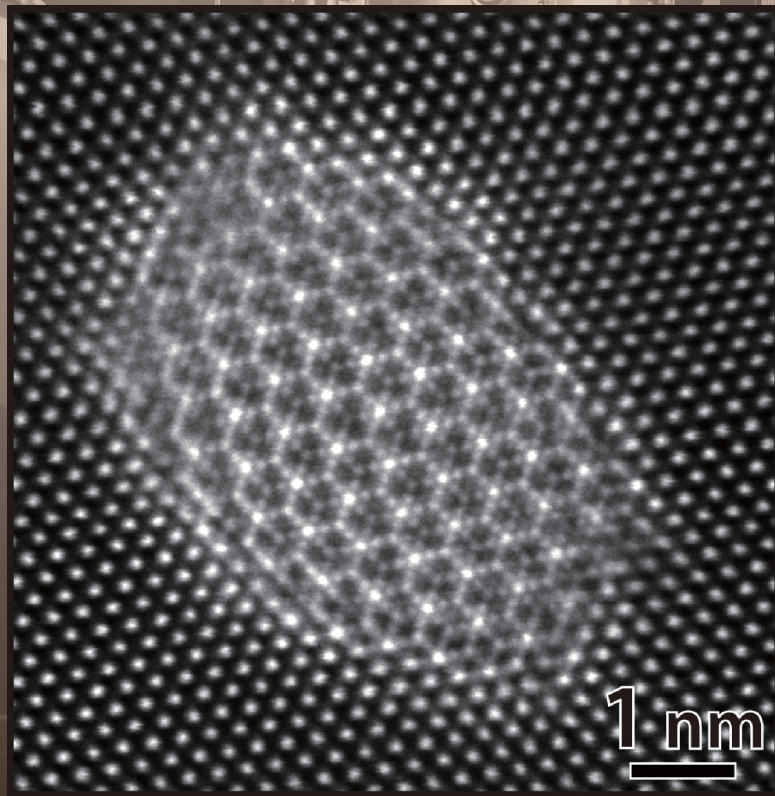


Instruments Today 2022 Q3

科儀新知



原子解析度穿透式電子顯微鏡

Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy

【人物專訪】

國家科學及技術委員會
林敏聰副主任委員

232

ISSN 1019-5440



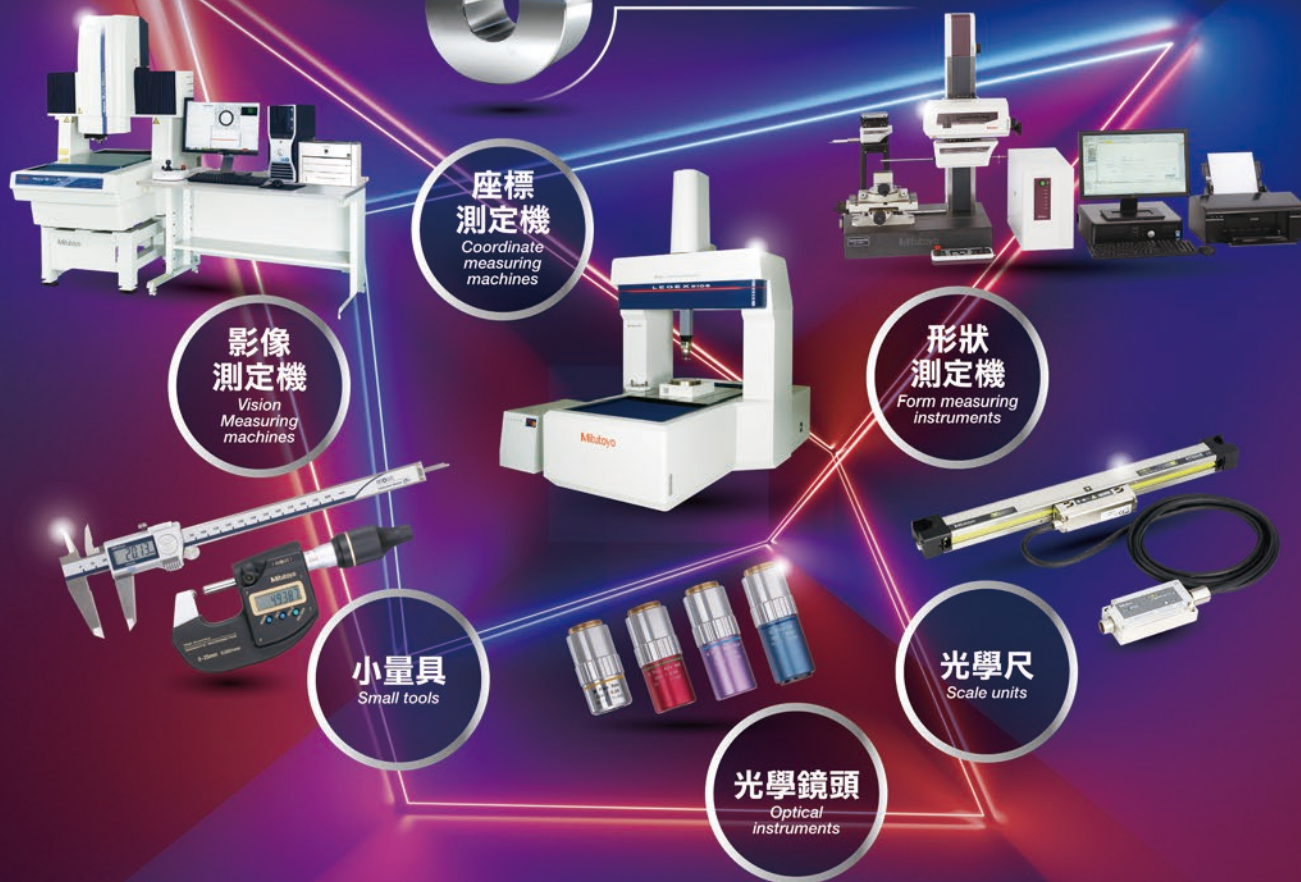
以精密量測技術貢獻社會

1987年正式在台成立，除了銷售精密量測儀器的業務，並且建構以技術服務為主軸的量測技術支援中心。提供最好的售前與售後服務體系，為快速提供客戶所需要的服務，台灣三豐分別於台北、台中、高雄設立營業所，包括量測技術支援中心(M3SC)以及技術服務部門，就近迅速提供客戶所需要的量測DEMO、各種量測Solution、與售後服務。



Product Lineup

大產品種類



承蒙惠顧，三豐已由測微器、游標卡尺之類的小量具，發展成為一個運用電腦驅動的FA關連機器—三次元座標量測儀、畫像測定機、顯微鏡、投影機、表面粗度、真圓度測定機、輪廓測定機、硬度機、雷射測定機等，已成為世界第一大精密儀器的綜合製造商。

服務據點

台北總公司 / 台北量測技術支援中心

114台北市內湖區洲子街71號4樓
營業部代表號：(02)5573-5900
技術部代表號：(02)5573-5901
管理部代表號：(02)5573-5902
FAX：(02)8752-3267
營業部：sales@mitutoyo.com.tw
技術部：technical@mitutoyo.com.tw
校正實驗室：lab@mitutoyo.com.tw



台中辦事處 / 台中量測技術支援中心

414台中市烏日區高鐵一路299號1樓
TEL：(04)2338-6822
FAX：(04)2338-6722

高雄辦事處 / 高雄量測技術支援中心

802高雄市苓雅區海邊路31-1號1樓
TEL：(07)334-6168
FAX：(07)334-6160

GMM 均華精密

台灣半導體先進封裝

精密取放設備領導品牌

主要新產品 • 多面檢查晶粒挑撿機 6S Inspection Chip Sorter

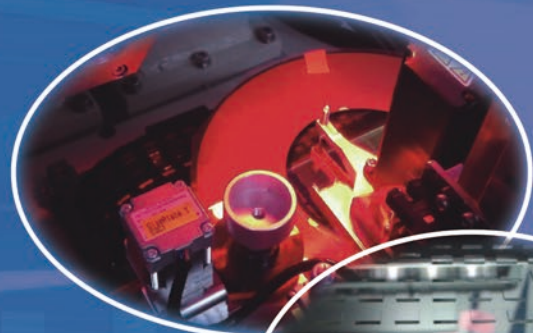
• 扇型封裝高精度黏晶機 Fan Out Die Bonder

• 晶圓級雷射刻印機 Wafer Backside Marking



KB-9xxx series High Speed Fan Out Die Bonder

- Bonding accuracy <3um
- Available to fan out / PoW / PoP Process
- Switchable flip function for face down/face up application
- Inspection function for die surface AOI
- High bonding force process ready >300N



歡迎各界精英加入 共同創造產業未來

GMM 均華精密工業股份有限公司
Gallant Micro. Machining Co., Ltd.

新北市土城區民生街 2-1 號
No. 2-1, Minsheng St., Tucheng Dist.,
New Taipei City, 236, Taiwan
Tel: (02) 2268-2216

新竹縣竹北市台元一街8號7樓-9
7F-9, No. 8, Taiyuan 1st St., Zhubei City,
Hsinchu County 302, Taiwan
Tel: (03) 5601-222

東捷 雷射微鑽孔

鑽孔速度快、品質佳、低擊傷底材

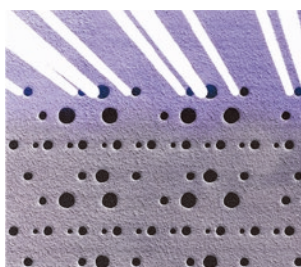
" Innovative solutions
to move your business forward "



ULBS光機系統技術

東捷獨創技術 1

✓ 大小孔交錯路徑



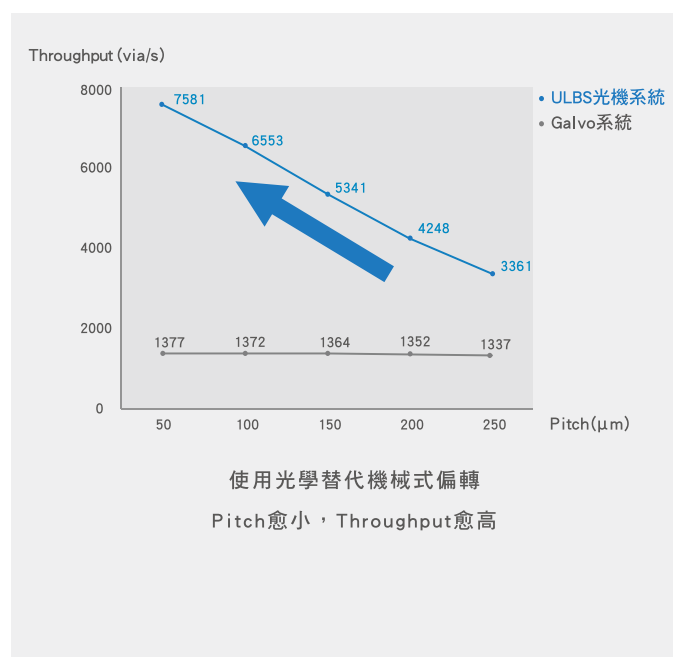
不等間距(無須更換工具)

✓ 鑽孔速度快

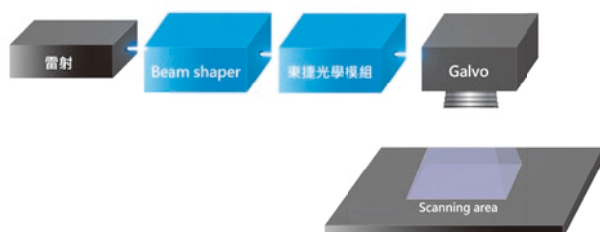


>3000 via/s

✓ 改善傳統架構鑽孔效率不佳



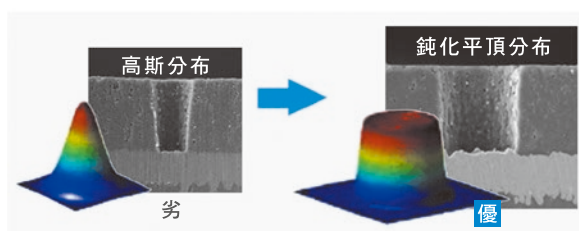
✓ 實現不同Pitch、不同孔徑加工需求



場對應整形與細微鑽孔技術

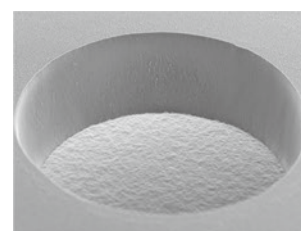
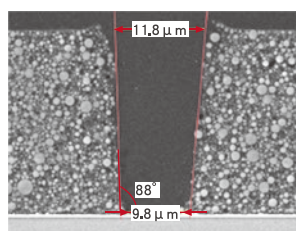
東捷獨創技術 2

✓ 低擊傷底材風險



以Beam Shaper整形雷射模態

✓ 細微鑽孔技術



移除Film，不傷底材、品質佳

CNC控制器・自動化控制器・ 機械手臂・雲端 整合方案



ONE FOR ALL
ALL IN SYNTEC

最值得信任的電控夥伴

新代科技股份有限公司
SYNTEC Technology Co., Ltd.

台灣新竹市東區研發二路25號

☎ 886-3-6663553
☎ 886-3-6663505

✉ sales@syntecclub.com.tw



SYNTEC



LEANTEC



LINE

HIWIN®

實現您的智慧工廠

HIWIN 為工業 4.0 提供高附加價值的整體解決方案
全方位系列產品，實現您的智慧工廠。



關節式機器手臂
Articulated Robot



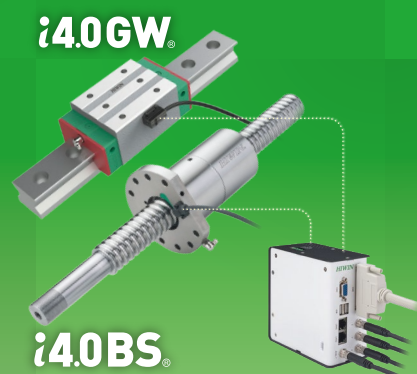
並聯式機器手臂
Delta Robot



史卡拉機器手臂
SCARA Robot



晶圓機器人
Wafer Robot



i4.0GW®

i4.0BS®

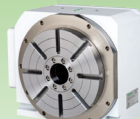
智慧型滾珠螺桿
Intelligent 4.0 Ballscrew
智慧型線性滑軌
Intelligent 4.0 Guideway



諧波減速機
DATORKER® Strain Wave Gear



RCH Series



RCV Series



RAS Series



RAB Series

旋轉致動器
DATORKER® Strain Wave Gear System

Torque Motor 迴轉工作台
Torque Motor Rotary Table



掃描QRcode
了解更多HIWIN產品



全球營運總部

上銀科技股份有限公司
HIWIN TECHNOLOGIES CORP.
台中市40852精密機械園區精科路7號
Tel : (04) 2359-4510
www.hiwin.tw
business@hiwin.tw

關係企業

大銀微系統股份有限公司
HIWIN MIKROSYSTEM CORP.
台中市40852精密機械園區精科中路6號
Tel : (04) 2355-0110
www.hiwinmikro.tw
business@hiwinmikro.tw

全球銷售暨服務據點

德國 www.hiwin.de	日本 www.hiwin.co.jp	美國 www.hiwin.us	義大利 www.hiwin.it
瑞士 www.hiwin.ch	捷克 www.hiwin.cz	法國 www.hiwin.fr	新加坡 www.hiwin.sg
韓國 www.hiwin.kr	中國 www.hiwin.cn	以色列 www.mega-fabs.com	

全新七合一儀器合而為一

InfiniiVision 3000G X 系列示波器



3000G X 系列示波器一機抵多機，提供進行通用電子設計所需的一切功能。它隨附各種軟體和探棒，並提供直方圖和區域觸控觸發等進階功能，以及 KeysightCare 技術支援，是研發階段進行除錯、低速串列設計和測試、電源完整性測試的理想選擇。



InfiniiVision 3000G X 系列示波器



選擇合適的探棒

免費客服專線：0800-047-866

© Keysight Technologies, Inc. 2022

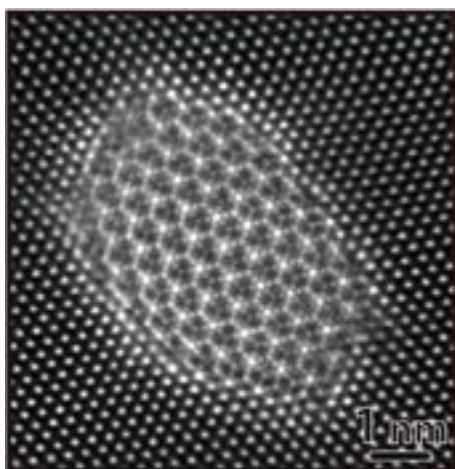
 **KEYSIGHT**

台灣是德科技股份有限公司

科儀新知

INSTRUMENTS TODAY 季刊

中華民國 111 年 9 月 30 日出版



封面說明

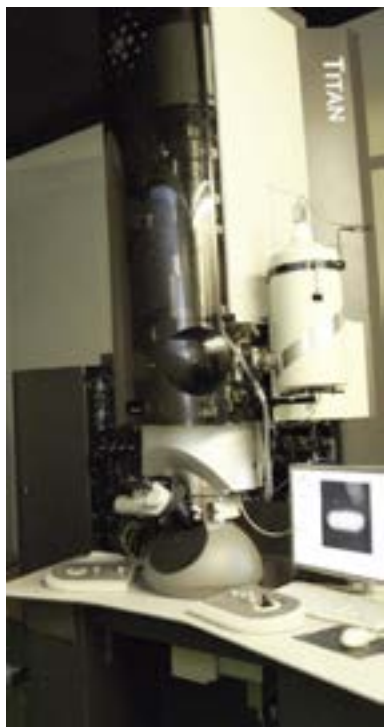
封面影像為以像差修正掃描穿透式電子顯微鏡所拍攝國防航太級七系列 (Al-Zn-Mg-Cu) 鋁合金 η 析出物之原子結構。鋁合金藉由析出硬化相變態熱處理製程可調控析出物之晶體結構、並提升機械性質。本影像由台灣大學材料系、陽明交通大學材料系與國研院儀科中心合作拍攝。

-
- 發行人：楊耀州
 - 諮詢委員：吳文桂、陳力俊、關志達、蔡定平
 - 客座主編：蕭健男
 - 執行編輯：林麗娥、陳柏荔、魏崇倫
 - E-mail：tiri-editor@narlabs.org.tw
 - 網址：http://www.tiri.narl.org.tw/Publication/InstTdy

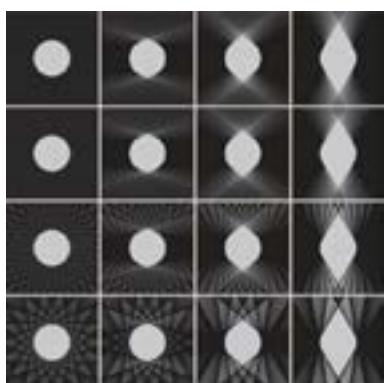
- 中華民國 68 年元月創刊
- 地址：新竹市科學園區研發六路 20 號
 - 電話：(03) 5779911 轉 304, 313
 - 傳真：(03) 5789343
 - 設計排版：宇豐廣告實業社
 - 電話：(03) 5306633
-

國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心出版

中華民國 111 年 9 月



15



50

人物專訪

- 4 國家科學及技術委員會林敏聰 副主任委員
以核心價值驅動跨域研究 福國利民的推手
林麗娥

原子解析度穿透式電子顯微鏡

- 8 「原子解析度穿透式電子顯微鏡」專題介紹
蕭健男
- 9 原子級解析七系列鋁合金奈米析出物顯微結構演化之回顧
鍾采甫、楊佑倫、蕭健男、曹正熙、李威志、楊哲人
- 26 以高解析穿透式電子顯微鏡搭配電子能量損失譜儀
重構元素電子、鍵結、成份空間分布
楊子逸、闕郁倫
- 33 材料原子尺度臨場穿透式電子顯微鏡觀察
吳文偉、曾奕棠、羅宏洋、侯安遠、沈芳君

- 48 三維原子級電子斷層顯微技術在半導體元件之應用
彭裕庭、劉宇倫、陳健群

- 59 原子針尖斷層影像儀之半導體元件分析應用
顏鴻威

- 71 淺談 TEM 分析上常見的主要困惑
鮑忠興

科儀專欄

- 87 適用於大生物樣本之大口徑顯微物鏡開發
彭偉捷、陳志文、陳銘福

INSTRUMENTS TODAY

September 2022

People

- 4** Dr. Minn-Tsong Lin, Deputy Minister of National Science and Technology Council
The Driver of Promoting Interdisciplinary Research with Core Value to Benefit Our Country

Claire Lin

Special Issue: Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy

- 8** Special Issue Introduction of "Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy"

Chien-Nan Hsiao

- 9** Review on a Atomic-scale Investigation of the Microstructure Evolution of Nanoscale Precipitates in 7xxx Series Aluminium Alloys

Tsai-Fu Chung, Yo-Lun Yang, Chien-Nan Hsiao, Cheng-Si Tsao, Wei-Chih Li, Jer-Ren Yang

- 26** Rebuilt Space Distribution of Electronic Properties, Bonding Status and Element Compositions by Electron Energy Loss Spectrometer in Transmission Electron Microscopy

Tzu-Yi Yang, Yu-Lun Chueh

- 33** Atomic-scale Observation of Materials via *in-situ* TEM

Wen-Wei Wu, Yi-Tang Tseng, Hung-Yang Lo, An-Yuan Hou, Fang-Chun Shen

- 48** The Application of Three-dimensional Atomic Electron Tomography to Semiconductor Devices

Yu-Ting Peng, Yu-Lun Liu, Chien-Chun Chen

- 59** Applications of Atom Probe Tomography to Semiconductor Devices

Hung-Wei Yen

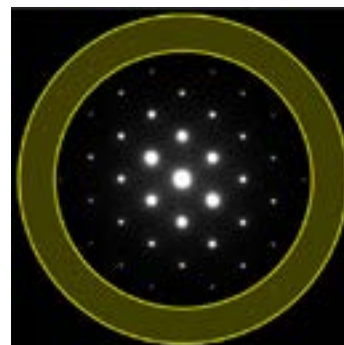
- 71** A Short Summary of Some Typical Puzzles in TEM Analyses

Jong-Shing Bow

Column

- 87** Development of Large Aperture Microscope Objectives for Large Biological Samples

Wei-Jei Peng, Chih-Wen Chen, Ming-Fu Chen



74



100



國家科學及技術委員會

林敏聰 副主任委員

以核心價值驅動跨域研究 福國利民的推手

The Driver of Promoting Interdisciplinary Research with Core Value to Benefit Our Country

撰文：林麗娥

對於受訪者學經歷的掌握與了解，是專訪前基本的準備工作，希冀天地酬勤，透過提問帶領讀者認識受訪者不一樣的面貌。這次很榮幸可以邀請到「國家科學及技術委員會（以下簡稱國科會）」林敏聰副主任委員，擔任《科儀新知》232期受訪嘉賓。科技部改制為國科會後首任副主委，不僅僅是國立臺灣大學物理學系特聘教授，在訪問前我們意外發現，林副主委也是臺灣社會民主經濟學社共同創辦人，會在最具指標性的咖啡沙龍「哲學星期五」講演；曾與中研院、臺大等學者專論出書：「廿年民主路臺灣向前行」，共同回顧臺灣實行總統民選二十年來的得與失；會參與社會課程，講述臺灣要如何發展屬於自己的經濟模式與核心價值。副主委的多元性與善於跨科際對話，正是讓科技可以真切回應社會需求的重要推力。

