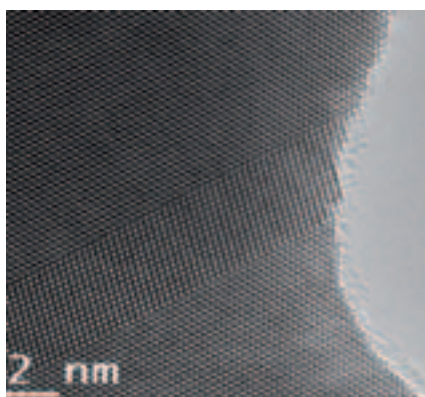


Afbeelding 3. De stralengangen in een diaprojector en een transmissie-elektronenmicroscop zijn in principe vergelijkbaar.

weglengthe voor elektronen die veel groter is dan de optische weg. Het preparaat dient uiterst dun te zijn, omdat anders de elektronen er niet doorheen kunnen en er zo informatie verloren zou kunnen gaan.

Zoals bekend, is de resolutie (het scheidend vermogen) van een microscoop evenredig met de golflengte van de toegepaste straling. Elektronen met een energie van 120 keV, bijvoorbeeld, zijn equivalent met elektromagnetische straling met een golflengte van ongeveer $3,4 \times 10^{-3}$ nm. Helaas is de theoretische winst in resolutie van een factor 100.000 bij toepassing van elektronen vergeleken met zichtbaar licht in de praktijk niet realiseerbaar. Want de resolutie is niet alleen evenredig met de golflengte maar ook omgekeerd evenredig met de openingshoek van het objectief.

Bij elektronenmicroscopen moet noodgedwongen die openingshoek veel kleiner worden gekozen dan bij lichtmicroscopen. De voornaamste reden daarvoor is beperking van de sferische aberratie. Bij lichtmicroscopen kan die worden gecorrigeerd door het combineren van lensdelen met positieve en negatieve sferische aberratie, maar bij elektromagnetische lenzen is de sferische aberratie altijd positief. Een voordeel van de geringe openingshoek in elektronenmicroscopen is de grote scherptediepte. En recentelijk is FEI erin geslaagd de sferische aberratie met correctiespoelen te verminderen. Daardoor is in een standaard-TEM een resolutie van 0,07 nm gehaald, zie Afbeelding 4. Zie ook het artikel over het TEAM-project in het vorige nummer van Mikroniek, dat het bereiken van een resolutie van 0,05 nm beschrijft.



Afbeelding 4. TEM-opname van de kristalstructuur van goud, die een resolutie van 0,07 nm aantoont.

Meer dan afbeelden

Afbeelding 5 laat een doorsnede van een TEM zien, een voorbeeld van hoogwaardige precisietechnologie. De poolschoenen van de elektromagnetische lenzen moeten bijvoorbeeld aan toleranties van minder dan één micrometer voldoen.

Behalve dat elektronenmicroscopen beelden produceren, leveren ze ook informatie over kristalstructuren en chemische samenstellingen. Om dat te verklaren gaan we allereerst in op de wisselwerking van elektronen met de moleculaire structuur van het preparaat, zie Afbeelding 6:

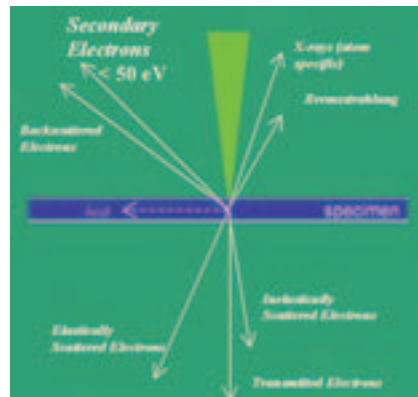
- Sommige elektronen worden geabsorbeerd, waarbij het aantal doorgelaten elektronen afhangt van de dikte en de samenstelling van het preparaat. Dit effect levert het amplitudecontrast in het beeld: BF (Bright Field).
- Andere elektronen worden, afhankelijk van de samenstelling van het preparaat, verstrooid over een kleine hoek. Dit geeft het eerste-orde-contrast in het beeld: DF (Dark Field).
- Elektronen die over een grotere hoek worden verstrooid, zijn verantwoordelijk voor het tweede-orde-contrast: HAADF (High-Angle Angular Dark Field).
- In kristallijne preparaten worden de elektronen in discrete richtingen verstrooid. De bijbehorende hoeken zijn afhankelijk van de kristalstructuur. Dit effect geeft buigingscontrast in het preparaat.
- Enkele van de botsende elektronen worden gereflecteerd door de atoomkernen in het preparaat, de teruggekaatste elektronen ('backscattered electrons').