脫離學科分化了解自身知識的受限與不足

林副主委表示，過去他經常被問到：「你是學物理的，怎麼會對這個社會議題有興趣？怎麼這麼想了解社會科學？」或者聽到有人被問到「你是學哲學的，怎麼電腦這麼厲害？」我們習慣於把所有的學科分為人文社會科學 (文科) 與自然科學 (理工科) 兩大類，實際上，文理之分殊，是十八十九世紀以後的事情。包括自然科學，回溯到古希臘文化中，也都包含在哲學的概念之中。我們比較熟悉的像是歌德，除了是戲劇家、詩人同時也是地質學家；康德同時是哲學家與物理學家，甚至牛頓寫牛頓力學時也是從自然哲學角度來寫。我們的教育體系受到西方學科的分殊化的影響，讓我們習慣用二分法去思考問題，產生學科領域的刻板印象，然而世界運行是這麼複雜與奧妙，尤其是面對現代全球化社會出現的重大問題，都具有高度的複雜性，都需要各門學科多方面合作，才得以認識與解決改善。

林副主委在德國哈勒大學 (University of Halle) 完成物理博士學位，並於德國馬克斯普朗克微結構物理研究所 (Max-Planck-Institute for Microstructure Physics) 擔任博士後研究員。之所以選擇到德國念書的原因之一，一開始是來自於對音樂與哲學的喜好。在德國修過由神學院和物理系所開的哲學課程，探討關於科學認識論、時間與空間的概念。對於跨領域學習的著迷。一如哲學「認識論」裡談到的，知識的發展受限於自己的經驗，副主委經常會從事一些自己領域平常接觸不到的活動或討論，感知 (appreciate) 到自己生活經驗與知識的有限性，經常習慣如此，思考反而就會愈活躍，就愈容易跨領域對話、了解不同領域的思維和立場以及複雜社會的不同面向。

國科會重要任務在擘劃長期前瞻科技政策

林副主委鼓勵大家判別事物、進行決策時，可以養成從「結構、價值、治理」進行系統性思考。先反省政策或現象形成背後的價值以及整體的制度或社會結構，最後是如何治理實踐。而一個好的科技政策需要奠立在三層同心圓，由內而外分別是：「核心價值」、「基礎研究」以及最外一層的標的「社會需求或創新經濟」。核心價值是科技政策的正當性基礎，以跨域知識解決「社會需求」的問題。這裡特別要強調的是，「社會需求」不等同於「產業需求」或「市場需求」，而是帶動科技解決核心社會問題的研究動力。就如同綠能科技政策裡，主要目標在於解決節能減碳問題與貫徹環保永續的價值，遠不同於相關產業發展的短期商業利益。而基礎研究是核心價值與社會需求／創新經濟的重要學術知識的連結，也不是僅僅以短線市場需要什麼就生產什麼或是盡力降低成本的生產鏈為導向的產業量產邏輯。而是積極發展技術自主永續發展以及價值導向長期的研發生態。創新經濟應該嘗試建立一個價值驅動的新經濟典範，藉由長期投資自主的創新技術來解決社會核心需求的內在價值。非簡化為創業投資問題或是成功例案與技轉的數字。以丹麥發展風電為例，1980 年代開始，面對在地就業、缺電等問題，丹麥以「永續」為核心價值，針對當地的社會需求，選擇以小村莊合作社方式，推動風車產業，逐漸規模擴大成為發電廠，2000 年以後逐漸才成為具有國際競爭力的重要產業。

除了一個價值驅動的科技政策之外，同時也需要建立好的科技治理，讓好的政策可以落地。副主委表示國科會很重要的科技治理概念及任務之一是建立專業透明開放的溝通平台以及促進跨部會跨領域的協作。通過足夠跨領域以及利害關係團體的參與討論所形成的具有共同核心價值之科技政策，才得以降低因政黨輪替、行政首長更迭所帶來的劇烈變動與政策斷

裂。正因為科技發展需要長期投入基礎研究卻又需要動態地面對現實問題的巨大挑戰，在有限的資源下，如何投入具有長期轉型槓桿力道的科技重點計畫，的確是個艱鉅的任務。除了長期穩固的基礎研究與核心設施的投資之外，讓臺灣的科技政策決策系統具有理性調整能力，加上具有積極開放的社會溝通態度的現代民主治理等等，都是我們一直不斷努力的目標。

淨零碳排放政策善用人文社會科學的「他山之石」

鑑於全球淨零排放浪潮與歐美碳邊境調整機制趨勢，淨零轉型已經不只是全球環保課題，更是攸關著臺灣整體社會以及產業國際生存與競爭力等課題。這次國發會率同環保署、經濟部、科技部（現為國科會）、交通部及內政部等等於今（2022）年3月30日正式公布我國「2050 淨零排放路徑」。根據這次淨零碳排放路徑圖，國科會（當時的科技部）也提出五大淨零科技領域，包括永續能源、低碳、負碳、循環經濟，還有社會科學。相較過去國科會做技術布局，多是從工程技術與自然科學做出發，這次也特別把社會科學列入。副主委表示，為了制訂淨零碳排放政策，跨部會討論過非常多次，大家宛如生命共同體，希望可以全力推動臺灣淨零轉型。面對越來越複雜的社會問題，只有把自然工程技術與人文社會科學聯結在一起，才能對社會進步與變革產生積極作用，因此，需要大量的社會科學人才，投入整體效益評估，比如對經濟的影響，或是社會接受度與衝擊評估以及更多社會科學領域專家才有的視野與專業宏觀知識等。尤其是在「公正轉型」上，需要先未雨綢繆，提前規劃好配套措施，加強社會科學的研究，解決淨零碳排放轉型過程中，社會面臨的衝擊與風險。

舉例來說，為促進跨域對話，國科會在布局前瞻海洋科技上成立了「臺灣海洋聯盟」，從科學領域擴展至法政教育，集結了海洋環境永續、海洋觀測、海洋工程技術以及海洋法相關背景的研究者。副主委分享表示，不同專業背景的學者專家進行意見交換時，許多專業術語都需要轉譯，大家比較難對話。不同領域對話是需要時間相互理解的。但彼此討論久了，反而成為研究上的夥伴，也都可以進行跨領域的解讀與對話，針對政策進行辯證，形成發展共識。而這個經過開放討論的跨域社群的共識，正是前瞻政策延續性的基礎。

訓練學生動手儀器設計改變科技文化

在美國、歐洲的大學科學教育與訓練，許多的關鍵實驗儀器都是學生與老師自行開發或設計組裝而成，副主委在德國念書時，也是要自己畫圖設計儀器。副主委憶起在德國海德堡大學念碩士畢業口試的前兩周，很擔心自己設計的儀器現場測試會失敗，為此經常午夜夢迴焦慮不已。但也因為這樣，科學的基礎技術訓練相對紮實。回到臺灣，他的實驗室裡的儀器大多也是自己購買元件自行設計組裝完成，或者買最簡單陽春型的儀器來自行改裝。像是之前買一台國外儀器，他與學生團隊根據研究目標，在既有的標準儀器上再結合磁性研究與掃描穿隧顯微鏡（scanning tunnel microscopy, STM）功能，如此一來，儀器功能就非常的多，雖然也同時會增加系統整合上的困難，但解決這樣的困難的技術就會成為研究者獨有的 know-how，將來可以應用到其他地方。學生從整個實驗設計到實驗結果的產出，包含儀器設計、長晶、量測到分析，具有相當系統性的訓練，避免完整的學術訓練被切割成為單一技術的操作而已。

突破性的科學實驗發現與研究成果，常常來自科學家基於學理與自己經驗所設計的儀器。除了強化學生「動手做」的訓練，臺灣要維持科技產業的實力，關鍵儀器設備之自主能力也是重要因素。設定好臺灣可以自主發展的標的，如光學儀器、醫療檢測、新材料的檢測製備等領域，都有很好的發展契機。採訪席間，副主委從哲學思考、社會科學研究再到尖端材料研究成果分享，專業術語靈活轉換，已內化到自身的涵養。科技的創新與轉型需要透過社會對話凝聚集體共識，副主委期望整個社會、不同學科領域的專家學者可以秉持更開放的態度走出來對話溝通，彼此理解甚或協作解決我們共同關心複雜的關鍵問題，一起尋找臺灣永續發展的具體策略。

「原子解析度穿透式電子顯微鏡」專題介紹

Special Issue Introduction of “Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy”

客座主編－蕭健男博士

國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心真空組組長

前瞻研究與新材料開發取決於儀器設備在原子尺度之量測與製程能力。穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 可同時得到材料顯微結構 (microstructure) 之形貌、成份與晶體結構等訊息，並與製程及性質聯結，為重要分析儀器之一。

近年來，隨著高速電腦與影像偵測器之發展，電子光學像差修正與相位回復技術得以實現，並將掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM) 之點解析度 (point resolution) 推升至次埃 (Sub-Å) 尺度。除此之外，STEM 於 X 射線能量散布分析儀 (EDS) 及電子能量損失譜儀 (EELS) 成份分析、臨場 (*in-situ*) 觀察、4D STEM、三維原子級電子斷層術 (electron tomography) 與搭配原子針尖斷層影像儀 (atom probe tomography, APT) 等技術亦有長足之進展。

緣此，本期以「原子解析度穿透式電子顯微鏡」作為專題，內容包含目前最先進之 STEM 技術與應用發展，諸如「材料原子尺度臨場穿透式電子顯微鏡觀察」、「三維原子級電子斷層顯微技術在半導體元件之應用」、「原子針尖斷層影像儀之半導體元件分析應用」等文章。「原子級解析七系列鋁合金奈米析出物顯微結構演化之回顧」一文，則是歸納國防航太級七系列 (Al-Zn-Mg-Cu) 鋁合金析出硬化相變態 η 析出物之原子結構解析。「以高解析穿透式電子顯微鏡搭配電子能量損失譜儀重構元素電子、鍵結、成份空間分布」係以 STEM 結合電子能量損失譜儀，同時進行材料原子結構與元素量化分析。此外，「淺談 TEM 分析上常見的主要困惑」為作者整合長年經驗，說明以 TEM/STEM 進行材料分析時所常遇的困擾，以避免誤將背景訊號與雜訊解讀為實際的材料訊息，而造成製程研發之影響。

綜上所述、STEM 整合 EDS 及 EELS，搭配 *in-situ* 觀察、4D STEM、electron tomography 與 APT 等先進技術成為分析平台，為探索原子世界的物理化學現象及發展 Å 世代科學工業技術提供了可能性。期望本期專題在作者群的介紹下，激發讀者們創新的研究想法與方向，擴大並提升本項儀器之應用範疇與檢測技術。

原子級解析七系列鋁合金奈米析出物顯微結構演化之回顧

Review on a Atomic-scale Investigation of the Microstructure Evolution of Nanoscale Precipitates in 7xxx Series Aluminium Alloys

鍾采甫、楊侑倫、蕭健男、曹正熙、李威志、楊哲人

Tsai-Fu Chung, Yo-Lun Yang, Chien-Nan Hsiao, Cheng-Si Tsao, Wei-Chih Li, Jer-Ren Yang

前瞻性高強度七系列 (Al-Zn-Mg-Cu) 鋁合金，經由人工時效熱處理衍生出多型態奈米 η 析出物，透過高解析穿透式電子顯微鏡影像 (HR-TEM) 與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像 (Cs-corrected HAADF STEM)，進一步解析主要析出相 η_1 、 η_2 和 η_4 之顯微結構。搭配快速傅立葉轉換法與模擬相對應繞射圖譜，可清楚鑑定析出物與鋁合金基底的晶體方位關係。進一步，透過真實原子布局影像，釐清相對應 $(11\bar{2}0)\eta_1$ 、 $(10\bar{1}0)\eta_2$ 和 $(0001)\eta_4$ 晶面上，所呈現 zig-zag、sandwiched 和 six-fold 原子排列結構情況。此外，巨觀下，奈米析出物的形貌、尺寸大小與體積百分率可藉由小角度 X-ray 散射，加以定量分析。微觀角度中，奈米析出物之間的演化，如：GPII zones 或多型態奈米 η 析出物，亦可藉由 sympathetic 成核成長機制，於第二相 AlMn_6 界面孕育而出。此外，3D 針尖電子顯微鏡影像重構是未來更能進一步點出傳統以二維投影影像的盲點。然而，高端儀器的重裝備，更需搭配良好的試樣準備與後續影像重構的尖端技術，才能為材料晶體結構演化展開下一個序章。

Multi-types of η precipitates are created in the advanced and high-strength 7xxx series (Al-Zn-Mg-Cu) aluminium alloys, subjected to the artificial ageing treatment. Employed high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and Cs-corrected high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (Cs-corrected HAADF STEM), it can further elucidate the microstructures of η precipitates, such as η_1 , η_2 and η_4 . Furthermore, the orientation relationships between the aluminium matrix and η precipitates are clearly identified by the fast Fourier transform (FFT) diffractogram and the simulated diffraction pattern. In the present work, it has been found that the atomic edge-on configurations of η_1 , η_2 and η_4 are characterized as the zig-zag, sandwiched and six-fold atomic arrangements, grown on the $(11\bar{2}0)\eta_1$, $(10\bar{1}0)\eta_2$ and $(0001)\eta_4$ planes, respectively. Additionally, the size, morphology and volume fraction of precipitates can be estimated by small-angle X-ray scattering. We also indicate the nucleation of GPII zones and multi-types of η precipitates on the interface of the AlMn_6 second phases. The 3D electron microscopy imaging is presumably to shed light on the 2D microstructures. The beginning of the crystal structure in materials would be supported by the high-end instruments but also the good sample preparation and the cutting-edge image reconstruction.

一、前言

輕量化且高強度七系列鋁合金，其成份以 Al-Zn-Mg-Cu 為主要大宗，常應用於我國前瞻性航太國防材料、國艦國造船艘結構以及未來 6G 低軌道衛星之用材。高強度，取決於時效熱處理 (ageing treatment) 之時效溫度的高低與時效時間的長短，孕育而生不同種類與數量之奈米尺度的析出物 (nano-scale precipitate) 於鋁合金基地內⁽¹⁻⁴⁾。而此合金之抗應力腐蝕能力 (stress corrosion cracking, SCC)，卻與兩兩相伴共存晶粒之間的晶界上，其奈米級析出物之種類和析出物之間分布情況，息息相關⁽⁵⁻⁷⁾。

七系列鋁合金經由高溫固溶熱處理 (heat solution treatment)，約 470 °C，時間可為 1 小時或 24 小時，使得大量溶質原子，如：Zn、Mg 和 Cu，回溶至鋁合金基地。隨後快速水淬，促使基地中溶質原子與空隙缺陷 (vacancy) 呈現過飽和狀態。而置於室溫環境下 (即，自然時效熱處理，nature ageing treatment)，基地內生成大量 GPI/II zones。近年來，高溫固溶熱處理已由以往單一高溫度固溶熱處理，改為多段且多溫區高溫度固溶熱處理。其目的在於使鋁合金能均勻受熱之外，亦可分別促使鋁合金中不同第二相，如：AlMn₆ 和富含鐵元素相，於不同溫區之高溫度固溶熱處理回溶，而使溶質原子過飽和度增加。另一方面，文獻指出⁽²⁾，鋁合金，其 GP zones 可分為主要兩類。一類為 GPI zones；而另一類為 GPII zones。兩者皆為板片狀，存在於二系列鋁合金基地當中。GPI zones 以單層原子厚度，生長於鋁合金基地 {100}_{Al} 平面 (habit plane)；GPII zones 以 3–5 原子厚度，生長於鋁合金基地 {111}_{Al} 平面。然而七系列鋁合金，GPI zones 大多被認定為球狀，但在商業產品的鋁合金內很少被清楚鑑定其存在；而七系列鋁合金的 GPII zones 則與二系列鋁合金的 GPII zones，其形貌與結構特徵相似。然而，是否球狀 GPI zones 是受到七系列與二系列鋁合金基地中合金元素的不同，而有所影響，尚未釐清。另一個值得探討的問題，兩種不同系列鋁合金中，合金元素卻不影響薄片狀 GPII zones 成長的型貌與相對應於鋁合金基地之成核面 (habit plane)，更是可進一步探討的課題。此外，近期文獻指出⁽⁸⁾，長達 15 年至放於室溫環境的七系列鋁合金，其鋁合金基地內有大量且型貌似球狀的團聚物或者 GPI zones 存在，是否 GPI zones 生成需要極長得的時間下，才穩定生成於鋁合金基地內部。再者，球狀 GPI zones 轉換為薄片狀 GPII zones，其成核成長機制又為何，是更值得探討與深入的學術科研課題。

經過室溫自然時效的七系列鋁合金，伴隨後續高溫時效熱處理，約 120–160 °C (即，人工時效熱處理，artificial ageing treatment)，時效時間大多遵循安全航太材料規範長達 24 小時。而存在於鋁合金基地內的 GPI/II zones，因高溫而部分溶解回基地內，再次達擬態條件下的溶質原子的過飽和環境。進而誘發奈米尺度 η' 析出物 ($\text{Mg}_2\text{Zn}_{5-x}\text{Al}_{2+x}$ ($x = 2$ to 4)) 於不同成核位置孕育而生⁽²⁾。文獻指出⁽²⁾，GP zones $\rightarrow \eta'$ 析出物的成核成長機制，恰似 2.25 Cr-1Mo (wt%) 鋼鐵合金中^(9, 10)，經高溫熱處理製程後， M_3C 碳化物於鐵基地內回溶，而後於不同位置誘發成核橢球狀 M_2C 碳化物，此成核成長機制為鋼鐵合金中，為著名的碳化物之 separated 成核成長機制。當七系列鋁合金藉由人工時效熱處理，達到機械強度的最佳化，往往犧牲延展性與抗應力腐蝕能力等性質。此時，有大量 η' 析出物，生長於面心立方晶格 (FCC) 鋁合金基地的四個 {111}_{Al} 平面上，即稱 η' 析出物有四個 variants (於三維空間下，variants 相互之間擁有對稱且等效之方位關係)。而 η' 析出物與鋁合金基之方位關係 (orientation relationship)， $(0001)\eta' // (1\bar{1}1)_{\text{Al}}$ and $[10\bar{1}0]\eta' // [110]_{\text{Al}}$ ^(2, 11)。以電子顯微鏡順沿 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸觀察，卻往往僅能觀察到 2 個 η' 析出物 variants 存在鋁合金基地中 (即，生長於

($\bar{1}\bar{1}1$)_{Al} 和 ($\bar{1}11$)_{Al} 平面上的 η 析出物)，此現象正亦可由晶軸關係方程式 (zone equation)⁽¹²⁾，加以釐清析出物成長面 ($\bar{1}\bar{1}1$)_{Al} 與鋁合金基地面之 $[110]_{Al}$ 法線之間的方向關係。

隨後二階段人工時效熱處理 (two-step artificial ageing treatment) 或潛變時效熱處理 (creep-age forming treatment) 的導入已完成第一階段人工時效熱處理之七系列鋁合金。介穩定的 η' 析出物，逐步轉換為穩定態的 η -MgZn₂ 析出物⁽²⁾，而 η' 析出物 $\rightarrow$ η 析出物的成核成長機制，恰似 18.6Cr-3.4W-3.63C (wt%) 鋼鐵合金中^(10, 13)，經高溫熱處理製程，單一顆 M₃C 碳化物從內部或其與鐵基合金之界面，逐步相轉換且成核出 M₇C₃ 碳化物、M₂₃C₆ 碳化物和最終轉換為 M₆C 碳化物。此成核成長機制涉及基地內部溶質原子擴散至既有初期碳化物界面，而逐步改變同一顆碳化物其內部組成成份與晶體結構，則稱此為 *in-situ* 成核成長機制^(10, 13)。穩定態的 η 析出物散布於鋁合金基地內或者晶粒之間的晶界上，進而改善材料之延展性與抗應力腐蝕能力。更值得注意地，鋼鐵合金⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。以 Fe-22Cr-5Ni (wt%) 雙相不銹鋼⁽¹⁶⁾ 為例，既有的沃斯田鐵相 (γ)，其界面為較低成核位置，有利於另一個新的沃斯田鐵相 (γ) 成核與成長。兩個沃斯田鐵相 (γ)，擁有相同的晶體結構與成份，且新生成的沃斯田鐵相，如同牙齒形貌有孕於既有的沃斯田鐵相界面，稱此成核成長機制為：sympathetic 成核成長機制。是否鋁合金的奈米析出物亦有 sympathetic 成核成長機制，是更值得探索的議題。而另一方面，潛變時效熱處理 (CAF)，通常於最後一階段時效熱處理過程，施以一道低於降伏強度 (yield strength) 的壓縮／拉伸彈性應力，以誘發差排與其他缺陷結構於熱處理過程中相伴而生，除了提供大量析出物成核點^(17, 18)，亦加速 η 析出物的成長。此 CAF 熱處理製程被認定為更有效平衡強度－延展性/抗應力腐蝕能力的槓桿法則。然而，CAF 熱處理過程中與析出物成長相伴而生的差排與其他缺陷結構，是否造成 η 析出物顯微結構演化的改變，進而影響到其機械性能，尚需更多研究加以釐清。

近期，以球面像差校正－高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡 (Cs-corrected high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, Cs-corrected HAADF STEM)，鑑定鋁合金中奈米析出物其種類與晶體結構主要依據^(1, 2, 18, 19)。以往，高解析穿透式電子顯微鏡影像 (high-resolution TEM micrograph) 搭配快速傅立葉轉換法 (fast Fourier transform, FFT) 以及與商業化繞射圖譜軟體，如：CaRIne⁽²⁰⁾ 等軟體，可準確提供單一析出物與鋁合金基地之晶體方位關係 (orientation relationship)⁽²⁾。六立方堆積結構 (hexagonal close-packed, HCP) 之 η 析出物，根據與鋁合金基地的方位關係，可分為 11 種型態，即， η_1 - η_{11} 析出物⁽²⁾。然而，藉由高解析穿透式電子顯微鏡晶格影像技術 (lattice image)，解析鋁合金多型態奈米 η 析出物晶體結構，往往受限於鋁合金基地與析出物所產生的 Moire fringes 影響，而無法清楚釐清鋁合金基地內奈米 η 析出物結構表徵。反而，將大多數相同成核與成長面 (habit plane) 的多型態奈米 η 析出物，視為同一種型態的奈米 η 析出物。相反地，以球面像差校正－高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡技術⁽¹⁹⁾，在不考慮鋁合金基地的影響下，奈米 η 析出物擁有三種主要原子布局，即，six-fold、sandwiched 和 zig-zag 原子排列結構 (atomic arrangement)，可呈現於 HCP 晶體結構 η 析出物之本身相對應 (0001) η 、(10 $\bar{1}0$) η 和 (11 $\bar{2}0$) η 晶面。藉由奈米 η 析出物原子結構排列 (atomic arrangement) 的獨特性與其相對於鋁合金基地成長面之方位關係 (orientation relationship)，方可鑑定出 15 種的多型態奈米 η 析出物，即 η_{1-14} 和 η'_4 析出物⁽¹⁹⁾，如表 1。研究指出⁽²¹⁾， η_1 析出物，其方位關係： $(11\bar{2}0)\eta_1 // (110)_{Al}$ and $[0001]\eta_1 // [\bar{1}\bar{1}0]_{Al}$ ，則 zig-zag 與 six-fold 原子排列結構分別沿著 $[11\bar{2}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ 與 $[0001]\eta_1 // [\bar{1}\bar{1}0]_{Al}$ 晶軸下被觀察到。此外，沿著 $[11\bar{2}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ 晶軸下，呈現 zig-

zag 原子排列結構的 η_1 析出物，大多為內含原子級晶格缺陷結構。但其原子級晶格缺陷結構卻尚未於 $[0001]\eta_1 // [1\bar{1}0]_{Al}$ 晶軸下被觀察到。另一方面， η_2 析出物，擁有與 η' 析出物相同的晶體方位關係， $(0001)\eta' // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta' // [110]_{Al}$ 和 $(0001)\eta_2 // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ ^(2, 11)。而沿著 $[11\bar{2}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ 晶軸下，則呈現 sandwiched 原子排列結構。然而，是否由於 η' 析出物其動態元素組成，導致其原子結構尚未被明確定義，至今仍尚未定論。除了 η_1 和 η_2 析出物為最常被觀察到的七系列鋁合金奈米析出物， η_4 析出物於時效熱處理過程中析出機率極高的奈米 η 析出物。近期研究指出⁽¹⁹⁾， η_4 和 η'_4 析出物，沿著 $[0001]\eta_4 // \eta'_4 // [110]_{Al}$ 晶軸下觀察，擁有相似 six-fold 原子排列結構但呈現截然不同的方位關係： $(0001)\eta_4 // (110)_{Al}$ and $[11\bar{2}0]\eta_4 // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$ for η_4 析出物； $(0001)\eta'_4 // (110)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta'_4 // [001]_{Al}$ for η'_4 析出物。而於 15 種甚至未來有更多種的多型態奈米 η 析出物，仍有部分 η 析出物其原子結構尚未被釐清。此外，最常見的 η_1 、 η_2 和 η_4 析出物，是否如同 η' 析出物，能孕育出不同 variants 存在鋁合金基地對稱的平面上，如同二系列鋁合金 (Al-Cu-Li) 中 T_1 -Al₂CuLi 析出物與 θ' -Al₂Cu 析出物，分別生長於鋁合金基地 $\{111\}_{Al}$ 和 $\{100\}_{Al}$ 平面，而其 4 個 T1 析出物變體與 3 個 θ' 析出物變體，分別或互相產生交聯與碰撞⁽²²⁾，而造成後續差排與析出物交互作用而產生不同作用機制，更是值得探索的議題。

表 1. 奈米 η 析出物以 15 種多型態晶體方位關係相對於鋁合金基地⁽¹⁹⁾。

	Orientation relationship		Morphology	Atomic arrangement	Ref.
η'	$(0001)\eta' // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[10\bar{1}0]\eta' // [110]_{Al}$	Hexagonal or rounded plate	Unknown	(1, 2, 11, 23-32)
η_1	$(10\bar{1}0)\eta_1 // (001)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_1 // [110]_{Al}$	Rod or plate	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_1$	(1, 2, 19, 23-25, 29, 30, 32-35)
η_9	$(11\bar{2}0)\eta_9 // (001)_{Al}$	$[1\bar{1}00]\eta_9 // [110]_{Al}$	Hexagonal prism	Sandwiched arrangement along $[10\bar{1}0]\eta_9$	(1, 2, 19, 24, 25, 36)
η_2	$(0001)\eta_2 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$	Hexagonal or rounded plate	Sandwiched arrangement along $[10\bar{1}0]\eta_2$	(1, 2, 19, 23-30, 33)
η_3	$(0001)\eta_3 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_3 // [110]_{Al}$	Hexagonal or triangular plate	Unknown	(1, 2, 19, 23-25, 29)
η_{10}	$(0001)\eta_{10} // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{10} // [1\bar{3}4]_{Al}$	Not indicated (a)	Unknown	(2, 19, 24, 25, 29)
η_{11}	$(0001)\eta_{11} // (110)_{Al}$	$[10\bar{1}0]\eta_{11} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Rod	Unknown	(2, 19, 24, 29)
η_4	$(0001)\eta_4 // (110)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_4 // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Rod	Six-fold arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_4$	(1, 2, 19, 23-25, 28-30, 32)
η'_4	$(0001)\eta'_4 // (110)_{Al}$	$[1\bar{1}00]\eta'_4 // [001]_{Al}$	Hexagonal plate or prism	Six-fold arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta'_4$	(19)
η_5	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_5 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[30\bar{3}2]\eta_5 // [110]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 19, 23, 24, 28, 29)
η_6	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_6 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[20\bar{2}1]\eta_6 // [1\bar{1}2]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 19, 23, 24, 28, 29)
η_7	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_7 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[10\bar{1}4]\eta_7 // [110]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 19, 23, 24, 28, 29)
η_8	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_8 // (1\bar{1}2)_{Al}$	$[0001]\eta_8 // [31\bar{1}]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 23, 24, 29)
η_{12}	$(0001)\eta_{12} // (1\bar{1}3)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{12} // [110]_{Al}$	Plate	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{12}$	(19)
η_{13}	$(0001)\eta_{13} // (042)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{13} // [100]_{Al}$	Rod	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{13}$	(18, 21)
η_{14}	$(0001)\eta_{14} // (15\bar{3})_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{14} // [112]_{Al}$	Plate	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{14}$	(18)

*表 1 出自於文獻⁽¹⁹⁾。

本研究，聚焦且回顧近期研究對於高強度七系列鋁合金 (Al-Zn-Mg-Cu aluminium alloy)，其 GPII zones、 η' 析出物、多型態奈米 η 析出物的發展。此外，比較高解析電子顯微鏡影像與原子級電子顯微鏡影像對於多型態 η 析出物之顯微結構與其演化機制的釐清。

二、實驗方法

1. 材料與熱處理

本研究之材料為：AA7050(Al-Zn-Mg-Cu) 鋁合金，其成份由 Al-6.25Zn-2.14Mg-2.23Cu-0.05Fe-0.03Si (wt.%) 所組成。其對應析出時效熱處理為：試樣於 475 °C 約 1 小時持溫，經過飽和固溶狀態熱處理後，水淬降溫到室溫。再以兩階段不同溫度時效熱處理 (two-step ageing treatment) 分別於 120 °C 和 165 °C 持溫約 8 小時。兩不同階段之間，以水淬法，將試樣降溫到室溫使得鋁合金基地中缺陷密度增加與溶質原子過飽和度再度提高，於隨後的高溫時效熱處理 (8 h@165 °C) 團聚而析出成為析出物。

2. 高解析／原子級電子顯微鏡試片製備

將試樣分別以電解拋光機 (Twin-jet polishing, E.A. Fischione Instrument) 製備。電解拋光過程為利用特殊的電解液 (體積比為 33% 濃硝酸與 67% 甲醇混合液)，於零下 25 °C 低溫環境下，利用電化學陽極離子溶出原理，達到樣品厚度減薄的效果。一般利用電解拋光的製備方法，得到的樣品厚度約為 200–150 奈米，為將樣品厚度繼續薄化到 80–50 奈米以下，必需使用聚焦氬離子束持續減薄樣品 (M1040 NanoMill, E.A. Fischione Instrument)，如圖 1 所示。圖 1(a) 至圖 1(c) 為聚焦氬離子束儀器主要外觀、構建與操作介面。圖 1(d) 和圖 1(e) 為樣品於聚焦氬離子束儀器中，厚度減薄示意圖。以正負特定角度，將試樣以聚焦氬離子束轟擊而減薄。以高解析／原子級電子顯微鏡觀察試樣前，再以電漿清洗機 (M1070 Nanoclean, E.A. Fischione Instrument)，如圖 2 所示，進行清潔試片表面殘留積碳層，透過上述方法方能得到符合高解析穿透式電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像 (Cs-corrected HAADF STEM) 觀察樣品之要求。詳細試片減薄步驟請參考 E.A. Fischione Application notes 之 The role of TEM specimen preparation in understanding aluminum alloy precipitation hardening mechanism 公開文獻說明 (<https://www.fischione.com/support/applications-notes>)。

3. 高解析／原子級電子顯微鏡

以高解析/原子級電子顯微鏡機台，FEI Titan Chemi-STEM (國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心，以下簡稱儀科中心) 為本研究之核心機台，如圖 3(a) 所示。以 200 keV 電子加速電壓搭配球面像差校正器，於 135 mm camera length 且其收集角範圍為 ~35.9 (內角) 至 ~143.6 mrad (外角)，收集原子序對比影像⁽³⁷⁾。圖 3(b) 指出，以 DCOR 像差修正器之軟體，搭配 AuPd 標準校正片進行 electron probe 的二與三階像差修正⁽³⁷⁾。圖 3(c) 指出，以 AuPd 標準校正片所取得 exact zone 下的原子影像，以快速傅立葉轉換法，量測其倒空間間距為 11.25 (1/nm)，並回推此校正條件下的解析度約為 ~88 pm。

4. 同步輻射 X-ray 小角度散射分析

以同步輻射中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC, Taiwan) 的 BL23A beamline 之 X-ray 小角度散射儀。於 X-ray 能量強度為 10 keV；X-ray 其光束直徑約為 ~500 μm 。配合古典理論和分析模擬軟體 Igor-Pro software (Wavemetrics, Lake Oswego, OR, USA)⁽³⁸⁾，解析二維散射圖形 (2D pattern) 與一維強度—散射向量 ($Q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ ， θ 為散射角而 λ 為 X-ray 波長) 曲線圖，可解析時效熱處理階段之析出物大小尺寸、形貌與體積百分率，如圖 4 所示。

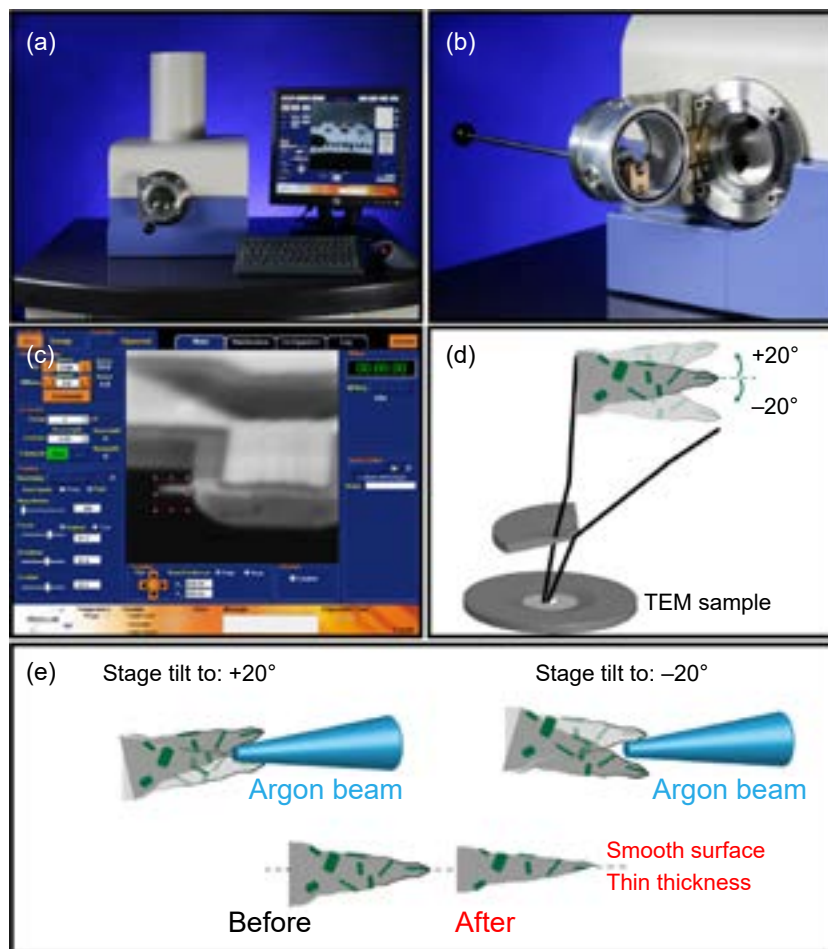


圖 1. (a-c) 聚焦氬離子束儀器 (M1040 NanoMill, E.A. Fischione Instrument)。 (d) 和 (e) 以聚焦氬離子束轟擊，圖片狀電解拋光鋁合金 TEM 試樣之示意圖。此聚焦氬離子束減薄試樣之實驗，由閎康科技 (Materials Analysis Technology Inc.) 提供技術支援。此圖源自於：鍾采甫博士－博士論文 (標題：AA7050 (Al-Zn-Mg) 和 AA2050 (Al-Cu-Li) 鋁合金原子級析出物之演化，<https://hdl.handle.net/11296/79q76h>)

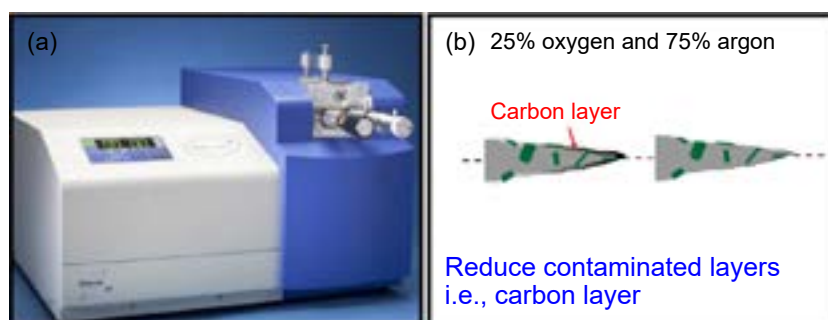


圖 2. 電漿清潔機 (M1070 Nanoclean, E.A. Fischione Instrument) 以特殊氣體混合比例 (25% 氧氣與 75% 氬氣混合) 並控制其流量、清潔時間等關鍵因素，清潔試片表面殘留積碳層，已確保排除觀察顯微結構時影像之干擾。此電漿清潔機實驗，由儀科中心 提供技術支援。此圖源自於：鍾采甫博士－博士論文 (標題：AA7050 (Al-Zn-Mg) 和 AA2050 (Al-Cu-Li) 鋁合金原子級析出物之演化，<https://hdl.handle.net/11296/79q76h>)

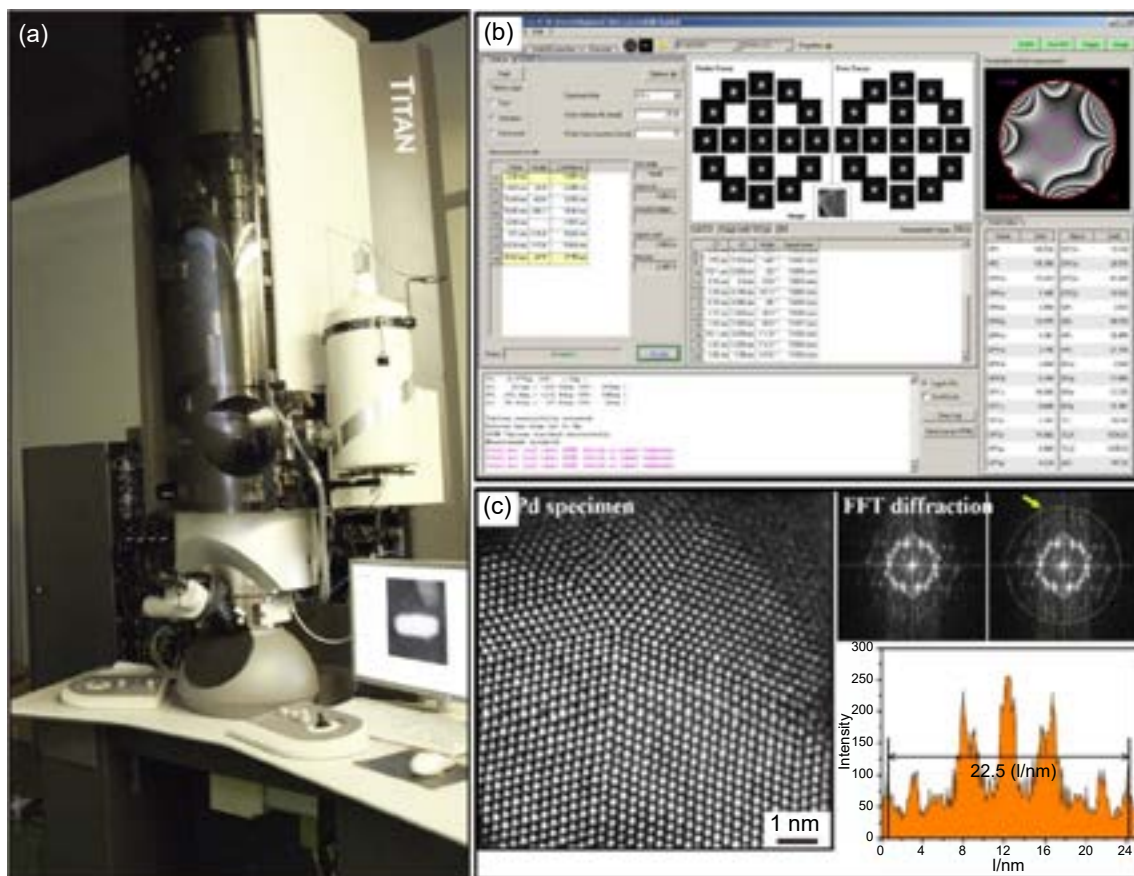


圖 3. (a) 高解析／原子級電子顯微鏡 FEI Titan Chemi-STEM。(b) DCOR 像差修正器軟體之介面。(c) AuPd 標準校正原子影像，搭配快速傅立葉變換法回推當下機台之解析能力。此電子顯微鏡之實驗，由儀科中心提供技術支援。此圖源自於：鍾采甫博士－博士論文(標題：AA7050 (Al-Zn-Mg) 和 AA2050 (Al-Cu-Li) 鋁合金原子級析出物之演化，<https://hdl.handle.net/11296/79q76h>)

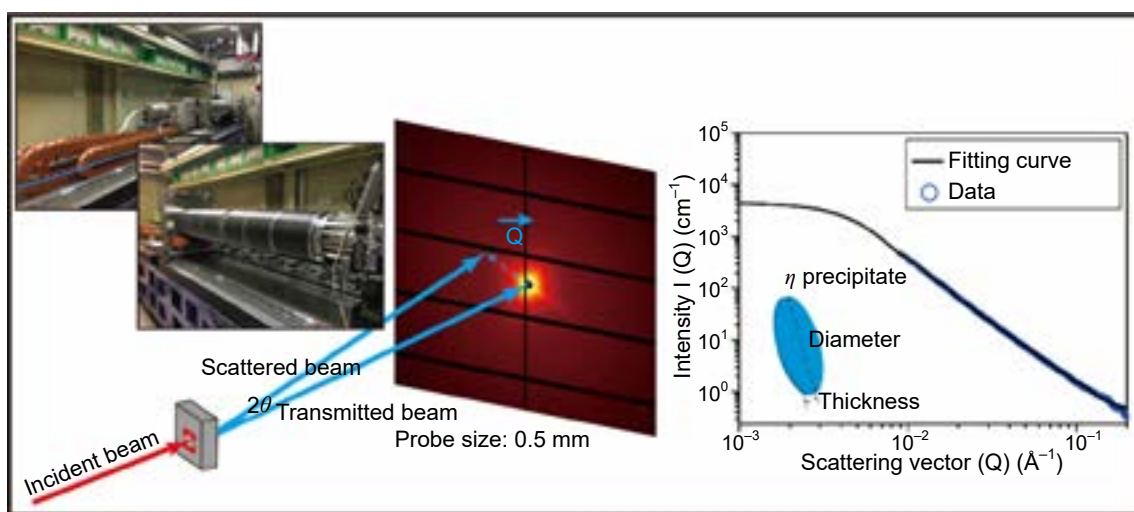


圖 4. (a) 以同步輻射中心 BL23A beamline 之 X-ray 小角度散射儀搭配二維散射圖形 (2D pattern) 與一維強度－散射向量曲線圖，可解析奈米析出物形貌與定量參數。

三、高強度七系列鋁合金奈米析出物結構

順沿著鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，可觀察到圓形薄片狀 η_2 析出物 (disk-like morphology)，豎立於鋁合金基地 $(1\bar{1}1)_{\text{Al}}$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{Al}}$ 平面，如圖 5(a)，紅色與橘色箭頭所示。而 η_2 析出物與鋁合金基地方位關係則呈現： $(0001) \eta_2 // (1\bar{1}1)_{\text{Al}}$ and $[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{\text{Al}}$ ，如表 1。於三維空間分布下， η_2 析出物可生長在鋁合金基地四個 $\{111\}_{\text{Al}}$ 平面上 (即 4 個 η_2 析出物變體 (variants)，而變體相互之間擁有對稱且等效之方位關係)。然而，電子顯微鏡影像，於鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸，僅能觀察到 2 個 η_2 析出物變體存在 (生長於 $(1\bar{1}1)_{\text{Al}}$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{Al}}$ 平面上的 η_2 析出物變體)，此情況亦可依循晶軸關係方程式 (zone equation)⁽¹²⁾ 來加以驗證。再者，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面之 2 個圓形薄片狀 η_2 析出物變體，其樣貌由於三維影像投影至二維平面結果，則呈現圓短橢球狀。此條件下，利於量測 η_2 析出物或者成長平面 (habit plane) 與鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸正交其他仍為圓形薄片狀析出物，如：GP II zones 和 η' 析出物⁽²⁾。然而，藉由穿透式電子顯微鏡影像，量測圓形薄片狀析出物，其直徑尺寸大小而鑑定不同種類。以七系列鋁合金為例，直徑大小約微 5 nm 圓形薄片狀析出物，可視為 GP II zones；直徑大小約 15–20 nm 圓形薄片狀析出物，可視為 η' 析出物。直徑大小大於 20 nm 圓形薄片狀析出物，可視為 η 析出物。但此方法，往往會受限於試樣準備時橫截面 (cross section) 位置不同，析出物被截取出投影影像大小有所不同，而產生誤差。此外，藉由電子顯微鏡影像觀察鋁合金析出物，其對比影像，若有呈現白色對比，如圖 5(a)，黑色圓框所示，可視為電解拋光樣品準備過程時，部分析出物被溶解，於穿透式電子顯微鏡試樣上所殘留的孔洞。另一方面，圖 5(b)，於高倍率下，可觀察到多型態析出物散布於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面。除了既有圓短橢球狀形貌之析出物，其大小約於 20 奈米，如圖 5(b) 紅色箭頭所示。仍可觀察圓型析出物，如圖 5(b) 藍色箭頭所示，甚至尺寸小於 10 奈米的析出物，如圖 5(b) 黃色箭頭所示，分別存在於鋁合金基地。如何判斷這些析出物是否為 GP II zones、 η' 和 η 析出物，而延伸至其相互之間的成核成長機制，進而影響高強度七系列鋁合金其機械性能之表現，更是值得關注的課題。