Afbeelding 5. Schematische doorsnede van de kolom van een transmissie-elektronen-microscop.

- Door de botsende elektronen kan het preparaat ook zelf elektronen uitzenden: secundaire elektronen met een energie kleiner dan 50 eV. De benodigde detector heet SED (Secondary Electrons Detector).
- Door de botsende elektronen kan het preparaat röntgenstraling uitzenden. Het spectrum daarvan is samengesteld uit een continu deel, Bremsstrahlung of remstraling geheten, en daarop gesuperponeerde pieken, waarvan de golflengte karakteristiek is voor het element dat door de elektronen wordt getroffen. Door van die pieken de energie te meten is lokaal in het preparaat de elementaire samenstelling te bepalen. Dat meten gebeurt met een EDX-detector (Energy-Dispersive X-rays).
- De botsende elektronen kunnen de uitzending van licht oftewel fotonen teweegbrengen: kathodeluminescentie (CL).
- Het energieverlies van de elektronen door wisselwerking in het preparaat kan kwantitatief worden gedetecteerd met een EELS-detector (Electron Energy Loss Spectrometer).

In een standaard-TEM dragen de eerste twee verschijnselen bij aan de contrastvorming in een beeld van niet-kristallijne, meestal biologische, preparaten. Bij kristallijne, doorgaans niet-biologische, preparaten zijn eerste- en tweede-orde-fase-contrast en het buigingscontrast bepalend voor de beeldvorming.

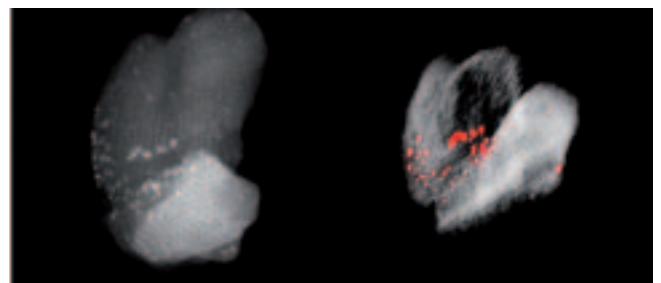


Afbeelding 6. Wisselwerking van elektronen met de moleculaire structuur in het preparaat.

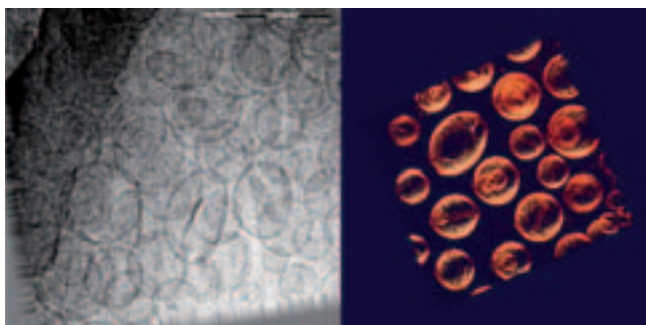
In een STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) is niet alleen normale beeldvorming mogelijk maar kan ook een uiterst spitse elektronenbundel het preparaat heel lokaal aftasten. Met een EDX-, EELS- of CL-detector kunnen dan lokale analyses worden gemaakt of is het zelfs mogelijk beelden te genereren waarin specifieke elementen zichtbaar zijn. Met een lokaal opgenomen EELS-zuurstofspectrum kan bijvoorbeeld onderscheid worden gemaakt tussen FeO en Fe₂O₃ in hematiet (ijzeroxide).