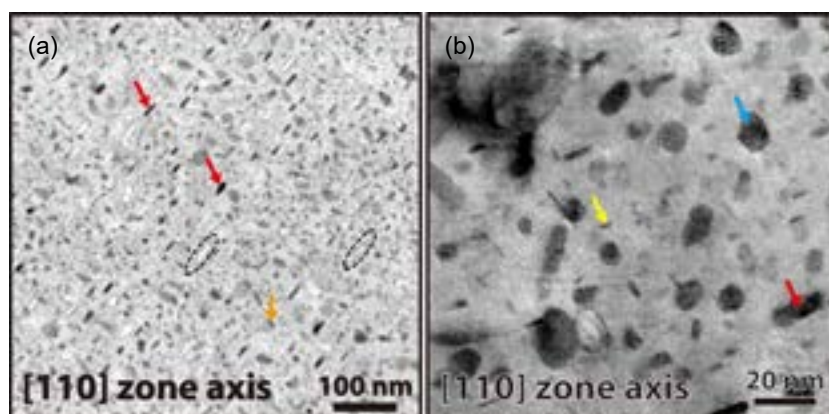


圖 5. 傳統穿透式電子顯微鏡影像 (TEM micrograph)，解析高強度七系列鋁合金基地內之奈米析出物之結構。(a) 低倍率下，順沿 Two-step (7050) 試樣之鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸，可觀察到奈米尺度且豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面之析出物，其呈現黑色影像對比，如紅色和橘色箭頭所示；而相似形貌但為白色影像對比，如黑色虛線圓框所示，則為電解拋光過程，被溶解的析出物，所殘留於試樣的孔洞。(b) 高倍率下，順沿鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面之多型態奈米析出物 (此圖 4(b)，修訂於文獻⁽²⁾之圖片)。

圖 6(a) 和圖 6(b)，分別以高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像 (Cs-corrected HAADF STEM)⁽¹⁹⁾，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al} // [2\bar{1}\bar{1}0]\eta_1$ 晶軸下，觀察 η_1 析出物之顯微結構。圖 6(c) 和圖 6(d)，以快速傅立葉轉換法 (fast Fourier transform, FFT) 搭配商業化 CaRIne 繞射圖譜軟體，鑑定 η_1 析出物與鋁合金基地之晶體方位關係， $(10\bar{1}0)\eta_1 // (001)_{Al}$ and $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ ，如表 1 所示。以高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像皆可以快速傅立葉轉換法，轉換出相同的 η_1 析出物繞射圖譜，如圖 6(c)。然而，圖 6(a)，高解析穿透式電子顯微鏡影像卻無法清楚解析 η_1 析出物內部原子布局。相較於圖 6(b)，高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，可提供更細緻的原子排列布局。圖 6(b)，黃色箭頭所示，可視為 η_1 析出物內部的疊差結構 (stacking fault structure)，由狹長的六邊形排列結構與如同三方晶胞 (rhombohedral unit cell) 排列結構所組成。此現象，如同先前文獻所指，為 η_1 析出物內在晶界 (internal boundary) 的生成⁽¹⁾。而此疊差結構的兩旁，可視為規律三方晶胞結構 (rhombohedral unit cell) 與相反 180° 的三方晶胞結構 (inverse rhombohedral unit cell) 所組成，即 zig-zag 結構，常以 R/R-1 簡寫表示。另一方面，如圖 6(b)，橘色圓形虛框所示，不規則形狀的狹長形六邊形與 R/R-1 結構參差排列所形成的缺陷結構，可推測為 η_1 析出物於成核成長階段，調適本身內部與鋁合金基地界面之晶格應變 (lattice strain) 所導致，此不規律的原子缺陷結構 (atomic defect structure)，更是無法由傳統高解析穿透式電子顯微鏡影像釐清。圖 6(c) 和圖 6(d)，晶體方位關係的鑑定， $(10\bar{1}0)\eta_1 // (001)_{Al}$ 和 $[11\bar{2}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ ，如表格 1 所示，亦成為提供 η_1 析出物其形貌發展可能的基礎⁽³⁹⁾。藉由析出物與鋁合金基地之晶格匹配 (lattice mismatch) 計算^(2, 22)，探討一個垂直於 η_1 析出物的 (0001) basal plane 方向，即， $[0001]\eta_1 // [1\bar{1}0]_{Al}$ 與在 η_1 析出物的 (0001) basal plane 上，最有可能的成長方向，即， $[10\bar{1}0]\eta_1 // [001]_{Al}$ 和 $[11\bar{2}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ ，而此三方向的 lattice mismatch 計算⁽³⁹⁾，如下所述：

$$\begin{aligned}\delta[0001] &= |d(0001)\eta_1 - 3 d(1\bar{1}0)_{Al}| / 3 d(1\bar{1}0)_{Al} \approx 3.4\% ; \\ \delta(p)[11\bar{2}0] &= |d(11\bar{2}0)\eta_1 - d(110)_{Al}| / d(110)_{Al} \approx 12\% \text{ 和} \\ \delta(p)[10\bar{1}0] &= |d(10\bar{1}0)\eta_1 - d(001)_{Al}| / d(001)_{Al} \approx 7.7\% .\end{aligned}$$

則，沿 η_1 析出物的 basal plane 方向有最小的 lattice mismatch 數值，而 η_1 析出物的 basal plane 上， $[10\bar{1}0]\eta_1$ 和 $[11\bar{2}0]\eta_1$ 方向，其 lattice mismatch 數值可視為差異甚小。則 η_1 析出物沿 $[0001]\eta_1$ 方向成長速度較快，整體利於 η_1 析出物形貌趨近於長軸較長的六立方柱 (hexagonal rod-like)。

圖 7(a) 和圖 7(b)，分別為高解析穿透式電子顯微鏡影像 (high-resolution TEM micrograph) 與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像⁽¹⁹⁾，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al} // [10\bar{1}0]\eta_2$ 晶軸下觀察 η_2 析出物之顯微結構。圖 7(c) 和圖 7(d)，以快速傅立葉轉換法搭配商業化 CaRIne 繞射圖譜軟體，鑑定 η_2 析出物與鋁合金基地之晶體方位關係， $(0001)\eta_2 // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ ，如表 1 所示。根據文獻指出^(2, 19)，而 η_2 析出物與 η' 析出物，兩者與鋁合金基地方位關係相同，即， $(0001)\eta' // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta' // [110]_{Al}$ 和 $(0001)\eta_2 // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ ，如表格 1 所示。由一般低倍率穿透式電子顯微鏡影像，藉由析出物與鋁合金基地生長面，即， $(1\bar{1}1)_{Al}$ 平面，再加上 η_2 析出物為時效熱處理末期的產物，相對於初期 η' 析出物， η_2 析出物尺寸較大。根據上述兩點，來簡易區別 η_2 析出物與 η' 析出物的不同；然而此方法往往會因為穿透式電子顯微鏡影像為二維空間投影影像上而判斷錯

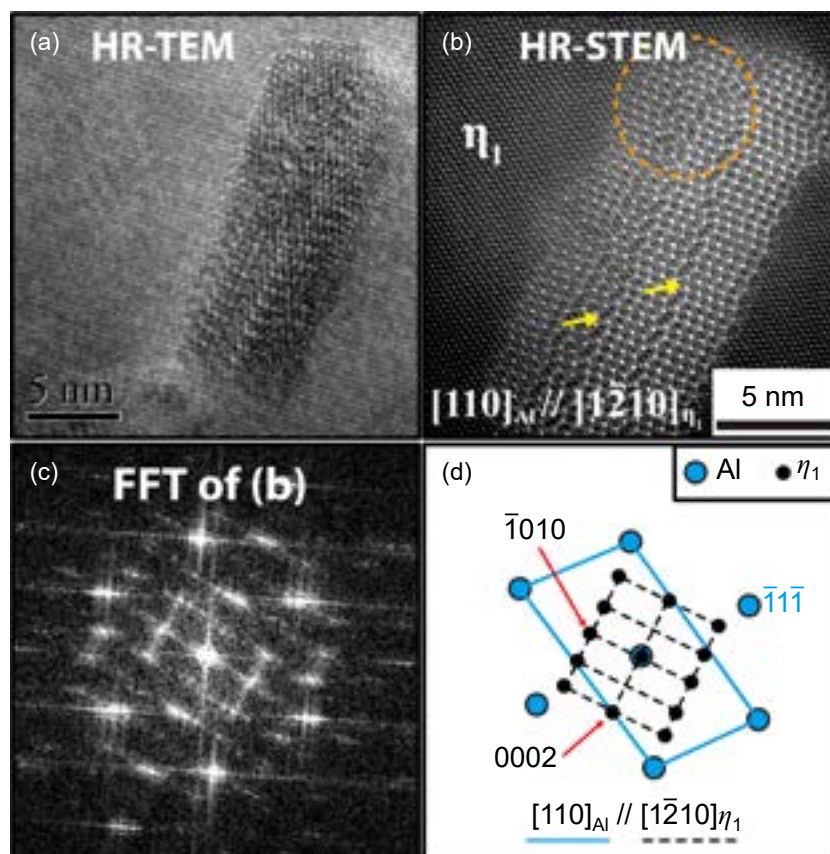


圖 6. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{Al} // [1\bar{2}10]_{\eta_1}$ 晶軸下，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之 η_1 析出物。(a) η_1 析出物之高解析穿透式電子顯微鏡影像。(b) η_1 析出物之高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，黃色箭頭所示，可視為 η_1 析出物內部的 stacking fault 結構，而其結構兩旁，可視為規律 zig-zag 結構排列。橘色圓形虛框，則為不規律之狹長六邊形與三方晶胞 (rhombohedral) 排列結構所組成。(c, d) η_1 析出物之快速傅立葉變換法 (FFT) 與 CaRIne 軟體模擬之繞射圖譜，鑑定 η_1 析出物與鋁合金基地的晶體方位關係： $(10\bar{1}0)_{\eta_1} // (001)_{Al}$ 和 $[1\bar{2}10]_{\eta_1} // [110]_{Al}$ 。

誤。因此，藉由兩者快速傅立葉轉換法繞射圖譜，由於 η_2 析出物與 η' 析出物，兩者之間擁有不同 c 軸之晶格常數 (c lattice constant)，即， $8.28 \text{ \AA}$ for η_2 析出物和 $13.03 \text{ \AA}$ for η' 析出物，則可得兩者的 FFT 繞射圖譜沿鋁合金基地 $[1\bar{1}1]_{Al}$ 方向上，其繞射點間距有所不同，即， η_2 析出物有較長的倒置晶格間距；而 η' 析出物其倒置晶格間距較短，即， $|\bar{g}_{(0004)\eta_2}| \cong |\bar{g}_{(111)_{Al}}|$ 和 $|\bar{g}_{(0006)\eta'}| \cong |\bar{g}_{(111)_{Al}}|$ 。故，可藉此鑑定 η' 和 η_2 析出物兩種結構之差異。

藉由高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，除了可觀察到時效熱處理後， η_2 析出物結構形成 sandwiched 原子排列，如圖 7(b) 所示。而高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，擁有較亮對比程度區域，表示為原子序較重的元素，於七系列鋁合金中，可能為銅 (Cu^{29}) 或鋅 (Zn^{30}) 元素所組成；而影像對比較為偏暗區域，則為原子序較低的鎂 (Mg^{12}) 和鋁 (Al^{13}) 元素所組成。而 η_2 析出物與鋁合金基地其轉換界面 (transformation fronts)，易有原子序對比影像較亮區域被觀察到，此區域可視為有部分銅 (Cu^{29}) 或鋅 (Zn^{30})

原子團聚現象產生。先前文獻指出⁽¹⁹⁾，以第一原理計算軟體，模擬 η_2 析出物其 sandwiched 原子排列結構，較亮的原子柱 (atomic column) 為鋅 (Zn) 元素所貢獻；較暗的原子柱則為鎂 (Mg) / 鋅 (Zn) / 鎂 (Mg) 所貢獻。是否在時效熱處理成長過程中，除了 η' 析出物 $\rightarrow$ η_2 析出物的 *in-situ* transformation 成核成長機制⁽²⁾ 以外， η_2 析出物與鋁合金基地的轉換界面 (transformation fronts)，可成為另一種析出物的成核點，而進行如同雙相不銹鋼中的 sympathetic 成核成長機制，而孕育出多型態 η 析出物的可能，是更值得深入研究的。

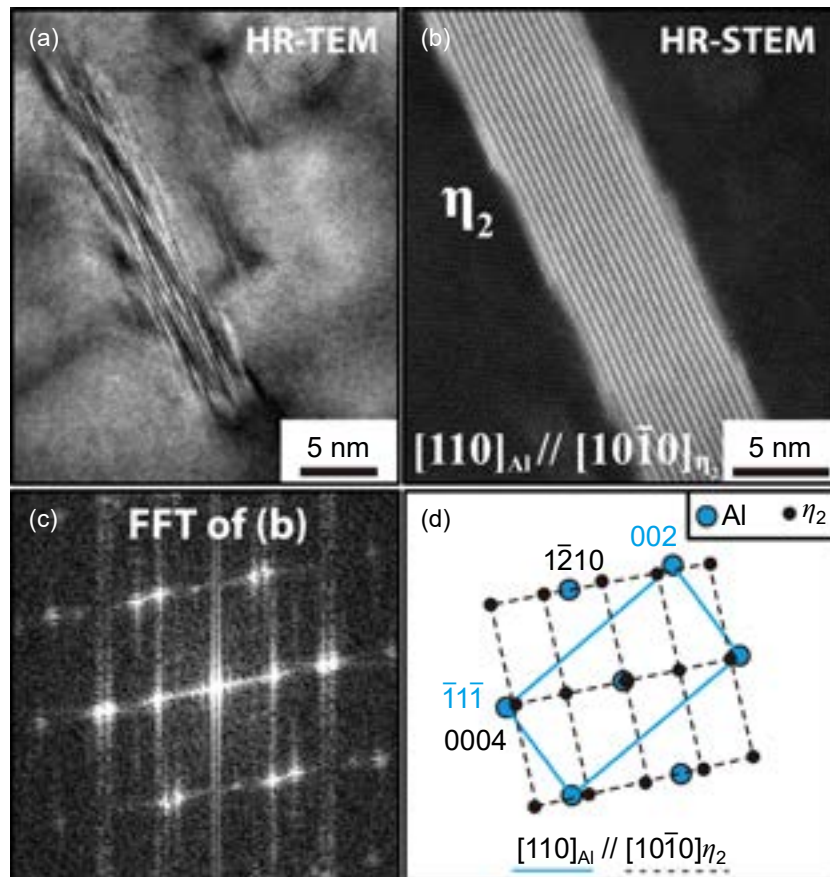


圖 7. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{Al} // [10\bar{1}0]_{\eta_2}$ 晶軸下，觀察豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之 η_2 析出物。(a) η_2 析出物之高解析穿透式電子顯微鏡影像。(b) η_2 析出物之高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像。(c, d) η_2 析出物之快速傅立葉變換法與 CaRIne 軟體模擬之繞射圖譜，鑑定 η_2 析出物與鋁合金基地的晶體方位關係： $(0001)_{\eta_2} // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$ 和 $[10\bar{1}0]_{\eta_2} // [110]_{Al}$ 。

圖 8(a) 和圖 8(b)，分別以高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al} // [0001]_{\eta_4}$ 晶軸下，觀察同一位置同一顆 η_4 析出物之顯微結構。先前文獻指出⁽¹⁹⁾， η_4 析出物擁有 six-fold 原子排列結構，其與鋁合金基地的方位關係如： $(0001)_{\eta_4} // (110)_{Al}$ 和 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta_4} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$ ，如表格 1 所示。 η_4 析出物方位關係的鑑定，依然可藉由高解析穿透式電子顯微鏡影，搭配快速傅立葉轉換法與相對應模擬繞射圖譜加以辨別。然而，其內部原子結構排列，如圖 8(c)，高解析穿透式電子顯微鏡影像無法清

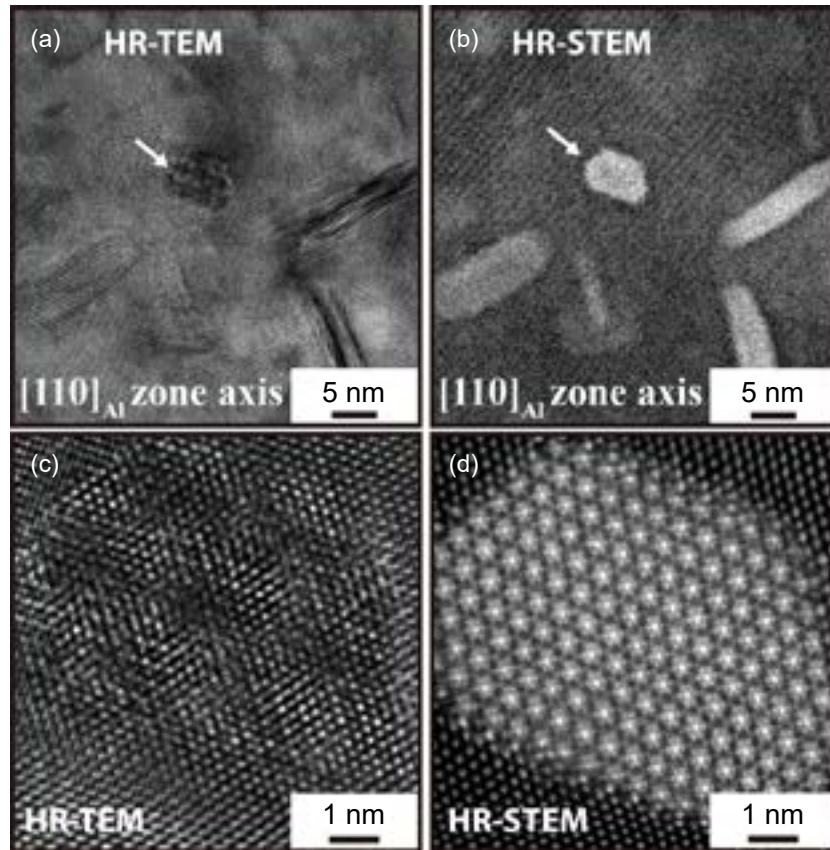


圖 8. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}} // [0001]_{\eta_4}$ 晶軸下，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面之同一顆 η_4 析出物。(a, c) η_4 析出物之高解析穿透式電子顯微鏡影像。(b, d) η_4 析出物之高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像。

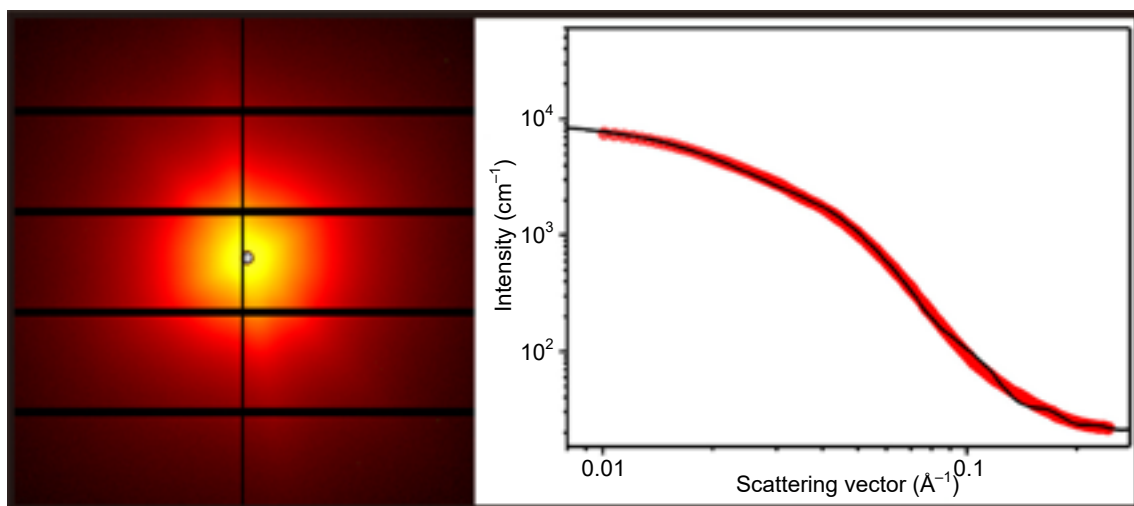


圖 9. X-ray 小角度散射儀搭配二維散射圖形 (2D pattern)，由基地內 η' 析出物和 η 析出物所貢獻。一維強度－散射向量曲線圖，可解析奈米析出物形貌與定量參數⁽¹⁸⁾。

楚獲得原子之間的相對位置，甚至能否藉由內部原子缺陷的存在，來加以判斷 η_4 析出物於成核成長過程當中，是否牽涉內部晶格應變的調適。相對而言，圖 8(d)，藉由高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像觀察，與圖 8(c) 為同一顆 η_4 析出物，卻可清楚鑑定其 six-fold 原子排列結構。進一步來分析，雖然 η_4 析出物其 six-fold 結構，中心點位置相對於周圍六個原子柱位置，中心點擁有較亮影像對比。以第一原理計算軟體模擬推演其結構⁽¹⁹⁾，可發現中心點位置的原子柱，在單位晶胞 (unit cell) 下，是由兩顆鋅 (Zn) 原子所貢獻；另一方面，其周圍擁有較暗對比的原子柱，則為單顆鋅 (Zn) 原子所貢獻。更值得一提，其周圍六個較暗對比的原子柱，沿 c 軸方向的高低卻有所不同，即以中心點位置為 63 旋轉軸。然而，在析出時效熱處理過程中，是否會有溶質原子元素，如：銅 (Cu) 元素等等，擴散進入 η_4 析出物，進而改變其原子排列與結構，最終影響其機械性能的不同，是值得深入研究的議題。

析出物定量方面，以穿透式電子顯微鏡觀察並搭配同步輻射 X-ray 小角度散射，可完整鑑定微觀析出物之顯微結構與定量巨觀下析出物的數量、形貌和尺寸大小。圖 9，由 X-ray 小角度散射儀搭配二維散射圖形 (2D pattern)，其趨近等軸的光譜圖案，是由基地內部 η' 析出物和 η 析出物所貢獻。可就由二維散射圖形的全積分轉換為一維強度—散射向量曲線圖，並搭配相對應兩個圓片狀公式 (分別代表 η' 析出物和 η 析出物) 進行模擬：

$$I(Q)_{disk} = \frac{f_v}{\pi r^2 L} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[2\Delta\rho(\pi r^2 L) j_0 \left(Q \frac{L}{2} \cos\theta \right) \frac{j_1(Qr \sin\theta)}{Qr \sin\theta} \right]^2 \sin\theta \, d\theta$$

其中 $\Delta\rho$ (scattering-length-density, SLD) 為鋁合金基地和析出物散射密度差值。(η' 析出物的 SLD 為 $1.52 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ ； η 析出物的 SLD 為 $1.95 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$)⁽¹⁸⁾、 f_v 為奈米顆粒之體積百分率、 r 和 L 分別為圓片狀奈米顆粒之半徑與厚度大小、 j_0 和 j_1 為 Bessel function 與 θ 為相對於 Q ，所有於空間分布角度之圓片狀奈米顆粒。其結果如表 2。

表 2. 由一維強度—散射向量曲線圖分析之 η' 析出物和 η 析出物尺寸大小與體積百分率。

Ageing time	phase	Pure ageing treatment		
		Relative Vol fraction	diameter (nm)	thickness (nm)
8H	η'	0.38	11.2	3.7
	η	0.50	23.7	6.1

另一方面，七系列鋁合金基地中，常見的第二相 (second phase)，如： AlMn_6 ，往往涉及奈米析出物的成核成長機制。初期時效熱處理階段，第二相 AlMn_6 與鋁合金基地的界面，往往因為高溫固溶熱處理後，是否以水淬法快速降溫？實際上，其界面冷卻速度往往相對於鋁合金基地而言來的慢，導致第二相 AlMn_6 界面成易成為奈米析出物成核位置，圖 10(a) 所示，順沿鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，觀察到薄片狀 GPII zones 生成於第二相 AlMn_6 界面，且 GPII zones 成長於鋁合金 $\{111\}_{\text{Al}}$ 平面 (黃色箭頭所示)。此成核成長機制近似於 sympathetic 成核成長機制。故此現象，往往造成過多的溶質原子消耗於時效熱處理初期，而使後續時效熱處理無法達機械性能最佳化。是否能藉由添加不同種合金元素，如：銀 (Ag)、鈷 (Co) 或鉭 (Ta) 元素，來改變第二相 AlMn_6 其界面晶格應變程度，更是值得探討的課題。