Computer maakt meer mogelijk

Een recente techniek is het produceren van driedimensionale beelden met behulp van computertomografie. Daarbij zorgt een speciale preparaathouder voor het kantelen ('tilt') van het preparaat. Een serie van, bijvoorbeeld, 140 beelden met oplopende kantelhoek wordt gedigitaliseerd en vervolgens bewerkt tot een ruimtelijk beeld, dat op een monitor onder verschillende hoeken kan worden waargenomen. Afbeelding 7 laat een aantal HAADF-STEM-tomografiebeelden van nano-katalysatordeeltjes onder diverse hoeken zien.



Afbeelding 7. HAADF-STEM-tomografiebeelden van kantelende nano-katalysatordeeltjes (HAADF = High-Angle Angular Dark Field). (Bron: M. Weyland, P.A. Midgley, R.E. Dunin-Borkowski, Un. of Cambridge)



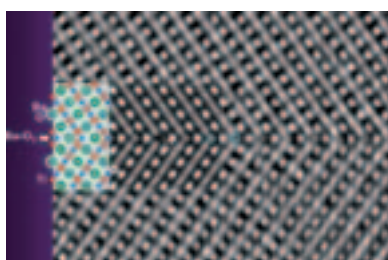
Afbeelding 8. Links cryo-opname bij 15 K van TDD-liposomen (Targeted Drug Delivery). Rechts een uit honderd beelden met oplopende kantelhoek gereconstrueerd 3D-beeld. (Opnames: P. Frederik, Un. Maastricht; preparaat: Alza, Menlo Park, CA)

Al lang heeft FEI, en eerder Philips, gekoelde TEM-preparaathouders in het programma. Daarvoor wordt vloeibare stikstof gebruikt. Tegenwoordig kan zo'n cryo-preparaathouder ook met vloeibaar helium tot een temperatuur van 15 K worden gekoeld. Afbeelding 8 laat een 15K-cryo-opname zien van TDD-liposomen met een uit honderd beelden – met per graad oplopende kantelhoek – gereconstrueerd 3D-beeld. TDD (Targeted Drug Delivery) is bedoeld om medicijnen lokaal gedoseerd in het lichaam af te leveren, waarbij vetdeeltjes (liposomen) fungeren als transportmiddel. Dankzij het plotselinge afkoelen met een snelheid van circa 10.000 K/s zijn de deeltjes bestand tegen vacuüm en het elektronenbombardement van 14.000 e/nm².

Computerbewerking maakt het ook mogelijk de atomaire structuur in een kristalrooster beter weer te geven. Afbeelding 9 laat de structuur van kristallijn BaO₃ zien. Het beeld is ontstaan door de computerbewerking van een reeks gedigitaliseerde beelden die zijn gemaakt door het scherpstelgebied in stappen van enkele nm's te doorlopen ('through-focus series'). De eerste computerbewerking levert beelden waarin de plaats van de afzonderlijke atomen zichtbaar is. Het resultaat van een volgende bewerking is een soort synthetisch beeld waarin de afzonderlijke Ba- en O-atomen zijn te onderscheiden. De atoomafstand bedraagt ongeveer 0,5 nm.

Groeien in vacuüm

Sinds kort kunnen in de TEM-preparaatruimte processen worden waargenomen door het preparaat in een soort cel te plaatsen. In die cel vindt het eigenlijke proces plaats, slechts door een uiterst dunne wand gescheiden van het hoogvacuüm. Heel bijzonder is dat met dit procédé in een voor de Deense



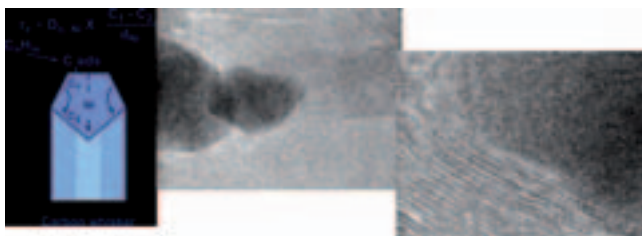
Afbeelding 9. Structuur van kristallijn BaO₃. Het linker beeld is een computerbewerking van een reeks beelden met veranderend scherpstelcriterium ('through-focus series').

katalysatorfabrikant Haldor-Topsøe speciaal gemodificeerde TEM het groeien van koolstof-nanobuizen kan worden waargenomen. Een nanobuis is een hexagonale structuur van grafiet, gevormd uit regelmatige zeshoeken van koolstofatomen. Een dergelijke nanobuis ziet er op atomaire schaal uit als een cilinder van 'kippengaas'.