除此之外，第二相 AlMn_6 其界面由 *sympathetic* 成核成長機制，生成新的奈米析出物。亦可於時效熱處理階段後期被觀察到。圖 10(b) 所示，順沿鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，觀察到多型態 η 析出物成核成長於第二相 AlMn_6 界面。更值得一提，此多型態 η 析出物有明顯兩種原子布局於內部，*six-fold* 原子排列 (黃色箭頭所示) 與 *sandwiched* 原子排列 (綠色箭頭所示)。此情況，可假定為第二相 AlMn_6 界面成核成長出近似擁有 *six-fold* 原子排列的 η_4 析出物，而伴隨著時效熱處理過程，溶質原子，如：銅 (Cu)，由擴散方式靠近此析出物，而如同 *in-situ* transformation 機制一樣，逐步轉換為 *sandwiched* 原子排列的析出物。然而，是否為銅 (Cu) 溶質原子團聚而誘發相轉換，更需再藉由原子級元素成份分析技術來分析。除此之外，是否為銅 (Cu) 溶質原子團聚而誘發新的 η 析出物成核與成長，而非相轉換，亦是值得探討的議題。

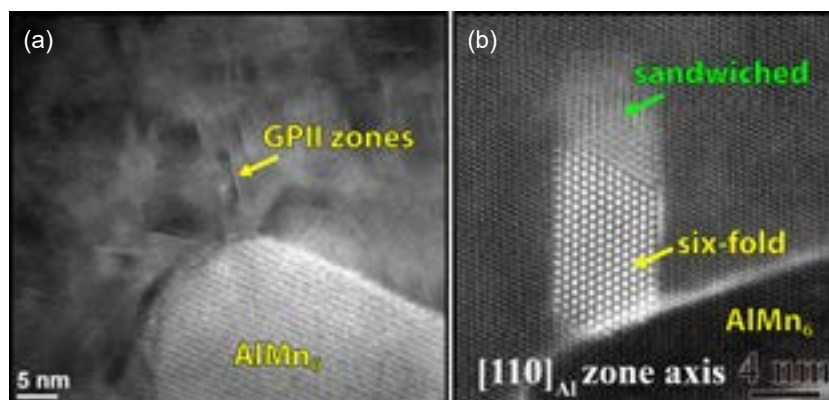


圖 10. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，觀察成核成長於第二相 AlMn_6 界面之奈米析出物。(a) 時效熱處理初期階段，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面，*GPII zones* 核成長於 AlMn_6 第二相界面。(b) 時效熱處理後期階段，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面，同時擁有 *sandwiched* 和 *six-fold* 原子排列之奈米 η 析出物核成長於第二相 AlMn_6 界面。

然而，透過高解析穿透式電子顯微鏡影像搭配高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，順沿特定鋁合金晶軸方向觀察二維顯微結構影像，往往會因為析出物之間的相對位置，而造成析出物成核與成長判斷出現問題。例如，互相連結的兩個析出物，是由其中一個析出物界面成長出來另一個析出物？或是兩個析出物，在三維空間下，兩個析出物是互相重疊？或者是相互平行只是影像投影所造成重疊，此類問題，往往於二維顯微結構影像成為極高的挑戰。近年來，三維原子影像拍攝技術搭配影像演算重構⁽⁴⁰⁾，逐步建立起另一個維度觀察金屬合金奈米析出物的契機。藉由聚焦離子束顯微鏡 (*focus ion beam microscopy*, *FIB*) 至備金屬 3D 針尖試片，易造成 TEM 金屬試片表面無可避免損傷。本研究由儀科中心與國立清華大學陳健群教授實驗室，提供儀器設計與技術支援協助下，改良原有雙噴頭電解拋光系統，如圖 11(a) 至 11(c) 所示。而初步金屬 3D 針尖試樣成果，如圖 11(d) 和 11(e) 所示，此尖端可達 150 nm 以下之條件。未來進一步應用此方法，搭配適當影像演算重構法，可進一步彌補金屬合金內，由二維穿透式電子顯微鏡影像解析奈米析出物相互之間影響的不足。

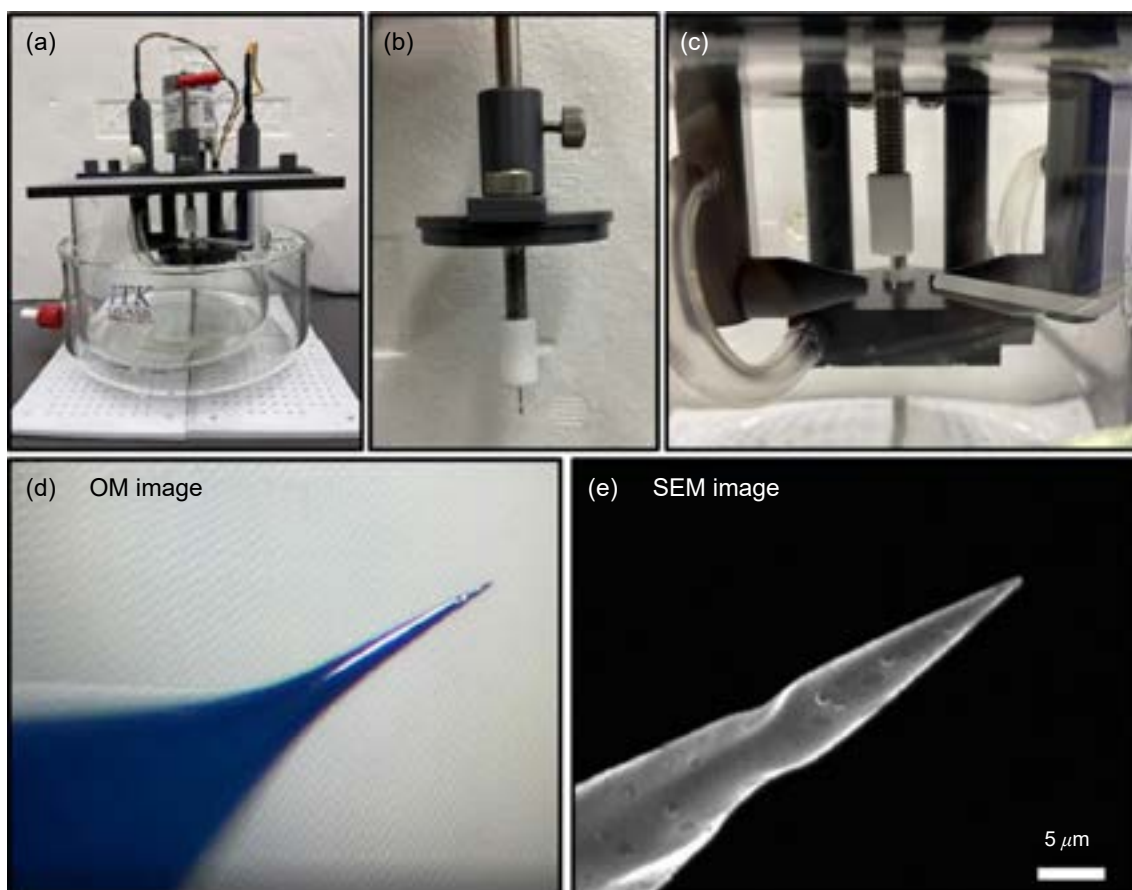


圖 11. (a-c) 改良版 3D 針尖雙噴頭電解拋光系統。(d) 以光學顯微鏡 (optical microscopy, OM) 拍攝由改良版 3D 針尖雙噴頭電解拋光系統製備之 3D 針尖試樣前端。(e) 以掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 拍攝由改良版 3D 針尖雙噴頭電解拋光系統製備之 3D 針尖試樣前端。此實驗，由儀科中心與國立清華大學陳健群教授實驗室，提供儀器設計與技術支援。

六、結論

透過高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，進一步解析七系列鋁合金，常見的多型態奈米 η 析出物 (η_1 、 η_2 和 η_4) 之顯微結構。而搭配快速傅立葉轉換法與模擬相對應繞射圖譜，可鑑定 η_1 、 η_2 和 η_4 析出物與鋁合金基地的晶體方位關係。進一步，分別釐清相對應 $(11\bar{2}0)\eta_1$ 、 $(10\bar{1}0)\eta_2$ 和 $(0001)\eta_4$ 晶面，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 晶面，所呈現 zig-zag、sandwiched 和 six-fold 原子排列結構情況。此外，奈米析出物定量可用 X-ray 小角度散射加以分析，且奈米析出物之間的演化，如：GP II zones 或多型態奈米 η 析出物，亦可藉由 sympathetic 成核成長機制，發生於第二相 $AlMn_6$ 界面。另一方面，奈米析出物之間相對位置，更可於未來藉由 3D 針尖電子顯微鏡影像重構，進一步釐清奈米析出物之間的演化關係。

參考文獻

1. A. Bendo, K. Matsuda, S. Lee, K. Nishimura, N. Nunomura, H. Toda, M. Yamaguchi, T. Tsuru, K. Hirayama, K. Shimizu, H. Gao, K. Ebihara, M. Itakura, T. Yoshida, S. Murakami, *J. Mater. Sci.*, **53** 4598 (2018).
2. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, B.-M. Huang, Z. Shi, J. Lin, T. Ohmura, J.-R. Yang, *Acta Mater.*, **149**, 377 (2018).
3. G. Sha, A. Cerezo, *Acta Mater.*, **52**, 4503 (2004).
4. S. Ringer, K. Hono, *Mater. Charact.*, **44**, 101 (2000).
5. K. Matsuda, T. Yasumoto, A. Bendo, T. Tsuchiya, S. Lee, K. Nishimura, N. Nunomura, C.D. Marioara, *Materials Transactions*, 1688 (2019).
6. P. Ma, C. Liu, Q. Chen, Q. Wang, L. Zhan, J. Li, *Journal of Materials Science & Technology*, **46** 107 (2020).
7. H. Zhao, F. De Geuser, A. Kwiatkowski da Silva, A. Szczepaniak, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe, *Acta Mater.*, **156**, 318 (2018).
8. A. Lervik, E. Thorsen, J. Friis, C.D. Marioara, S. Wenner, A. Bendo, K. Matsuda, R. Holmestad, S.J. Andersen, *Acta Mater.*, **205**, 116574 (2021).
9. J. Yang, C. Huang, C. Yang, J. Horng, *Mater. Charact.*, **30**, 75 (1993).
10. H.K.D.H. Bhadeshia, R. Honeycombe, *Stainless steel, Steels: microstructure and properties*, Butterworth-Heinemann, Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 259-286 (2011).
11. W. Yang, S. Ji, M. Wang, Z. Li, *J. Alloys Compd.*, **610**, 623 (2014).
12. D. Mc Kie, C. Mc Kie, *Metall. Trans. A*, **11**, 739 (1980).
13. A. Inoue, T. Masumoto, *Metallurgical Transactions A*, **11**, 739 (1980).
14. H. Aaronson, C. Wells, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, **8**, 1216 (1956).
15. H.I. Aaronson, G. Spanos, R.A. Masamura, R.G. Vardiman, D.W. Moon, E.S.K. Menon, M.G. Hall, *Materials Science and Engineering: B*, **32**, 107(1995).
16. C.Y. Chen, H.W. Yen, J.R. Yang, *Scripta Mater.*, **56**, 673 (2007).
17. L. Zhan, J. Lin, T.A. Dean, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **51**,1 (2011).
18. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, C.-L. Tai, M. Shiojiri, C.-N. Hsiao, C.-S. Tsao, W.-C. Li, Z. Shi, J. Lin, H.-R. Chena, J.-R. Yang, *Mater. Sci. Eng. A*, **815**, 141213 (2021).
19. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, M. Shiojiri, C.-N. Hsiao, W.-C. Li, C.-S. Tsao, Z. Shi, J. Lin, J.-R. Yang, *Acta Mater.*, **174**, 351 (2019).
20. C.C. Software, CaRIne Crystallography Software, please refer to the website: <http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr/>.
21. A. Bendo, K. Matsuda, A. Lervik, T. Tsuru, K. Nishimura, N. Nunomura, R. Holmestad, C.D. Marioara, K. Shimizu, H. Toda, *Mater. Charact.*, 109958 (2019).
22. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, C.-N. Hsiao, W.-C. Li, B.-M. Huang, C.-S. Tsao, Z. Shi, J. Lin, P.E. Fischione, T. Ohmura, J.-R. Yang, *Int. J. Lightweight Mater. and Manuf.*, **1**, 142 (2018).
23. J. Gjønnes, C.J. Simensen, *Acta Metall.*, **18**, 881 (1970).
24. H. Degischer, W. Lacom, A. Zahra, C. Zahra, *Zeitschrift für Metallkunde*, **71**, 231 (1980).
25. P. Auger, J. Raynal, M. Bernole, R. Graf, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **71**, 557 (1974).
26. C.D. Marioara, W. Lefebvre, S.J. Andersen, J. Friis, *J. Mater. Sci.*, **48**, 3638 (2013).
27. G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon, *Acta Mater.*, **57**, 3123 (2009).
28. P.A. Thacker, *J. Inst. Met.*, **96** (1860), 228 (1968).
29. H. Löffler, I. Kovacs, J. Lendvai, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2215 (1983).
30. D. Godard, P. Archambault, E. Aeby-Gautier, G. Lapasset, *Acta Mater.*, **50**, 2319 (2002).
31. X.Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes, L.R. Wallenberg, *Acta Mater.*, **47**, 2651 (1999).
32. A. Lervik, C.D. Marioara, M. Kadanik, J.C. Walmsley, B. Milkereit, R. Holmestad, *Mater. Des.*, **186**, 108204 (2020).
33. H. Schmalzried, V. Gerold, **49**, 291 (1958).
34. M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, *Acta Mater.*, **53**, 2881 (2005).
35. J.C. Werenskiöld, A. Deschamps, Y. Bréchet, *Mater. Sci. Eng. A*, **293**, 267 (2000).
36. J.D. Embury, R.B. Nicholson, *Acta Metall.*, **13**, 403 (1965).
37. 蕭健男, 科儀新知, **206**, 36 (2014).

38. S.R. Kline, *Journal of applied crystallography*, **39**, 895 (2006).
39. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, C.-N. Hsiao, W.-C. Li, T. Ohmura, M. Shiojiri, J.-R. Yang, 時效熱處理對 AA7050 鋁合金其 η_1 -MgZn₂ 析出物之顯微結構影響, 台灣金屬熱處理學會論文, (2018).
40. C.-C. Chen, C. Zhu, E.R. White, C.-Y. Chiu, M.C. Scott, B.C. Regan, L.D. Marks, Y. Huang, J. Miao, *Nature*, **496**, 74 (2013).

作者簡介

鍾采甫先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現為國立陽明交通大學材料科學與工程學系所助理教授。

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

楊侑倫先生為英國帝國理工學院博士，現為國立臺北科技大學機械工程系助理教授。

Yo-Lun Yang received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Cheng Kung University, UK. He is currently an Associate Professor in the Department of Mechanical Engineering at National Chiao Tung University.

蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現為國研院台灣儀器科技研究中心真空鍍膜與光學元件研究員兼組長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He is currently a Division Director and Researcher Fellow in Vacuum & Optical Components Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

曹正熙先生為國立清華大學工程與系統科學系所博士，現為國立台灣大學材料系副教授與行政院原子能委會核能研究所研究員。

Cheng-Si Tsao received his Ph.D. in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University. He is currently an Associate Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University and a Researcher in Institute of Nuclear Energy Research, Taoyuan, Taiwan.

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

Wei-Chih Li received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He currently works for E.A. Fischione Instruments.

楊哲人先生為英國劍橋大學材料科學博士，現為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所特聘教授。

Jer-Ren Yang received his Ph.D. in the Department of Materials Science & Metallurgy at University of Cambridge, UK. He is currently a Distinguished Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.

以高解析穿透式電子顯微鏡搭配 電子能量損失譜儀重構元素電 子、鍵結、成份空間分布

Rebuilt Space Distribution of Electronic Properties, Bonding Status and Element Compositions by Electron Energy Loss Spectrometer in Transmission Electron Microscopy

楊子逸，闕郁倫

Tzu-Yi Yang, Yu-Lun Chueh

本文主要介紹電子能量損失譜儀 (EELS) 的工作原理，以及不同能譜區間能提供哪些之資訊，並比較傳統穿透式電子顯微鏡中常用的成份分析工具 X 射線能量散布分析儀 (EDS) 的差異。在成份分析中 EELS 可提供更準確的低原子序元素成份定量，且由元素特徵峰波形的差異可分析成份鍵結方式；此外在較低能量電漿峰區域更能藉此分析區域的電子性質，包含能隙形式、大小以及介電性質差異。最後，本團隊展示應用電子能量損失譜儀解析機制的三個研究，銅奈米線電阻式記憶體、奈米螺旋二硒化鉬陣列鋁離子能量儲存電池陰極充放電機制、鹼金屬摻雜控制銅銦鎵硒薄膜太陽能電池薄膜成長。

In this article, we introduce the working mechanism of electron energy loss spectrometer (EELS) in transmission electron microscopy (TEM) and the differences compared with energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS), which is traditional composition analysis method used in TEM. For the composition analysis, the EELS can not only provide more accurate composition quantification of elements with lower atomic number but also distinguish the bonding type by shape of characteristic peaks. Besides, we can know the electronic characteristics, such as band gap and dielectric difference at atomic scale measured positions at plasmon peak region. Furthermore, three cases measured by EELS were demonstrated, including *in-situ* current-accelerated phase cycling with metallic and semiconducting switchings in copper nano-belts, the working mechanism of MoSe₂ spiral nanorods array as cathode in Al ions energy storage battery, and the diffusion of alkaline elements in CIGS thin film solar cell.

一、簡介

隨著科技的發展，穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM)-X 射線能量散布分析儀 (energy-dispersive X-ray spectrometer, EDS) 已是為最基本且重要的材料分析工具。藉由 TEM 電子繞射影像可分析材料組成形貌、結晶性質以及缺陷分布，搭配 EDS 可分析元素組成，結合兩者即可大致確認材料為何種結晶相的化合物。然而，由於 EDS 本身的兩個工作機制限制，使得原子序較低元素無法實現精準定量。第一，偵測器分析的是外層電子掉落至內層電子空位時放射的特徵 X 光訊號量，原子序較小的元素因為所含有的電子數量較少，所能產生的訊號量遠低於重元素，導致定量時輕元素常常被低估。由於偵測器是透過光電效應將特徵 X 光轉為電子訊號，轉化過程中能量解析度會受到半導體偵測器設計降低，而重元素特徵 X 光有時會與輕元素特徵 X 光能量相近，例如 $S K_{\alpha}$ 2.307 KeV 明顯重疊 $Mo L_{\alpha}$ 2.293 KeV，隨著 EDS 偵測器設計技術演進，目前無窗式大面積偵測器的能量解析度極限仍大約為 0.1 KeV，雖然可透過重元素其他特徵峰值按比例回推，但若輕元素含量實際過低，仍可能計算產生較高誤差。

因此，目前對於輕元素摻雜的相關研究，若成份分析只提供 TEM-EDS 數據，往往只能解釋為比較差異，無法保證其真實含量。而隨著 TEM 冷場電子槍與聚焦電子透鏡系統設計的演進，電子束能量發散遠低於早期熱場式電子槍設計，電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 偵測的非彈性繞射電子訊號能量解析度顯著提高，使得訊號較微弱的元素特徵訊號增強，並顯露出更多精細波形結構。EELS 因此提高其作為另一種可靠的成份組成定量分析工具的可能性，其量測原理相對於 EDS，具有較佳的空間解析度、低原子序元素定量準確度，並可額外提供原子鍵結、電子性質等更精細資訊。

二、EELS 原理⁽¹⁻³⁾

當 TEM 電子束照射樣品時會產生多種光電訊號，EELS 偵測的訊號為入射電子穿透試片過程中，與被原子核束縛的電子或未被束縛的自由電子發生非彈性碰撞散射，入射電子將被撞擊的電子激發至費米能階 (Fermi level) 以上的未被填充能帶，激發不同軌域能帶的電子後，入射電子將會損失不同特定能量如圖 1(a)。接著通過光圈只選取低角度繞射電子進入下方磁力透鏡，損失不同能量的電子受勞倫茲力 (Lorentz force) 產生偏轉差異，最後光電感測器接收不同發散角的電子訊號數，即為最終 EELS 圖譜如圖 1(b)。常見的 EELS 能譜數據，主要可以分成三個區域：零損區、低損失區、高 (核心) 損失區。

0 eV 零損區的零損失峰 (zero loss peak, ZLP) 為未損失能量的直接穿透電子訊號，與電子槍激發的電子束的同調率、能量發散程度，以及後續磁力透鏡造成的像差有關，可作為校正入射電子束品質的依據。零損失峰半高寬越小、波形越銳利，代表後續 EELS 能譜量測具有更好的能量解析度，能夠偵測更細微的鍵結結構資訊。50 eV 以內低損失區 (low loss region) 的電漿峰 (plasmon peak) 為入射電子與未受原子束縛的自由電子，大約為電子由價帶 (valance band) 填滿區域躍遷至導帶 (conduction band) 未填滿區域的能量損失，故電漿峰低能量截止位置大約等於能隙 (energy bandgap) 大小⁽⁴⁾，圖 2(a) 為單層 WS_2 透過一次微分最大值擬合得到能隙約為 1.3 eV 與文獻電子密度泛函理論 (density functional theory, DFT) 計算理論值相似。同時，訊號強度與該能量下能被游離的電子密度、生命週期有關，故可推導出

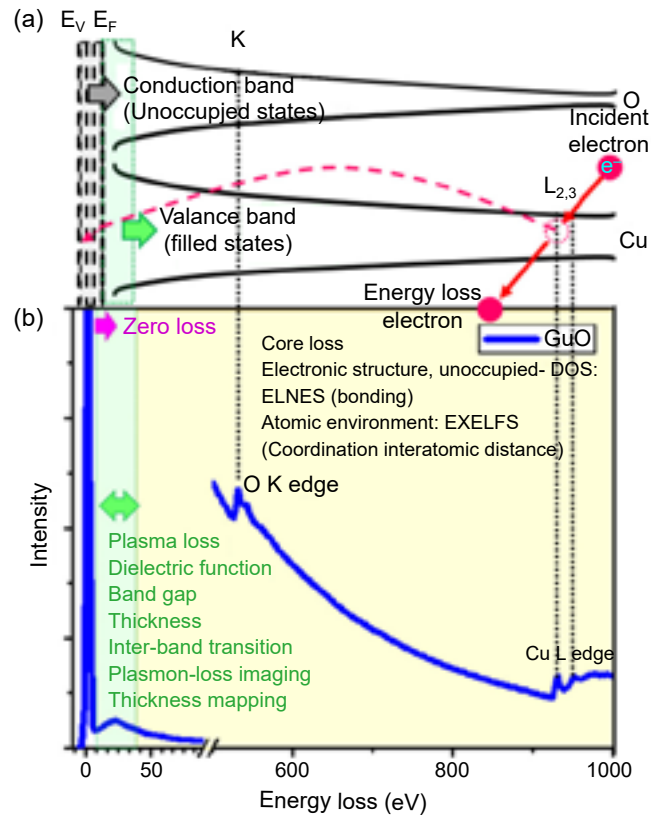


圖 1. (a) 非彈性碰撞散射電子能量損失示意圖⁽³⁾；(b) EELS 圖譜 Plasma Loss, Core Loss 區段 (以 CuO 為例)。

直接能隙 (direct energy bandgap) 具有強度上升較快的截止邊，而非直接能隙 (indirect energy bandgap) 躍遷機率較低，截止邊強度上升速度較慢⁽⁵⁾。如圖 2(b) 透過擬合 $b = 0.5$ 時可得到最相似曲線，驗證單層 WS_2 確實如文獻為直接能隙材料⁽⁶⁾。另外整體波形與波峰電子能帶密度有關，可以估算試片厚度及介電性質，並可作為材料辨識指紋如圖 2(c)。金屬銅能隙為 0，自由電子形成電子海，故可以在較低的特定能量快速大量游離；而氧化銅由於極化效應增加對電子的吸引效果，故需要較高能量游離自由電子，可驗證極性高介電材料具有較平緩、能量位置較高的電漿峰。

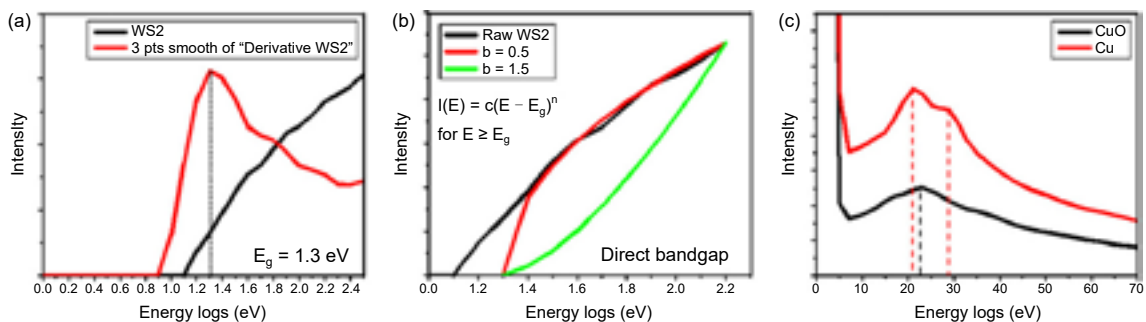


圖 2. 電漿峰截止邊 (a) 能隙⁽⁴⁾ 與 (b) 能帶過渡狀態⁽⁵⁾；(b) CuO/Cu 電漿峰指紋

50 eV 以上的高 (核心) 損失區 (high [core] loss) 存在由元素電子殼層游離 (ionization) 的特徵峰，主要可分為三個部分：最低游離能、近邊精細結構 (energy loss near edge structure, ELNES)、擴展能量損失精細結構 (extended energy loss fine structure, EXELFS) 如圖 3(a)。低能量截止位置為此元素電子殼層最低的游離能量 (EC)，隨著元素原子序上升，由於外殼層電子增加，相同殼層電子受到原子核束縛上升，游離能量上升；同元素外殼層束縛力較低，游離能較低。由 EC + 50 eV 的範圍內為近邊精細結構 (ELNES)，此部分表現元素電子鍵結狀態，可對不同結構建立特定鍵結基準線，進行線性擬和還原混和結構的比例。EC + 50 eV 的範圍外為擴展能量損失精細結構 (EXELFS)，此部分表現為該元素在該結構中周圍元素堆疊狀況，本實驗室目前正在研究以此驗證單層二維非對稱金屬硫族化物 (mono-layer 2D janus transition metal dichalcogenides (TMDCs))。

三、實際案例機制驗證

1. Cu 奈米線電阻式記憶體高／低電阻態操作過程氧化態變化⁽⁷⁾

本實驗室 2021 年透過 TEM-EELS 解明 Cu 奈米線電阻式記憶體操作機制如圖 3(b-e)，通電操作前由 TEM-EELS 可驗證 Cu 奈米線為均勻金屬態，而在通電進行 reset 後，可發現頂部、底部會隨著通電 Cu 會吸引大氣以及下方 SiO₂ 內的 O 而氧化為高阻態的 CuO，EELS 圖譜證明氧化區域 Cu L 峰會有明顯的氧化特徵波峰，而未氧化區域仍為平緩的金屬態特徵波形。

2. 三維 MoSe₂ 螺旋奈米柱陣列應用於 Al 離子電池⁽⁸⁾

本團隊於 2020 年利用斜角載台電子束蒸鍍系統 (GLAD) 於柔性聚醯亞胺 (PI) 基板蒸鍍 Mo 螺旋奈米柱陣列，之後透過電漿輔助硒化為 MoSe₂，之後將其應用為 Al 離子電池陰極，電解液為 AlCl₃+EMIC 溶液。不含黏著劑的 MoSe₂ 奈米螺旋柱陣列應用於鋁離子電池陽極，在 0.3 A/g 的電流密度下顯示出高達 753 mAh/g 的電荷密度，並且在高電流密度 5 A/g 反覆充放電 10,000 次後仍可保持 138 mAh/g 的高電荷密度。透過 EELS 驗證，電池放電過程中 Al 會插層至層狀 MoSe₂ 間，形成 Al_xMoSe₂；在充電後 Al 會幾乎離開陰極，剩餘會改以 AlCl₄⁻ 的形式殘留在 MoSe₂ 奈米螺旋陣列中，如圖 4。本結果驗證此鋁離子電池系統 AlCl₃+EMIC 電解液在充放電時可順利不破壞結構反覆進行 Al 離子吸脫附，可用於未來柔性和可穿戴電子設備中的儲能設備應用。

3. Na 摻雜 CIGS 薄膜太陽能電池

CIGS 薄膜太陽能電池已蓬勃發展至今二十餘年，已有多項文獻描述透過鹼金屬 (鈉、鉀、鉍) 摻雜，可佔據 CIGS 晶格中 +1 價 (Cu⁺) 缺陷位置，可減少晶粒內載子再复合效應，但鹼金屬摻雜在整個晶粒、薄膜中的分佈，以及實際含量一直無法透過簡易的方法檢測。本團隊利用濺鍍在 Na 玻璃表面鍍製 Mo 底電極以及 CuInGa 合金前驅物，再透過化學氣相沉積法 Se、S 化為完整 CIGS 後，再透過電子束蒸鍍系統鍍製 NaF 於表面，後透過後退火使其擴散至吸收層，再透過化學水浴法鍍 ZnOS 作為緩衝層，最後透過濺鍍 ZnO 作為 N-type 透明導電層。藉由 EELS 成份 mapping 以及線掃描，可以確認 Na 再退火後確實均勻擴散至整體吸收層，而在底電極靠近 Na 玻璃的部分，會有背向擴散 Na 含量較高的現象，如此驗證此蒸鍍 NaF 後退火製程的高光電流表現，得利於 Na 離子均勻摻雜在整體吸收層中，無形成二次相造成額外的電荷缺陷，如圖 5。

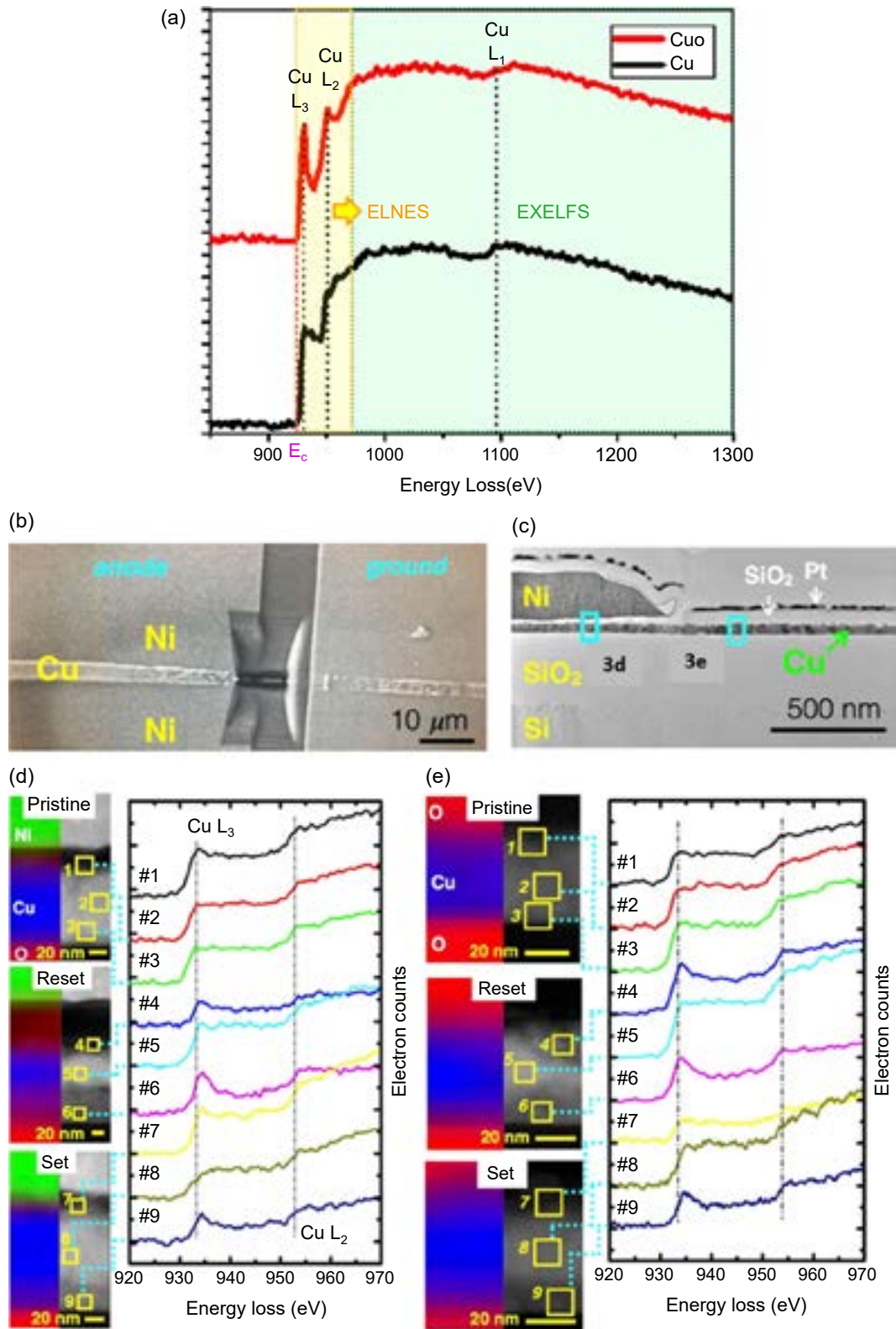


圖 3. (a) Cu, CuO 之 Cu L 元素游離特徵峰比較；Cu 奈米線電阻式記憶體高／低電阻態 Cu L 峰操作過程氧化態變化 (b) 元件俯視圖以及 FIB 橫切面位置 (c) TEM 橫截面 (d) 電極下方 EELS 檢測 (e) 通道 EELS 檢測

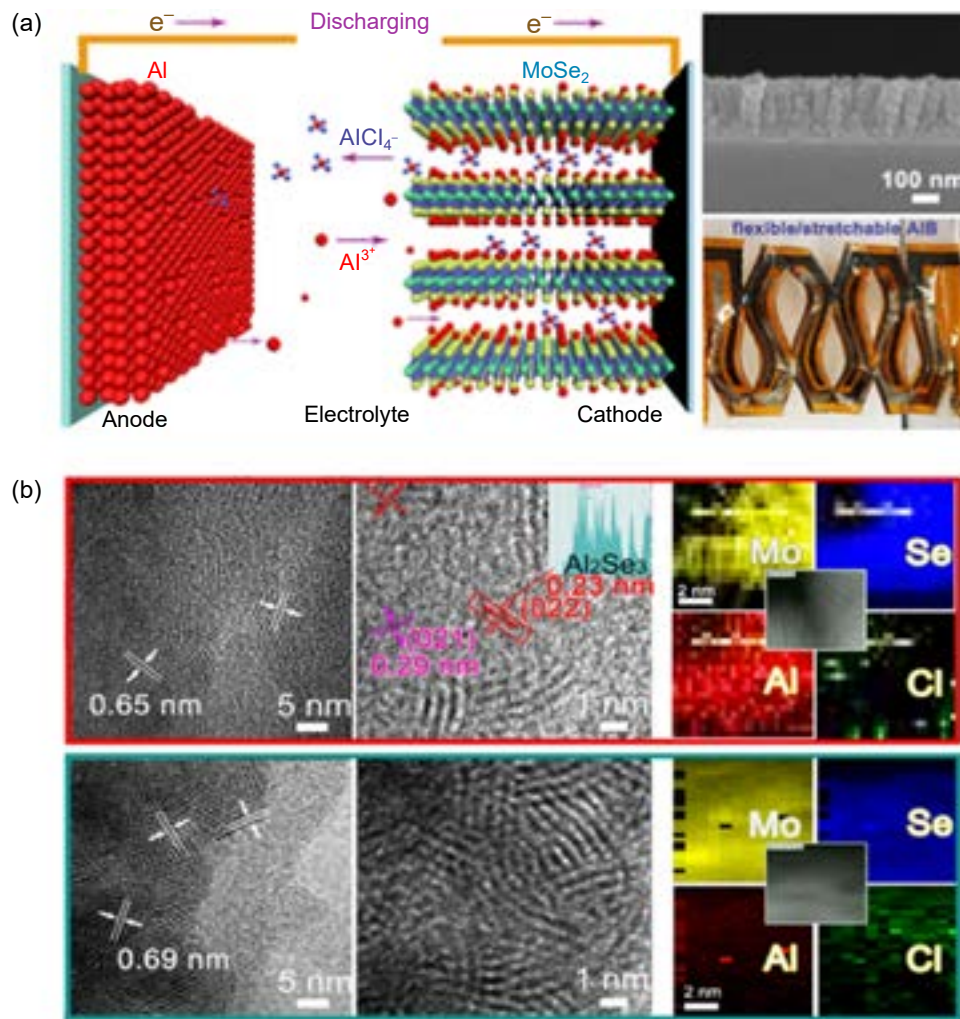


圖 4. MoSe_2 螺旋奈米柱鋁離子電池 (a) 左：放電式意圖；右上：PI 基板成長 MoSe_2 螺旋奈米柱橫截面形貌 SEM；右下：可撓式鋁離子電池系統成品；(b) 放電 (上圖)、充電 (下圖) TEM、EELS 成份分布變化。

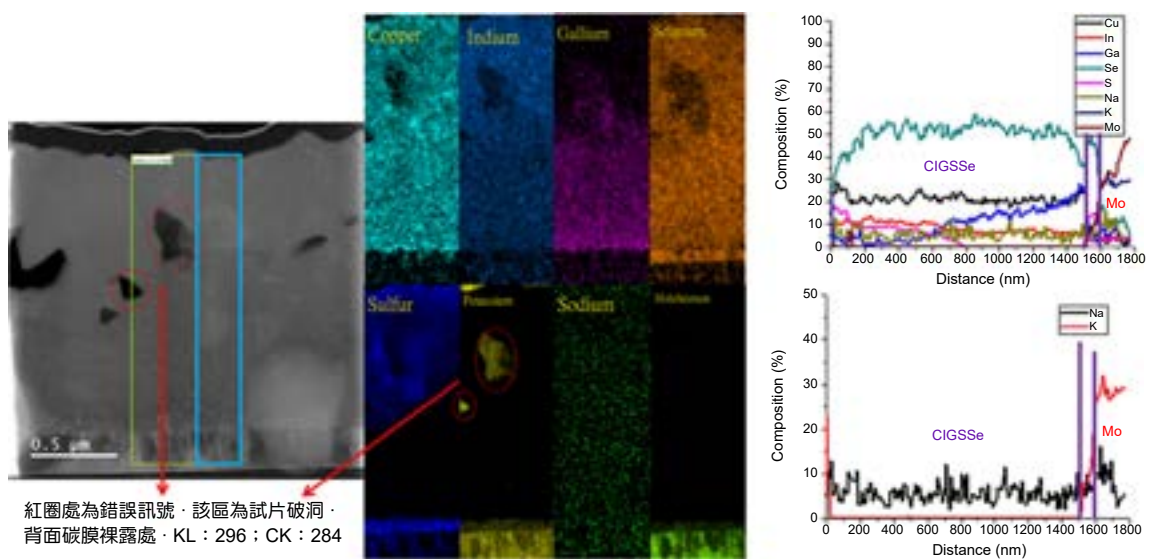


圖 5. Na 參雜 CIGS 薄膜電池 TEM、EELS 成份分布。

四、結論

隨著 TEM 技術發展，電子束的同調性、能量穩定性以及像差都獲得極大的提升，提供 EELS 圖譜具有較高的能量解析度，突破以往解析度不足，無法觀察元素特徵峰精細結構的限制，使得 EELS 成為具備空間解析度的 X 射線光電子能譜學 XPS、或是國家同步輻射中心的 X 射線吸收能譜學 XAS。這項設備使得 TEM 技術更完整，能一站完成多項分析，促進科學產業研究更精準更快速的進步。

參考文獻

1. P. R. Buseck, J. M. Cowley, and L. Eyring, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Technique*, New York: Oxford University (1992).
2. Brydson, Rik., *Electron Energy Loss Spectroscopy*, Royal Microscopical Society, New York: Garland Science (2001).
3. Egerton, R.F., *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, New York: Springer (2011).
4. S. Schamm, and G. Zanchi, *Ultramicroscopy*, **96**, 559 (2003).
5. B. Rafferty, S. J. Pennycook, and L. M. Brown, *Journal of Electron Microscopy*, **49**, 517 (2000).
6. J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, and B. K. Tay, *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1700218 (2017).
7. L. Lee, Y. C. Shih, T. Y. Yang, Y. C. Shen, Y. C. Hsu, C. H. Chiang, Y. C. Wang, B. H. Lin, X. Y. Li, S. C. Tseng, M. T. Tang, F. Cheng, Z. M. Wang, and Y. L., *ACS Nano*, **15**, 4789 (2021).
8. Y. Ai, S. C. Wu, K. Y. Wang, T. Y. Yang, M. J. Liu, H. J. Liao, J. C. Sun, J. H. Chen, S. Y. Tang, D. C. Wu, T. Y. Su, Y. C. Wang, H. C. Chen, S. Zhang, W. W. Liu, Y. Z. Chen, L. Lee, J. H. He, Z. M. Wang, and Y. L. Chueh, *ACS Nano*, **14** (7), 8539 (2020).

作者簡介

楊子逸先生現為國立清華大學材料科學工程學系博士班學生。

Tzu-Yi Yang is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

闕郁倫先生為國立清華大學材料科學工程學系博士，現為國立清華大學材料科學工程學系特聘教授。

Yu-Lun Chueh received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently a Distinguished Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

材料原子尺度臨場穿透式電子顯微鏡觀察

Atomic-scale Observation of Materials via *in-situ* TEM

吳文偉、曾奕棠、羅宏洋、侯安遠、沈芳君

Wen-Wei Wu, Yi-Tang Tseng, Hung-Yang Lo, An-Yuan Hou, Fang-Chun Shen

近年來，隨著材料元件尺度的微縮，新材料的開發以及材料原子尺度之結構對元件性質的影響越來越顯著。原子的排列影響了材料的結晶性、晶界、缺陷…，也大大影響其物理性質、機械性質、化學性質。在元素種類的分佈上，將決定了材料的成份、相生成、偏析…等，也同樣導致材料特性表現的差異。在材料科學上，很多的實驗結果以及現象的發生過程並不容易得到直接且有力的觀察與解析，因此原子尺度下直接觀察材料在特定的外加因素如電場驅動下的電子傳輸現象、受熱導致原子擴散及晶粒成長等材料動力學問題、施加應力造成差排移動或缺陷產生之結構變化…等，將對於材料的特性與結構間的關係提供最直接且可靠的證據。

In recent years, with the miniaturization of materials, studies on nanoscale devices are urgent and valued most by scientists. Under the trend, the development of new materials and the effects from structures and kinetics of nanomaterials are more and more important. Atomic arrangements affect not only the crystallinity, grain boundaries and defects of materials, but also the physical, mechanical and chemical properties profoundly. The distribution of elements decides the composition, phase, segregation and so on, leading to the different materials properties as well. In materials science, it is not easy to obtain direct and strong observation and analysis for the process of many results and phenomena; thus, at nanoscale, directly observing materials with specific external factors, such as electrical field-driven electron transport properties, heat induced atomic diffusion and grain growth in kinetics, structural changes including dislocation movement by stress and defect generation, will provide the most reliable evidence for the relationship between the structures and properties of materials.