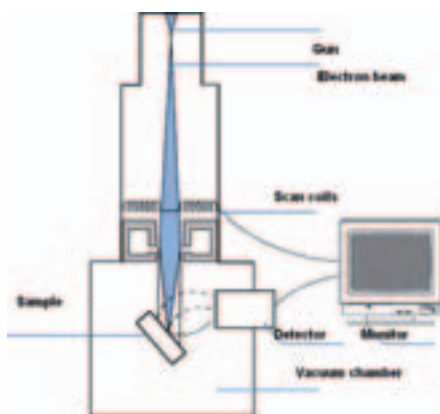
Afbeelding 10 toont een doorsnede van een nanobuis met een aantal opvolgende beelden van het groeiproces. Dat begint met een kern van nikkelspinel als katalysator en wordt gevoed door een mengsel van CH₄ en H₂, dat heel gedoseerd in de cel wordt toegelaten. Daarbij is het nodig de temperatuur in de cel te verhogen tot 720 °C. De druk van het gas in de cel bedraagt 5 mbar. Het onderzoek is bedoeld om na te gaan hoe de procesparameters de groeisnelheid en geometrie van de nanobuis beïnvloeden. Aangezien koolstofstructuren toepassing vinden als katalysator, is dit onderzoek voor Haldor-Topsøe van fundamenteel belang.

Scanning-elektronenmicroscopie

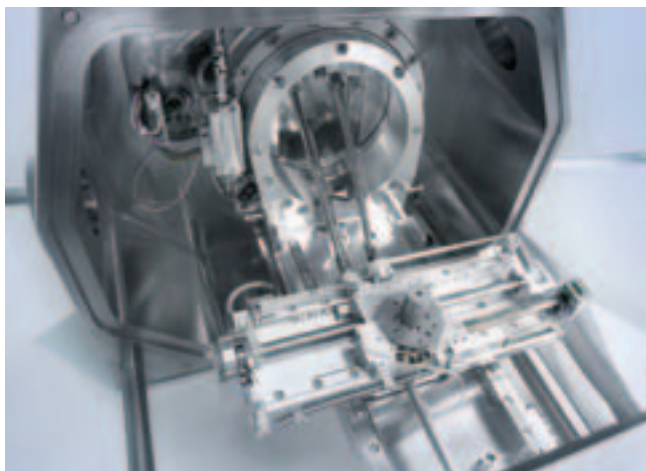
Hiervoor is al even het aftasten van het preparaat in een STEM aan de orde geweest. Dat aftasten, 'scanning', is het basisprincipe in een scanning-elektronenmicroscop (SEM), zie Afbeelding 11. Een SEM bestaat – net als een TEM – uit een kolom met op elkaar gestapelde elektromagnetische len-



Afbeelding 10. Links een schematische tekening van een nanobuis met Ni-spinel als katalysator, in het midden een doorsnede van een nanobuis, rechts een beeld van het groeiproces. (Opnames: P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, Haldor Topsøe)



Afbeelding 11. Schematische tekening van een scanning-elektronen-microscop (SEM).



Afbeelding 12. De preparaatkamer van een SEM met een 'stage' voor het transleren, roteren en kantelen van het preparaat.

zen. Een SEM-kolom is echter aanzienlijk korter omdat er alleen maar lenzen nodig zijn om de elektronenbundel te focuseren in een fijne brandvlek op het preparaat. Anderzijds is de preparaatkamer veel groter, omdat de SEM-techniek nagenoeg geen beperkingen oplegt aan de grootte van het preparaat, zie Afbeelding 12. TEM-preparaten daarentegen zijn soms niet meer dan een fractie van een μm dik.