一、背景簡介

隨著科技的進展，積體電路單位面積上可容納的電晶體數目，每經過 18 個月數量便會倍增一倍。然而元件尺寸持續微縮至奈米範疇，現今所使用的電子元件即將面臨物理極限上

的挑戰，包含散熱問題、穿隧電流或氧化層漏電、鄰近電子元件單元互相干擾等問題；在此趨勢下，新材料的開發成為關鍵及重要的議題。材料的特性往往在最基本的原子尺度下即已決定，包含物理性質、機械性質、化學性質…等。因此材料的結構與特性間有極為密切的關係。若能進一步瞭解材料原子尺度下的行為表現，對於結構的取得與控制將有重要的影響，進而可控制材料的特性。

在材料原子尺度下的材料動力學包括原子的擴散、晶體成核成長、缺陷的形成及移動、偏析、相變，通常是靠熱來驅使。對於能在加熱環境下，同步觀察新穎材料的原子尺度下之行為，將是非常重要且具突破性的研究。另一方面，在元件尺寸日益輕薄短小但元件功能卻顯著增加的情況下，材料受到高密度電流或引發焦耳熱的效應也越來越明顯，其將導致材料產生電遷移效應或因高溫引發相關的材料動力學問題，最終使元件崩壞。因此在高電流密度下，具優勢的新穎電子材料將面臨巨大的考驗與測試，在原子尺度下觀察材料在高密度電流時引發的相關的電子傳輸現象也是當前重要的研究課題。

材料的開發必須仰賴許多樣品的製備並外加各種效應對材料進行相關測試，大大拉長了新材料的研發時程。在大數據 (big data) 時代，相關的研究成果及報告都可統整並做為重要的參考資料庫，進而縮減材料的開發時程。利用臨場穿透式電子顯微技術，可以對材料做快速、有力的驗證，並對材料的結構與特性之間的關係提供了直接的關鍵性聯結，不但可以做為快速測試平台同時也可做為大數據的資料；對於相關的材料動力學研究以及電子傳輸現象建立適當的結構及行為樣本。

在本篇文章中，我們將介紹利用高解析穿透式電子顯微鏡觀察並探討現今熱門的材料及電子元件的特性與結構變化，如二維材料的原子結構動態演變、電阻式記憶體阻值轉換行為探討及特性優化、銅導線之可靠度研究、以及低電阻率金屬矽化物之生成反應。

二、研究成果

1. 透過臨場穿透式電子顯微鏡在高電壓下以原子尺度觀察單層 MoS_2 元件

1.1 實驗動機

二硫化鉬 (MoS_2) 是極具有應用潛力的二維材料之一，因其擁有原子級的厚度與出色的光學和電學性能⁽¹⁾。目前，為了持續縮小電晶體尺寸並維持高性能， MoS_2 場效電晶體 (field-effect transistor, FET) 成為許多研究的主題。同時，基於 MoS_2 的其他應用，如光電探測器⁽²⁾、發光二極管⁽³⁾、記憶體⁽⁴⁾、感測器⁽⁵⁾，也被積極探討以擴大材料的應用範圍。

為了進一步評估二維材料應用的可行性，研究使用電子設備當下的材料狀態是必要課題。其中，與材料損壞相關的元件崩潰，是設備故障中的一個關鍵問題。迄今為止，元件崩潰主要是通過電性量測和模擬數據來探討，但對通電狀態下材料結構變化的直接觀察十分有限。此外，能夠實時監測結構變化和獲取原子訊息的先進技術對於加深材料損壞導致的元件崩潰的理解也至關重要。

臨場穿透式電子顯微鏡 (*in situ* TEM) 是一種強大的觀測技術，不僅可以提供原子尺度的微觀結構影像，還可以幫助我們記錄樣品對外部刺激 (如熱和偏壓) 的變化^(6,7)。綜上所述，本子題旨在利用臨場技術觀測高電壓下單層 MoS_2 元件的結構變化。

1.2 實驗方法

通過化學氣相沉積法，我們在藍寶石基板上成長單層的 MoS_2 。在具有兩個加熱區的 3 英寸爐管中，將硫粉放在前區、前驅物 (MoO_3) 放在後區，我們將硫粉的加熱溫度設定在 140°C 、前驅物的溫度設定為 740°C ，爐管內部通 90 sccm 的氬氣氣流並將壓力維持在 30 torr。合成好的樣品透過濕式轉移法，用光阻 (PMMA) 將 MoS_2 薄膜黏起後轉移到特殊的臨場通電試片上。另外，臨場通電試片需事先加工。我們通過聚焦離子束 (focus ion beam, FIB) 在臨場通電試片上的氮化矽薄膜蝕刻一個 $1.5\ \mu\text{m}$ 長和 $0.75\ \mu\text{m}$ 寬的觀察窗陣列，將先前生長的單層 MoS_2 轉移到試片後，用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 挑選特定觀察區域，再通過電子束微影技術，在目標區域鍍上金 (Au) 電極，完成懸浮的單層 MoS_2 元件。

1.3 臨場通電 5 V 之材料結構變化

首先，我們在 5 V 下進行了臨場通電實驗。圖 1(a) 顯示了由電子束輻射蝕刻的孔洞。為了區分電子束輻射與偏壓的影響，我們觀察了樣品上的不同位置，圖 1(a) 中標記的兩個區域顯示了不同的結構變化結果。圖 1(b) 為孔洞周圍的放大影像，我們發現原本單晶的 MoS_2 變成了裝飾有多個奈米團簇的非晶區域，這個結果與單純電子束輻射不同，因此，我們推測孔洞周圍的變化源於電子束輻射和偏壓的綜合效應。然而，由撞擊損傷產生的孔洞也表明電子束輻射仍然主導該區域結構變化。相比之下，圖 1(c) 是遠離孔洞的放大圖像，顯示了富含缺陷的 MoS_2 ，左上的邊界將奈米團簇區域與富含缺陷的 MoS_2 分開，由於電子束輻射範圍有限，我們推測富含缺陷的 MoS_2 是偏壓影響的結果。圖 1(d-i) 中，我們用環形暗場 (annular dark field, ADF) 掃描穿透電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 影像來釐清確切的原子結構。圖 1(d) 是在與圖 1(a) 相同位置拍攝的。由於 STEM 原子序對比特性，奈米團簇和非晶的區別會更明顯 (圖 1(e-f))。我們認為孔洞周圍的奈米團簇是鉬 (Mo) 原子的聚集體 (圖 1(g))，因為它們具有更高亮度，Mo 奈米團簇的形成代表硫在通電過程中被消耗。電子束主導和偏壓主導區域的界面如圖 1(h) 所示。富含缺陷的 MoS_2 影像中較暗的部份為裂縫 (圖 1(i))。

1.4 MoS_2 與 Mo 奈米團簇之鑑定

通過 STEM 影像模擬和原子強度分布，我們進一步對奈米團簇和 MoS_2 進行鑑定。圖 2(a) 顯示了富含缺陷的 MoS_2 。我們將放大的 MoS_2 實驗影像 (圖 2(b)) 與 1H- MoS_2 的模擬影像 (圖 2(c-d)) 進行比較，發現原子強度分佈與模擬數據非常吻合 (圖 2(e))。接著使用相同的方法來鑑定奈米團簇，發現了兩個不同晶軸的 Mo 結構，一種是呈現矩形排列的 (001) 面，大部份奈米團簇屬於此種 (圖 2(f-g))。圖 2(h-k) 為實驗和模擬影像，原子強度分佈與模擬數據一致；另一種是在圖 2(l-m) 中顯示的六重對稱排列的奈米團簇，雖然此種排列可能是 Mo 的 (111) 面或 MoS_2 的 (001) 面，但根據模擬影像和強度分佈比較，我們發現它和 Mo 的 (111) 面更為一致 (圖 2(n-q))。該結果與我們先前假設 STEM 影像中，奈米團簇較亮的對比度源自 Mo 聚集的假設一致。

2. 穿透式電子顯微鏡原子解析鈣鐵氧之電阻轉換行為

2.1 實驗動機

電阻式記憶體 (resistive random access memory, RRAM) 被視為有相當大的潛力成為下

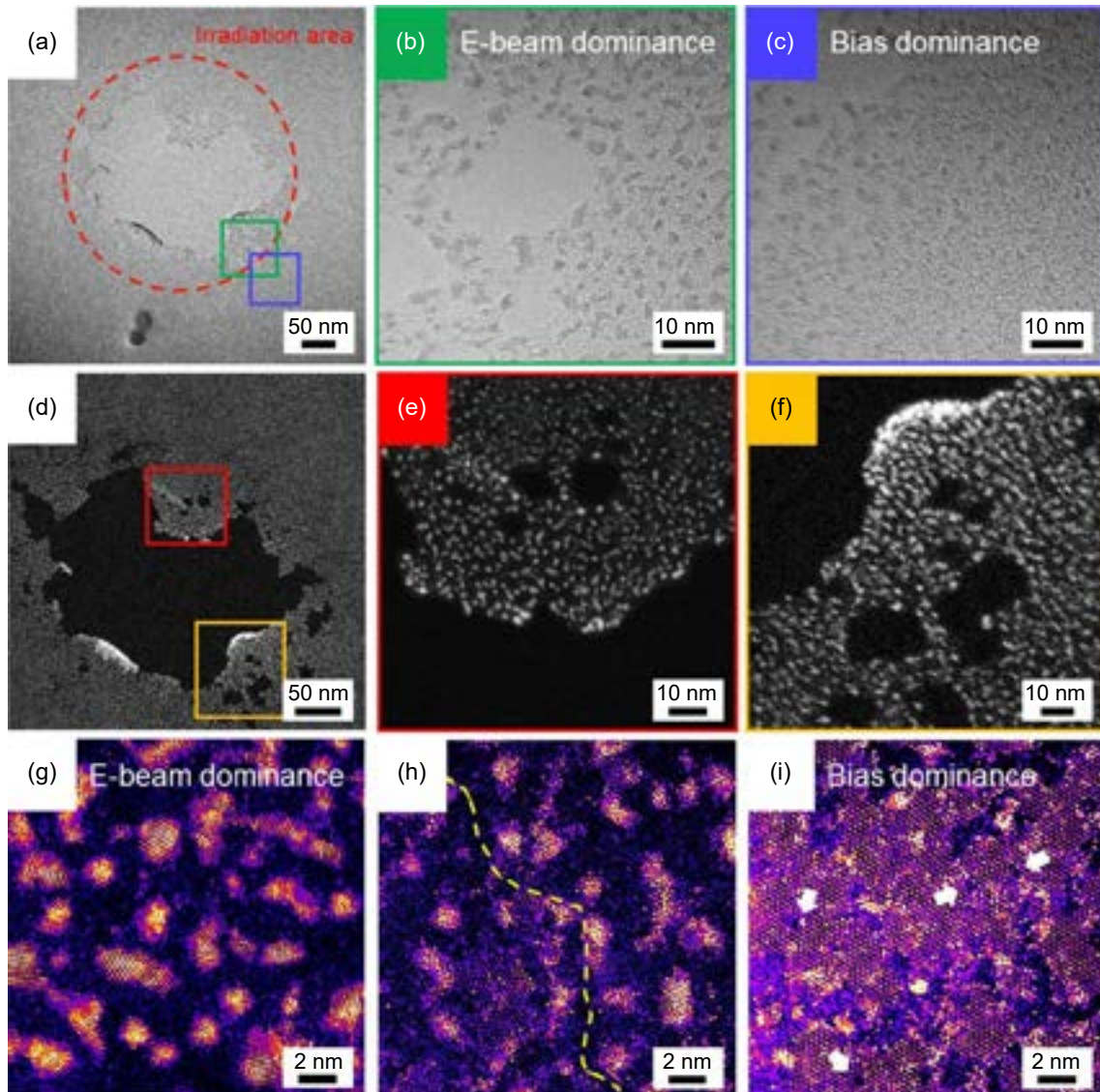


圖 1. 臨場通電 5 V 實驗，TEM 和 STEM 影像顯示電子束蝕刻的孔洞和富含缺陷的 MoS_2 。(a) 低倍 TEM 影像顯示電子束照射產生的孔洞。照射區範圍以紅色圈出。(b) (a) 中綠色框的放大影像，顯示了孔洞的邊緣。(c) (a) 中藍色框的放大影像，為遠離孔洞邊緣的區域。(d) 與 (a) 相同位置的 ADF-STEM 影像。(e, f) (d) 中紅色和黃色框的放大影像，顯示了奈米糰簇。(g) 孔洞邊緣的 ADF-STEM 影像。(h) ADF-STEM 影像表示電壓和電子束主導區域的交界處。(i) 遠離孔洞區域的 ADF-STEM 影像。 MoS_2 層受到損壞，缺陷用白色箭頭指出⁽⁷⁾。

一世代的非揮發性記憶體，因為 RRAM 具有低能耗、讀寫快速、資料儲存時間長、結構簡單、重複操作可靠度佳，這些都是未來記憶體發展上不可或缺的元素^(8, 9)。其中，電阻轉換的現象主要是由於介電層中微結構變化所造成，當施加偏壓足夠大時，介電層中形成導通路徑連接上下電極，使元件維持在低阻態，這個過程稱為 **set**；相反的，當施加足夠大的偏壓，使導通路徑局部阻斷，元件則會呈現高阻態，此過程稱作 **reset**^(10, 11)。因此，了解介電層中微結構的變化的原因，對於未來提升元件性能是不可或缺的。

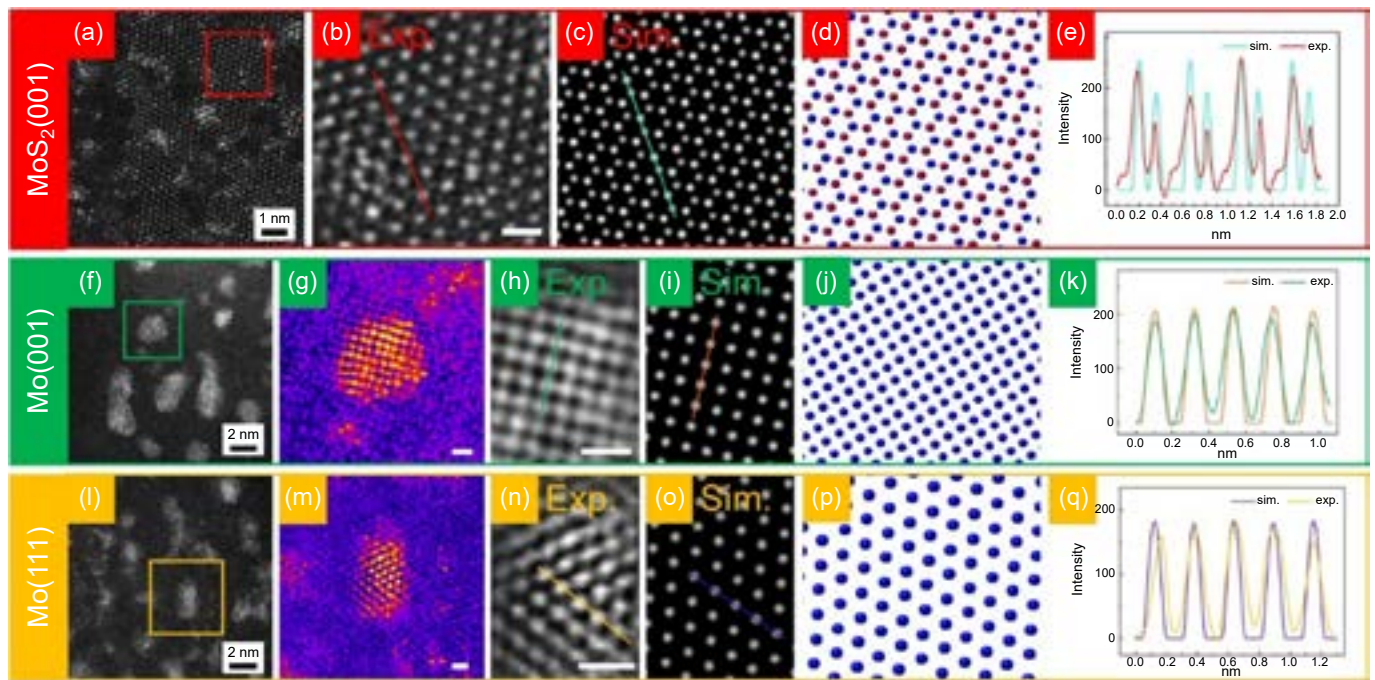


圖 2. 利用 STEM 的實驗與模擬影像，搭配原子強度分布，鑑定富含缺陷的 MoS_2 與不同晶軸的 Mo 奈米團簇。(a) 富含缺陷的 MoS_2 的 ADF-STEM 影像。(b) (a) 中紅框的放大影像顯示了 MoS_2 的原子結構。比例尺 = 0.5 nm。(c, d) 模擬影像和 1H- MoS_2 的原子模型。(e) (b) 和 (c) 中紅色和淺綠色線的原子強度分佈。(f, l) 通電後形成的 Mo 奈米團簇。(g, m) (f) 和 (l) 中綠色和黃色框的放大影像。比例尺 = 0.5 nm。(h, n) Mo 奈米團簇的放大影像。比例尺 = 0.5 nm。(i, j) 模擬影像和的 $\text{Mo}(001)$ 原子模型。(o, p) 模擬影像和 $\text{Mo}(111)$ 原子模型。(k) (h) 和 (i) 中綠色和橙色線的原子強度分佈。(q) (n) 和 (o) 中黃色和紫色線的原子強度分佈⁽⁷⁾。

我們利用一個新穎的材料 CaFeO_x (CFO)，以觀察 Ti/CFO/Nb-STO RRAM 元件的電阻轉換特性。這些元件表現非常好的耐用性和可靠度，此外，該元件還表現出 electroforming-free 和多重電阻特性，其電阻值會隨 reset 電壓而變化。為了建立元件的電阻轉換機制，我們使用原子級掃描穿透式電子顯微鏡影像進一步確認電阻轉換後 CaFeO_x 的結構變化。電子能量損失能譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 驗證了電阻轉換後 CaFeO_x 中 Fe 的價態變化。該研究建立了完整 CaFeO_x 的電阻轉換機制。

在本研究中，我們利用原子級 STEM 觀察單晶的 $\text{CaFeO}_{2.5}$ 介電層，在經過電阻轉換後為結構會轉變為 CaFeO_3 ，主要是因為氧空位的移動，同時，也清楚的看到鐵與鈣個別佔據原子的位置，以此建立完整的電阻轉換機制。

2.2 實驗方法

我們利用雷射脈衝沉積法 (pulsed laser deposition, PLD) 磊晶成長 CaFeO_x 在導電 Nb-doped SrTiO_3 基板，成長溫度為 650 °C、壓力為 100 mTorr。X 射線能量散佈分析儀 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 分析是利用場發射穿透式電子顯微鏡 JEOL F200，加速電壓為 200 kV，而 EDS 型號是 (Oxford EDS 100 TLE)。原子級 ADF-STEM 影像與 EELS 能譜是由球面像差校正 (Cs-corrector) 場發射穿透式電子顯微鏡 (JEOL ARM-200F) 加速電壓為 200 kV 所取得。

2.3 元件初始狀態與電學特性分析

圖 3 為元件初始狀態分析以及元件電性表現，圖 3(a) 為元件示意圖，利用 PLD 在導電 Nb-STO 基板上沈積 10 nm $\text{CaFeO}_{2.5}$ 薄膜；接著，再利用電子槍蒸鍍 (E-gun evaporation) Ti 上電極，藉由金屬遮罩製作出直徑為 $80\ \mu\text{m}$ 的元件大小。圖 1(b) 則是元件電性表現，呈現雙極性 (bipolar) 電阻轉換特性，在直流操作模式下可循環 1000 次以上。根據圖 3(c) EDS 的結果，可以看到 Ca 與 Fe 元素均勻的分佈在介電層，圖 3(d) 中可以看到元件初始狀態， $\text{CaFeO}_{2.5}$ 氧空缺沿著 out-plane 的方向堆疊，且間距為 $0.74\ \text{nm}$ ，從圖 3(e) 原子級解析度 STEM 影像清楚看到鈣跟鐵原子的排列方式，且模擬的結果與影像上是相符的，證實了初始狀態介電層是由 $\text{CaFeO}_{2.5}$ 缺氧相所構成。

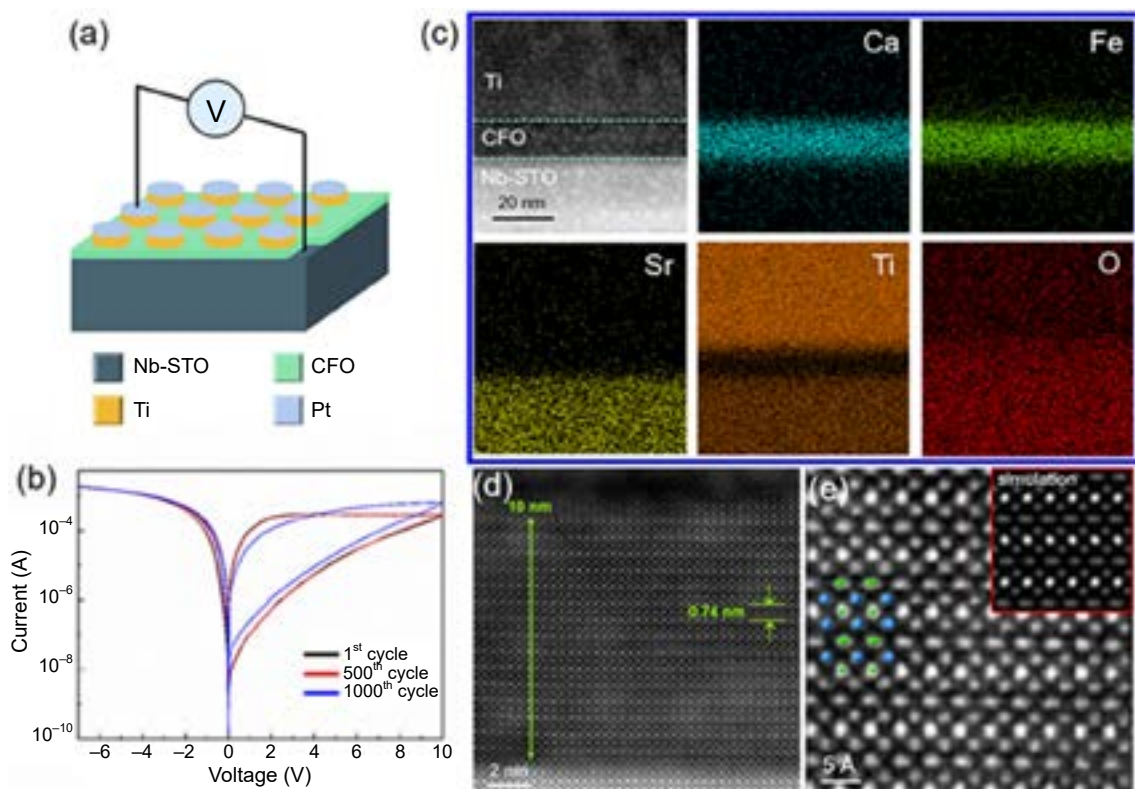


圖 3. 元件初始狀態以及電性表現。(a) Ti/ CaFeO_x /Nb-STO 元件示意圖。(b) 元件電性量測結果顯示直流模式下操作可達 1000 次以上。(c) 初始狀態元件 EDS 元素分析。(d) 元件初始狀態，介電層微結構分析。(e) $\text{CaFeO}_{2.5}$ 原子級 ADF-STEM，圖內為模擬的結果⁽¹²⁾。

2.4 電阻轉換後 CaFeO_x 微結構變化

在經過電阻轉換後，介電層因為氧空缺的移動使得微結構發生變化，造成電阻值轉變，圖 4 為通電後原子級 STEM 影像以及 EELS 分析。由圖 4(a) 可以清楚的觀察到，當元件在低阻態時原本缺氧的結構會轉變為鈣鈦礦 (Perovskite) 的形式，鈣鈦礦結構屬於電阻相對低的相，因此使得元件電阻值下降，達到電阻轉換的目的，而從圖 4(b-c) 鈣與鈣原子在兩個結構中的間距可以看到，氧空缺會造成晶格的膨脹，而在鈣鈦礦結構因氧空缺的消失使間距縮小，穩定的維持在 $0.38\ \text{nm}$ ，從圖 4(e) 可以更清楚的看到鈣鈦礦結構的排列。接著，從鐵的

EELS 軌域分析可以發現，氧空位會使鐵的價態為 $3+$ ，當元件在低阻態時，鈣鈦礦結構的鐵價態會轉變為 Fe^{4+} 。圖 4(f) 也可以明顯的看到氧的含量在鈣鈦礦結構確實比較多。當元件處於高阻態時，從圖 4(g) 看到部分的鈣鈦礦結構會轉變回缺氧相，而圖 4(h-j) 顯示出原本的氧會儲存在 Ti 上電極。