Het elektronenkanon levert samen met de condensorenlenzen een elektronenbundel die resulteert in een fijne brandvlek (spot) met een diameter kleiner dan 1 nm op het preparaat. De bundel tast het preparaat af volgens een rechthoekig raster. Zoals gezegd, genereert de elektronenbundel andere deeltjes en straling, die kunnen worden gedetecteerd, zie Afbeelding 6. Het meest toegepast is de SED, die secundaire elektronen opvangt. Het versterkte signaal van de detector moduleert het

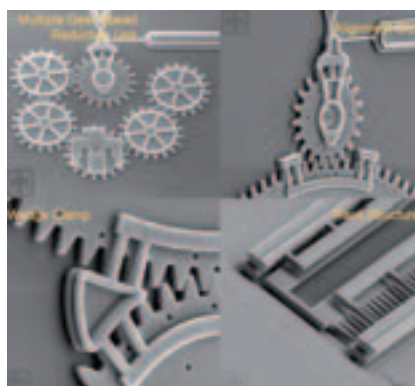
helderheidssignaal in een monitor, gesynchroniseerd met de beweging van de elektronenbundel in de kolom. Dankzij de zeer kleine openingshoek van de aftastende elektronenbundel is de scherptediepte in een SEM veel groter dan die van een lichtmicroscop. Afbeelding 13 laat daar enkele voorbeelden van zien. Dat een SEM ook met vergrotingen kan werken die vergelijkbaar zijn met die in een lichtmicroscop, betekent dat een SEM een concurrent voor een lichtmicroscop kan zijn, al gaat dat in het algemeen niet op voor de prijs.

Dat laatste geldt echter niet voor de Phenom, waarin FEI recentelijk beide principes heeft geïntegreerd, zie Afbeelding 14. Dat is interessant nieuws voor microscopisten, die met de Phenom kunnen beschikken over een zeer eenvoudig te bedienen instrument, dat de goede eigenschappen van een SEM met die van een lichtmicroscop combineert. Een object kan daarin bij lage vergroting met licht worden geïnspecteerd, waarna de gebruiker met de SEM interessante details kan vergroten. Het apparaat kan de kloof tussen licht- en elektronenmicroscopie overbruggen en wordt voor een prijs onder de 60.000 euro aangeboden.

Vochtige preparaten

Iedere vacuümspecialist is ervan doordrongen dat vacuüm en vocht vijanden zijn. Heel vaak bestaat echter de wens vochtige preparaten te onderzoeken, maar die bederven de vacuümcondities in de SEM. In de ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) is dat probleem opgelost door met een zogeheten pompdiafragma de ruimten van de SEM-kolom en die van de preparaatkamer te scheiden. De elektronenoptiek is zo ontworpen dat het midden van de diafragma-opening – ter grootte van 100 μm of minder – samenvalt met het kantelpunt van de scannende elektronenbundel.

Het probleem dat de gangbare SE-detectors niet bestand



Afbeelding 13. Beelden die de grote scherptediepte van een SEM illustreren.



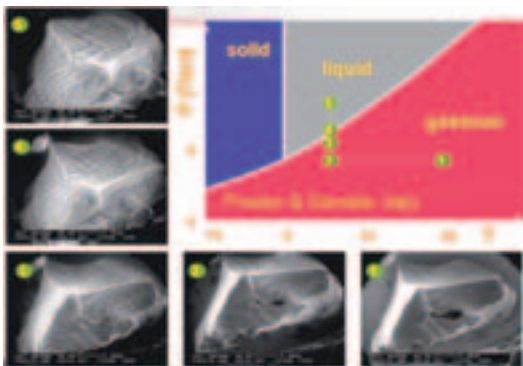
Afbeelding 14. De gebruiksvriendelijke FEI Phenom combineert een SEM met een lichtmicroscop.

zijn tegen slechte vacuümcondities, is opgelost door de ontwikkeling van de GSED (Gaseous Secondary Electron Detector), die gebruik maakt van cascadeversterking en daardoor ruw vacuüm kan weerstaan.

Afbeelding 15 laat een reeks opnamen zien van een stukje vochtig weefsel dat in een ESEM een zodanig druk-temperatuurtraject doorloopt dat het water van de gasfase overgaat in de vloeistoffase. De veranderingen in het preparaat door evolverende vochtcondities zijn uitstekend waarneembaar.

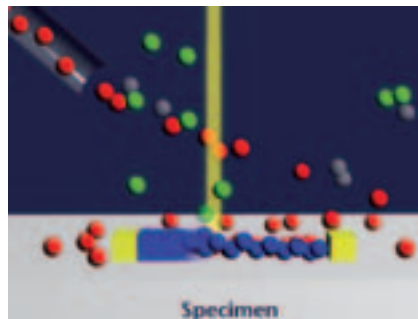
SEM-nanotechnologie

In een SEM kan nanotechnologie worden bedreven met de EBID-techniek, Electron Beam Induced Deposition. Die techniek berust op de eigenschap van snelle elektronen dat deze moleculen uiteen kunnen laten vallen. Zo kunnen wol-

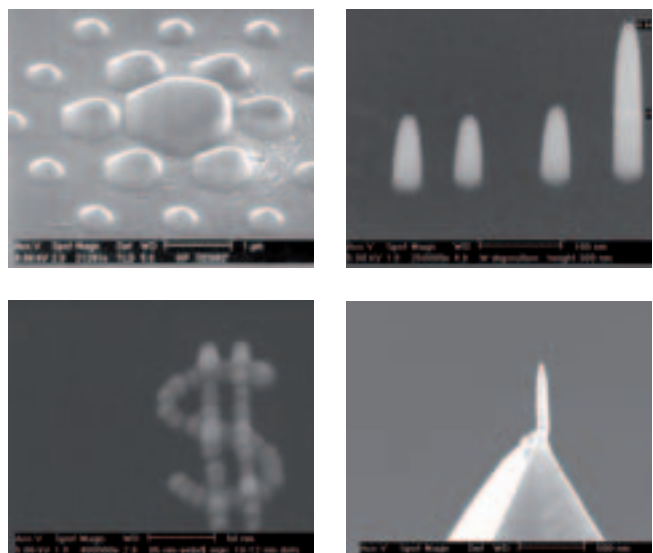


Afbeelding 15. Een reeks opnamen van weefsel waarvan het vocht in een ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) een druk-temperatuurtraject heeft doorlopen van gas naar vloeistof; zie het fase-diagram van H₂O rechtsboven. (Opnames: Proctor & Gamble, Italië)

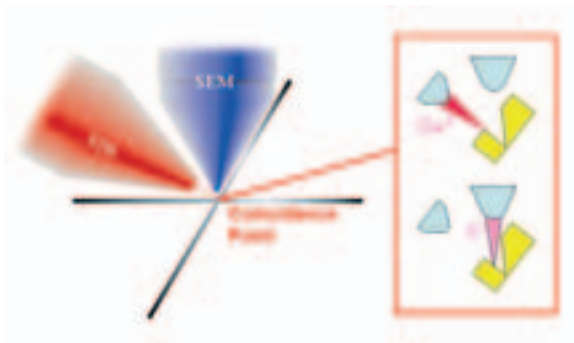
framcarbonyl-moleculen W(CO)₆ uiteenvallen in W-, C-, en O-atomen. Door het toelaten van gasvormig W(CO)₆ in de preparaatkamer kunnen wolframatomen worden gedeponeerd op die plaatsen van het preparaat die door de elektronenbundel worden getroffen. Op ongeveer dezelfde manier kan er ook koper, goud en platina worden gedeponeerd. Afbeelding 16 toont het principe van EBID. Afbeelding 17 laat zien hoe met het EBID-procédé het FEI-logo en een dollarteken (85 bij 100 nm) in platina op een substraat zijn 'geschreven'. Het derde beeld toont 'paaltjes' van wolfram met een hoogte van 100 tot 200 nm en een diameter van circa 25 nm. Het laatste beeld is dat van een minuscuul



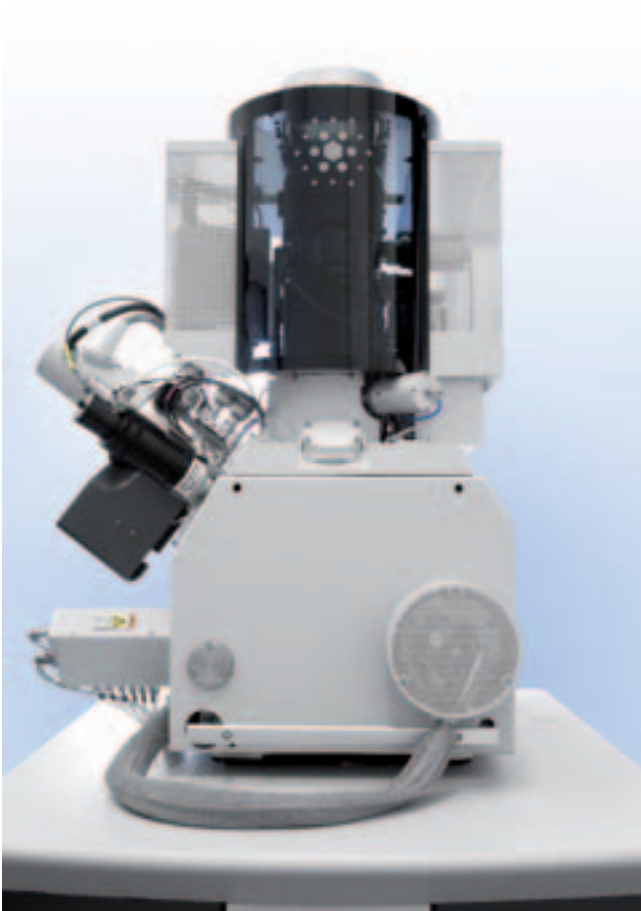
Afbeelding 16. Principe van Electron Beam Induced Deposition (EBID).



Afbeelding 17. Enkele voorbeelden van nanotechnologie met EBID. Linksboven het FEI-logo in Pt-dotjes. Linksonder idem het dollarteken van 85 bij 100 nm. Rechtsboven 'paaltjes' van wolfram tot 200 nm hoog. Rechtsonder een naaldje van kobalt op de tip van een AFM (Atomic Force Microscope).



Afbeelding 18. In een DualBeam zijn de ionenbundel en de elektronenbundel gefocuseerd op hetzelfde punt. Rechts: het met een elektronenbundel observeren van de opening die door een ionenbundel is gemaakt.



Afbeelding 19. De DualBeam Helios 600. Boven de elektronenkolom, links in het midden de ionenkolom, onder de preparaatkamer.

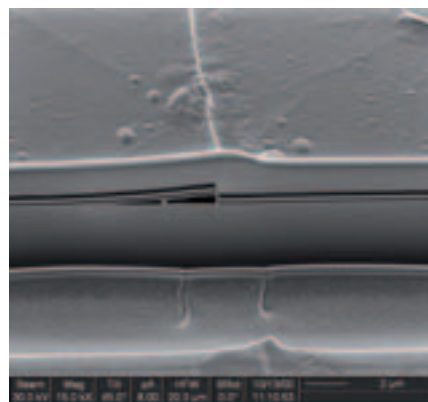
naaldje van kobalt op de siliciumtip van een AFM (Atomic Force Microscope), bedoeld als aanzet voor nieuwe afbeeldingstechnieken op nanoschaal.

Ionen en elektronen werken samen

DualBeam-werkstations van FEI Company combineren een ionenbundelkolom en een SEM-kolom. In tegenstelling tot de SEM-kolom met elektromagnetische lenzen heeft een ionenbundelkolom elektrostatische lenzen, omdat de zwaardere ionen zich met elektromagnetische lenzen minder makkelijk laten focuseren.

Een FIB (Focused Ion Beam) in een DualBeam-werkstation bestaat uit Ga^+ -ionen, die door een dun laagje vloeibaar gallium op een tip van wolfram door middel van veldemissie worden geëmitteerd. Ga^+ -ionen hebben een 128.000x grotere massa dan elektronen, hun snelheid is echter 360x kleiner. De grotere massa maakt het mogelijk deeltjes los te slaan uit het preparaatoppervlak en dit zo met submicron-precisie te bewerken. Afbeelding 18 laat zien hoe de ionenbundel en de elektronenbundel op hetzelfde punt van het preparaat samenkomen. De SEM-kolom staat verticaal, de FIB-kolom onder een hoek, zie Afbeelding 19. De inzet rechts in Afbeelding 18 laat zien hoe een door de FIB-bewerking ontstaan gat met een aftastende SEM-bundel wordt bekeken.

DualBeam-werkstations worden vooral toegepast in de IC-fabricage. De FIB kan materiaal wegnemen om afwijkingen in een chip zichtbaar te maken. Ook kunnen er met Ion



Afbeelding 20. Het zoeken naar de oorzaak van een scheur (midtenboven) in het meerlaagse materiaal van een motorhelm. De lagenstructuur van het materiaal is met een ionenbundel zichtbaar gemaakt (onder). Het preparaat is over 45° gekanteld.



Afbeelding 21. Het maken van een TEM-preparaat met een DualBeam. Na observatie met de SEM wordt van een interessant gedeelte een lamel ter dikte van 100 nm met de ionenbundel uitgesneden.

Beam Induced Deposition (IBID) geleidende sporen of isolerende lagen worden aangebracht, kan met een EDX-detector de chemische samenstelling worden geanalyseerd of kan met de SEM het gebied worden waargenomen dat in behandeling is. FIB-werkstations vergemakkelijken het debuggen van IC-prototypen.

Afbeelding 20 laat zien dat DualBeam-werkstations ook goede diensten kunnen bewijzen bij materiaalontwikkeling. De oorzaak van een scheur in het meerlaagse materiaal van een motorhelm wordt opgespoord door het materiaal zo met de FIB te bewerken dat de lagenstructuur in een doorsnede te voorschijn komt. De SEM-opname toont vervolgens een lokaal fabricagedefect aan.

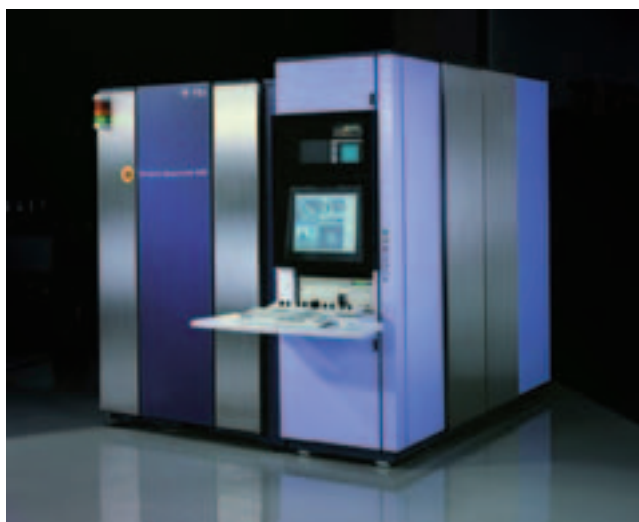
Een andere toepassing van een DualBeam-werkstation is het maken van TEM-preparaten. Die preparaten moeten, zoals gezegd, heel dun zijn. Afbeelding 21 laat zien hoe dat in zijn werk gaat. Allereerst wordt met de SEM het preparaat geobserveerd, waaruit blijkt welk gedeelte interessant genoeg is om met een TEM nader te bestuderen. De FIB bewerkt daarna het preparaat op die plaats zodanig dat er een lamel ter dikte van, bijvoorbeeld, 100 nm ontstaat. De FIB snijdt daarna de lamel los. Het moeilijke transport van dit uiterst fragiele preparaat naar de TEM vindt plaats door het met een elektrostatisch geladen glaspunt vanuit de DualBeam-preparaatkamer op te pakken en vervolgens op een – voor TEM-observatie gebruikelijk – goudgaasje te deponeren.

Tot slot

De geavanceerde apparatuur van FEI Company voor het op nanometerschaal observeren en eventueel bewerken van preparaten beslaat ruwweg een prijsgebied van 60 tot 2.500 kilo-euro. De ondergrens geldt voor een Phenom met een gebruiksvriendelijke combinatie van lichtmicroscopie en scanning-elektronenmicroscopie. De bovengrens geldt voor een TEM met lenscorrectie of voor een omvangrijk DualBeam-werkstation DA300 in gesloten kabinet, zie Afbeelding 22.

Auteursnoot

Frans Zuurveen is freelance tekstschrijver te Vlissingen. Dit artikel is mede gebaseerd op de voordracht van FEI-specialist Hans Mulders begin dit jaar tijdens de themadag Microscopie van het Mikrocentrum.



Afbeelding 22. Het DualBeam-werkstation DA300 in gesloten kabinet.

Informatie

hans.mulders@fei.com

www.fei.com