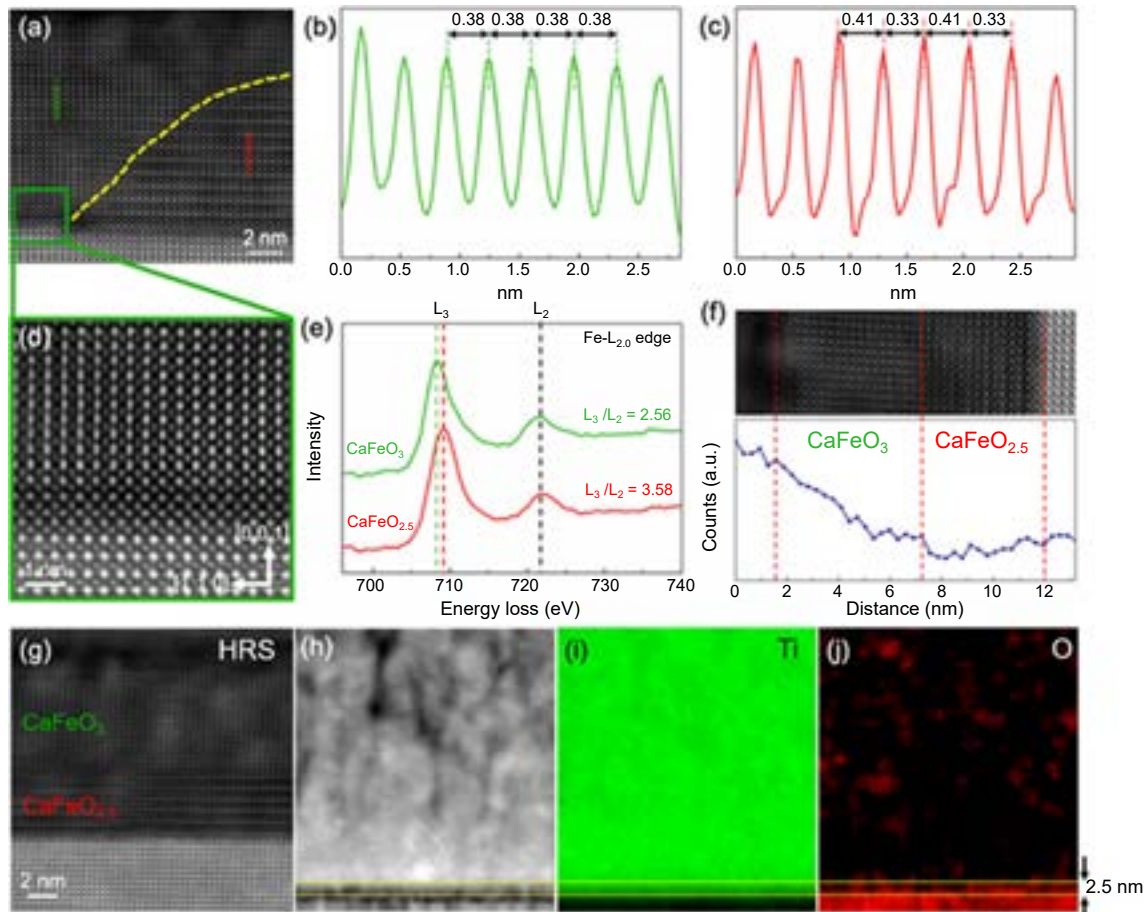


圖 4. 電阻轉換後介電層微結構變化分析。(a) 介電層 ADF-STEM 分析。(b) 鈣鈦礦結構中鈣與鈣離子間距。(c) 缺氧相結構中鈣與鈣離子間距。(d) 鈣鐵氧在鈣鈦礦結構中原子級 ADF-STEM 分析。(e) 兩個相的 Fe L 軌域 EELS 分析結果。(f) 兩個結構中氧含量的 line scan 分析。(g) 高阻態介電層微結構分析。(h-j) Ti 上電極 EELS mapping 分析⁽¹²⁾。

3. 高密度雙晶銅對特定電流方向之電遷移效應原子級臨場觀測研究

3.1 實驗動機

電遷移源自於電子和原子的交互作用。當施加電流時，電子會將動量傳遞給原子，進而造成原子的遷移。由於近年來電子元件尺寸的縮小，造成電流密度大幅提升和孔洞的提前形成，這會使導線截面積縮小，進而加劇電遷移行為。此外，孔洞的產生會改變孔洞周圍的電流密度分布⁽¹³⁾。因此，如何減緩電遷移成為現今半導體產業極須解決的課題。在眾多導線材料中，雙晶銅被認為可以在不提升電阻的情況下，同時擁有和銅一樣良好的機械性質^(14, 15)，且過去研究指出，三節點 (triple point) 可有效抑制電遷移，因此本研究使用高密度奈米雙晶銅來做為探討電遷移效應的材料。

在本實驗中，我們利用穿透式電子顯微鏡臨場 (*in situ* TEM) 觀察高密度奈米雙晶在不同電流方向下的失效機制。當電子流和雙晶垂直時，奈米雙晶的柱狀晶結構可以將孔洞限制在兩個晶粒間，且藉由三節點來減緩銅原子的擴散，可以有效抑制孔洞成長。當電子流和雙晶平行時，孔洞會沿著雙晶面成長，而孔洞的自由表面會因三節點而從平滑曲面轉變為由 $(\bar{1}11)$ 和 $(\bar{3}11)$ 組成的階梯狀平面。

3.2 實驗方法

本研究選用 (100) 矽基板作為奈米雙晶銅沉積的基材，我們先以物理濺鍍法 (sputter) 沉積鈦金屬作為黏著層，再沉積銅金屬作為晶種層，之後再進行電鍍。接下來以聚焦離子束 (focus ion beam, FIB) 做 TEM 觀測試片的切削，再以玻璃靜電針吸附並放置在臨場觀測之通電試片上，並利用 FIB 沉積 Pt 金屬電極，進行臨場通電實驗。

3.3 電流和雙晶面垂直時之電遷移現象

圖 5 為電子流和雙晶界垂直時的 TEM 影像。圖 5(a-c) 為在電流密度 $3.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 下孔洞的成長過程。在一般傳統的多晶銅導線中，由於孔洞傾向在晶界上成核，所以孔洞會隨機散佈在導線中，然而隨著通電時間增長，孔洞會逐漸擴張並和相鄰的孔洞合併，最終導致導線失效。而在奈米雙晶銅的導線中，晶界位於兩個柱狀晶之間，因此孔洞的位置也能有效被限制在兩個晶粒間，藉此防止兩個孔洞互相團聚而達到延長導線壽命。

為了進一步了解雙晶是如何減緩電遷移，我們利用高解析電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 來觀察原子的擴散過程。在電遷移過程中，當銅原子擴散之後會在自由表面形成原子級的階梯狀平面，圖 5(d-f) 為此階梯狀平面移動過程，我們發現當此平面經過三節點時，會有十秒左右的延遲 (圖 5(d-e))，這是由於一個新的梯狀平面要在三節點上成核需要一段孕育時間 (incubation time)。

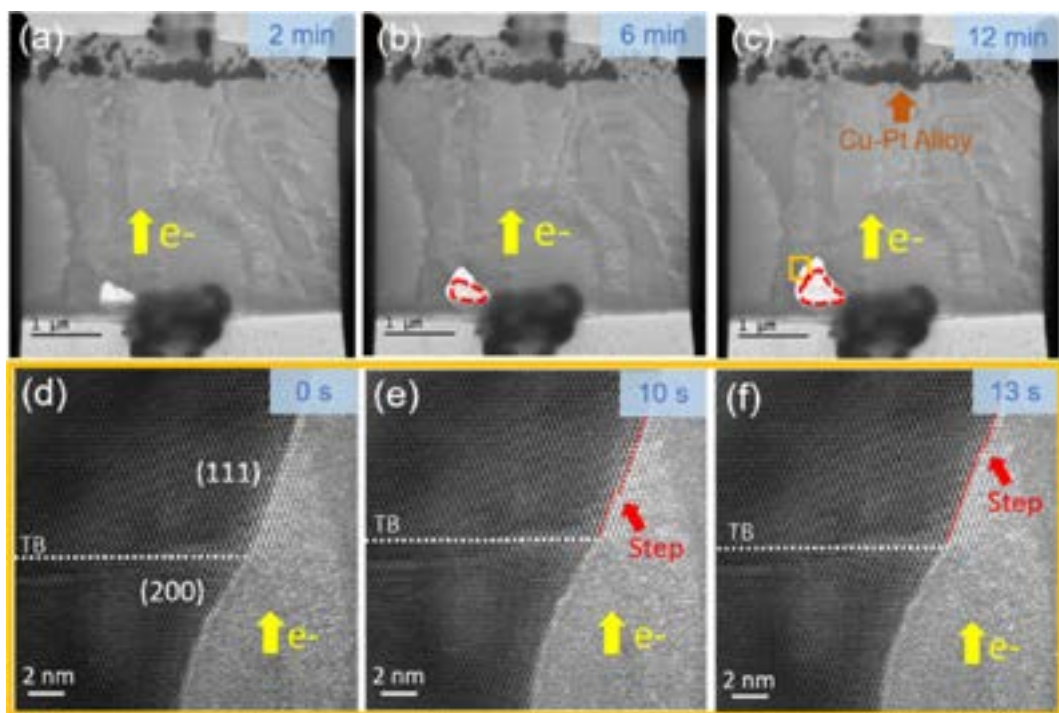


圖 5. 電流方向和雙晶面平行時的孔洞變化過程。(a) 未通電的試片。(b-e) 孔洞的成長過程⁽¹⁶⁾。

3.4 電流和雙晶平行時之電遷移現象

過去的研究證明出雙晶界能有效減緩電遷移，但還沒有相關研究探討雙晶和電子流的相對方向對電遷移的影響，因此，我們接著對試片通以平行於雙晶界的電子流（圖 6），電流密度為 $3.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。我們發現隨著孔洞擴張，垂直方向的成長會趨緩甚至停止，而水平方向會沿著電子流方向穩定成長（圖 6(d-e)），且從圖 6(e) 可得知此水平方向的成長會和雙晶面的方向一致。

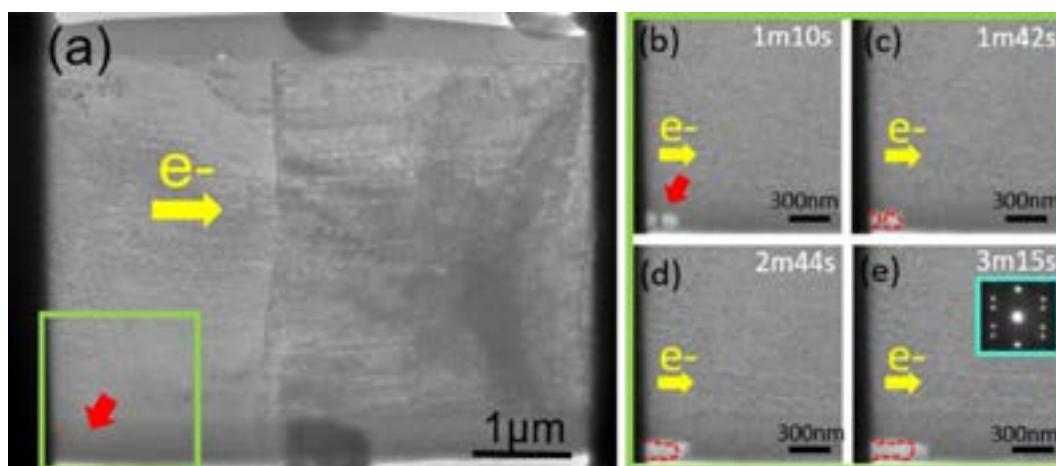


圖 6. 電流方向和雙晶面平行時的孔洞變化過程。(a) 未通電的試片；(b-e) 孔洞的成長過程⁽¹⁶⁾。

在觀察平行電流時的孔洞變化後，我們利用 HRTEM 觀察孔洞周圍自由表面的微結構動態變化（圖 7）。在電遷移過程中，我們發現平滑的自由表面會逐漸變成由 $(3\bar{1}1)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 組成的階梯狀平面（圖 7(a-b)），隨著通電時間增加，階梯狀平面再變回平滑曲面（圖 7(b-c)）。在面心立方晶格結構中， $\{111\}$ 平面族為最密堆積平面，因此銅原子在 $\{111\}$ 上滑移所需的能量最小⁽¹⁷⁾。由於雙晶面上半部和下半部的原子排列方向差了 180° ，因此當雙晶面上半部的銅原子沿著 $\{111\}$ 擴散之後，柏格斯向量 (Burgers vector) 也需轉 180° 才能使雙晶面下半部的銅原子繼續擴散，而柏格斯向量的轉換會造成八秒左右的時間延遲（圖 7(e-g)），因而在三節點上形成一個階梯狀平面。當持續施加電流時，電子會藉由碰撞將能量傳遞給自由表面上的銅原子，進一步改變自由表面的形貌，使階梯狀平面再變回平滑曲面。

4. 利用臨場穿透式電子顯微鏡觀測原子級的低電阻鎳矽化物之擴散行為以及動力學研究

4.1 實驗動機

過渡金屬矽化物因其低接觸電阻以及良好的製程相容性而備受業界關注。在眾多的矽化物中，鎳矽化物由於電阻率低、生成溫度低以及矽的消耗量少等優勢，因此它具有積體電路應用的優秀性能。其中，鎳矽化物會根據不同鎳矽計量數而有不同的產物，如 Ni_3Si 、 Ni_2Si 、 NiSi 以及 NiSi_2 。此外，基於 NiSi 擁有最低的電阻率 ($13-15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)， NiSi 被廣泛運用在互補式金屬氧化物半導體 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 中當作其接面元件來降低其源極和汲極的接觸電阻⁽¹⁸⁾。而另一富鎳相的 Ni_2Si 則被當作氧化物半導體 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 的柵極電極材料和場發射材料，其電阻率為 $22-26 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，功函

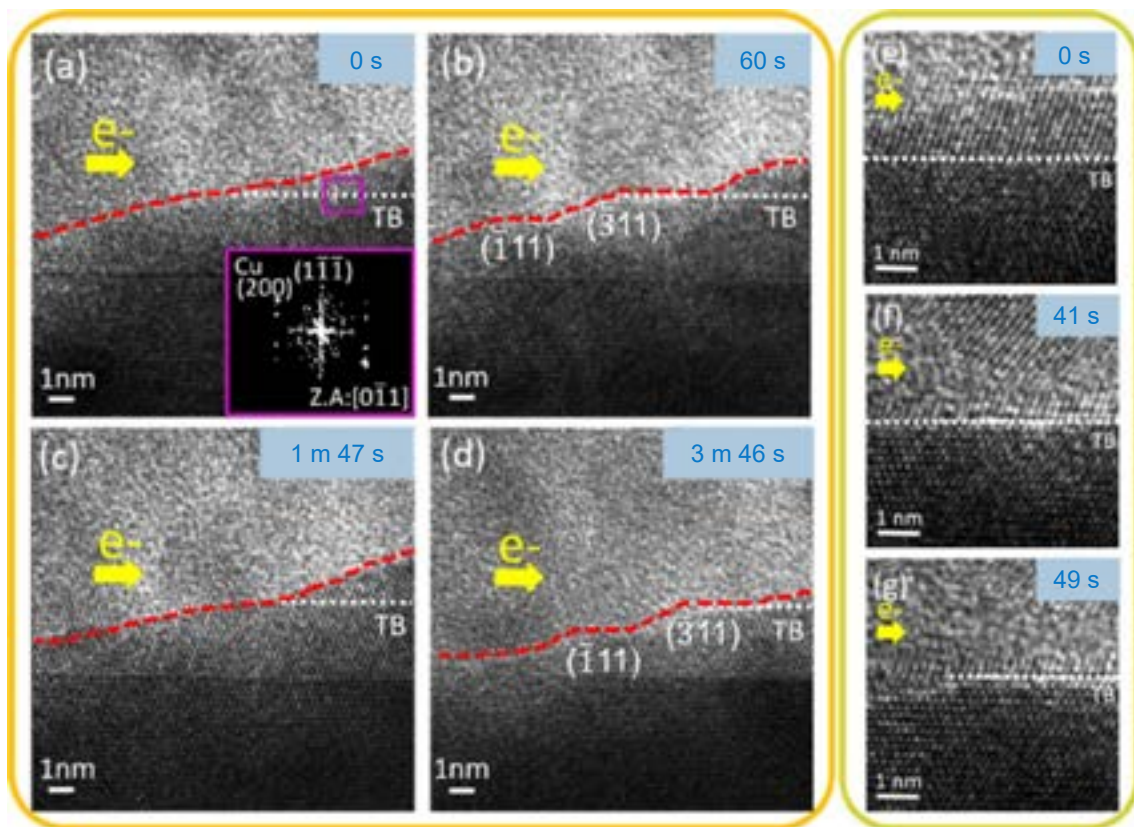


圖 7. 電流方向和雙晶面平行時自由表面的動態變化。(a-d) 由階梯狀平面轉變為平滑曲面的變化過程。(e-g) 雙晶面減緩電遷移的 HRTEM 影像⁽¹⁶⁾。

數為 4.8 eV。藉由這些優點， Ni_2Si 可以用作光電感測器和歐姆接觸元件。而另一方面，富矽相的 NiSi_2 之晶體結構與矽相同，且晶格常數相近。因此， NiSi_2 與矽基板有良好的磊晶關係。因此，錐形的 NiSi_2 之尖端具有高電場，可以有效地降低電子肖特基能障高度 (Schottky barrier height)，可作為光吸收器，運用在光通訊應用中⁽¹⁹⁾。然而，儘管鎳矽化物擁有許多特性上的優勢，在製程上仍有許多瓶頸需要克服，譬如未最佳化的生成條件易形成島狀結構以及斷裂不連續的矽化物薄膜，使得元件性能降低⁽²⁰⁾。因此，利用臨場穿透式電子顯微鏡 (*in situ* TEM) 了解鎳與矽之間的原子級擴散行為並優化製程條件是本實驗之重點^(21, 22)。

4.2 實驗方法

在本實驗中，四吋、厚度為 625–700 微米的單拋 (100) 矽基板被鑽石刀切割為 1 公分 × 1 公分的大小。接著再用緩衝氧化物蝕刻液 (buffered oxide etch, BOE) 清除掉表面雜質與天然氧化物，再將試片放入電子槍蒸鍍系統鍍上 25 奈米的鎳以及 50 奈米的二氧化矽 (SiO_2) 作為保護層。接著，將蒸鍍完的初始試片置入聚焦離子束顯微系統製備臨場觀測試片。製備完臨場試片後，試片將轉移至特製的加熱載具之中 (protochip fusion holder)。之後，將包含臨場試片的載具置入場發射穿透式電子顯微鏡中 (JEOL F200) 進行臨場觀察。加熱溫度依序為 250 °C、400 °C 以及 600 °C，而持溫時間皆為 10 分鐘。

4.3 Ni_2Si 的生成過程

圖 8 為 Ni_2Si 之動態生成過程，加熱溫度為 250 °C。圖 8(a) 顯示了鎳與矽之間的原子級

尺度的擴散行為。由於鎳在此溫度下的擴散係數 ($6.82 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) 遠大於矽 ($10^{-30} \text{ m}^2/\text{s}$)，因此可觀察出鎳會延著 (01 $\bar{1}$) 和 (1 $\bar{1}$ 1) 的面擴散到矽基板中形成 Ni_2Si 。另外，(100) 面之矽基板與 Ni_2Si 之 (11 $\bar{1}$) 和 (1 $\bar{1}$ 1) 有最密堆積面，阻礙了鎳的擴散，導致 Ni_2Si 的形狀為倒三角形。此外，我們利用了掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM) 觀測加熱後所形成之不同產物，在圖 8(b) 中，STEM 之影像觀測出多重倒三角形證明了 Ni_2Si 的生成。此外，圖 8(c) 中顯示了 Ni_2Si 上層仍有尚未反應完全之殘留的鎳，厚度約為 20 奈米，代表鎳的消耗量會影響 Ni_2Si 的生成，被消耗的鎳將會產生如圖 8(d) 之 Ni_2Si ，而此 Ni_2Si 厚度為 35 ± 5 奈米。另一方面，圖 8(e) 的高解析度穿透式點子顯微鏡影像 (HRTEM) 呈現了 (01 $\bar{1}$) 的 Ni_2Si 與 (1 $\bar{1}$ 1) 的矽之晶體結構以及介面。由於 (01 $\bar{1}$) 的 Ni_2Si 與 (1 $\bar{1}$ 1) 的矽有極小的晶格錯位 4.8%，此連續的介面可有效地減少缺陷的數量並將其固定在 Ni_2Si 與殘留的鎳之間。另一方面，圖 8(e) 中的黃色框線為產物 Ni_2Si ，其原子級影像標示在圖 8(f) 中，而相對應的繞射點顯示在圖 8(g)，晶軸為 [211]。另外，藍色框線為矽基板，其原子級影像顯示在圖 8(h) 中，而相對應的繞射點標示在圖 8(i)，其晶軸為 [011]。

4.4 低電阻率薄膜 NiSi 的動態生成過程

圖 9(a) 為 400 °C 低電阻薄膜 NiSi 的生成過程之臨場觀測動態截圖。藍色虛線部分為 NiSi 以及 Ni_2Si 的介面，而紅色虛線代表矽基板與 Ni_2Si 的介面。雖然鎳擴散到矽的擴散速率 D_{Ni} ($6.96 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) 大於矽擴散到鎳的速率 D_{Si} ($10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$)，但在圖 8(e) 提到的 (01 $\bar{1}$) 的 Ni_2Si 與 (1 $\bar{1}$ 1) 的矽之介面有較小的晶格錯位，因此由原子半徑較小的矽擴散到其他 (200) $\text{NiSi}/(01\bar{1}) \text{ Ni}_2\text{Si}$ 和 (1 $\bar{1}$ 0) $\text{NiSi}/(01\bar{1}) \text{ Ni}_2\text{Si}$ 的介面與 Ni_2Si 反應形成 NiSi 薄膜。此外，在圖 9(b) 未反應完全的低倍影像中，可以觀察到 Ni_2Si 與 NiSi 的共存。為了達到熱力學穩定態，殘留的鎳將會與矽反應生成 NiSi 的薄膜。最後，將會生成均勻且連續的低電阻 NiSi 薄膜，平均厚度為 39 ± 4 奈米並標示在圖 9(c) 中。

4.5 富矽相 NiSi_2 之原子級動態生成過程

圖 10 為 600 °C 下 NiSi_2 之原子級生成過程，圖 10(a) 為 32 倍速的連續影片截圖，NiSi 會沿著 {110} 家族的面與矽反應生成產物。圖 10(b) 為 NiSi 以及 NiSi_2 之間的介面，雖然鎳擴散到矽的擴散速率 D_{Ni} ($4.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) 遠大於矽擴散到鎳的速率 D_{Si} ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$)，但是 $\text{NiSi}\{200\}$ 與 $\text{NiSi}_2\{200\}$ 之間有極小的晶格錯位 (4.1%)，導致此介面有熱力學穩定的結構，間接延緩了反應使得大致擴散行為發生在 {010} 的 NiSi 與 {011} NiSi_2 的介面。另外， NiSi_2 與 NiSi 緊密的介面也限制了鎳的擴散，因此，主要由原子半徑較小的矽參與此擴散過程。另外，也因為 {010} 的 NiSi 與 {011} NiSi_2 較鬆散的介面參與反應，因此造成了梯形狀的 NiSi 有類似階梯狀 (kink sites) 的消耗過程且與晶格錯位較小的 $\text{NiSi}\{200\}/\text{NiSi}_2\{200\}$ 介面平行。此外，圖 10(c)-(e) 分別為 NiSi, NiSi_2 以及矽的繞射點，圖形相似但為結構中略有不同。其中晶軸為 [001] 的 NiSi 之 {110} 以及 {200} 的面夾角為 57.18° ，而 NiSi_2 之 {111} 與 {200} 的面夾角為 54.73° 。最後，當反應完成時，薄膜態的 NiSi_2 在矽基板上生成顯示在圖 10(f)，因為有著晶體結構相同 (NiSi_2 : fcc, Si: diamond cubic)，晶格常數相近的特性 (NiSi_2 : 0.539 nm, Si: 0.543 nm)， NiSi_2 與矽之間有磊晶的關係： $\{111\}\text{NiSi}_2//\{111\}\text{Si}$ and $[011]\text{NiSi}_2//[011]\text{Si}$ 。

(a) In-situ images (1st anneal)

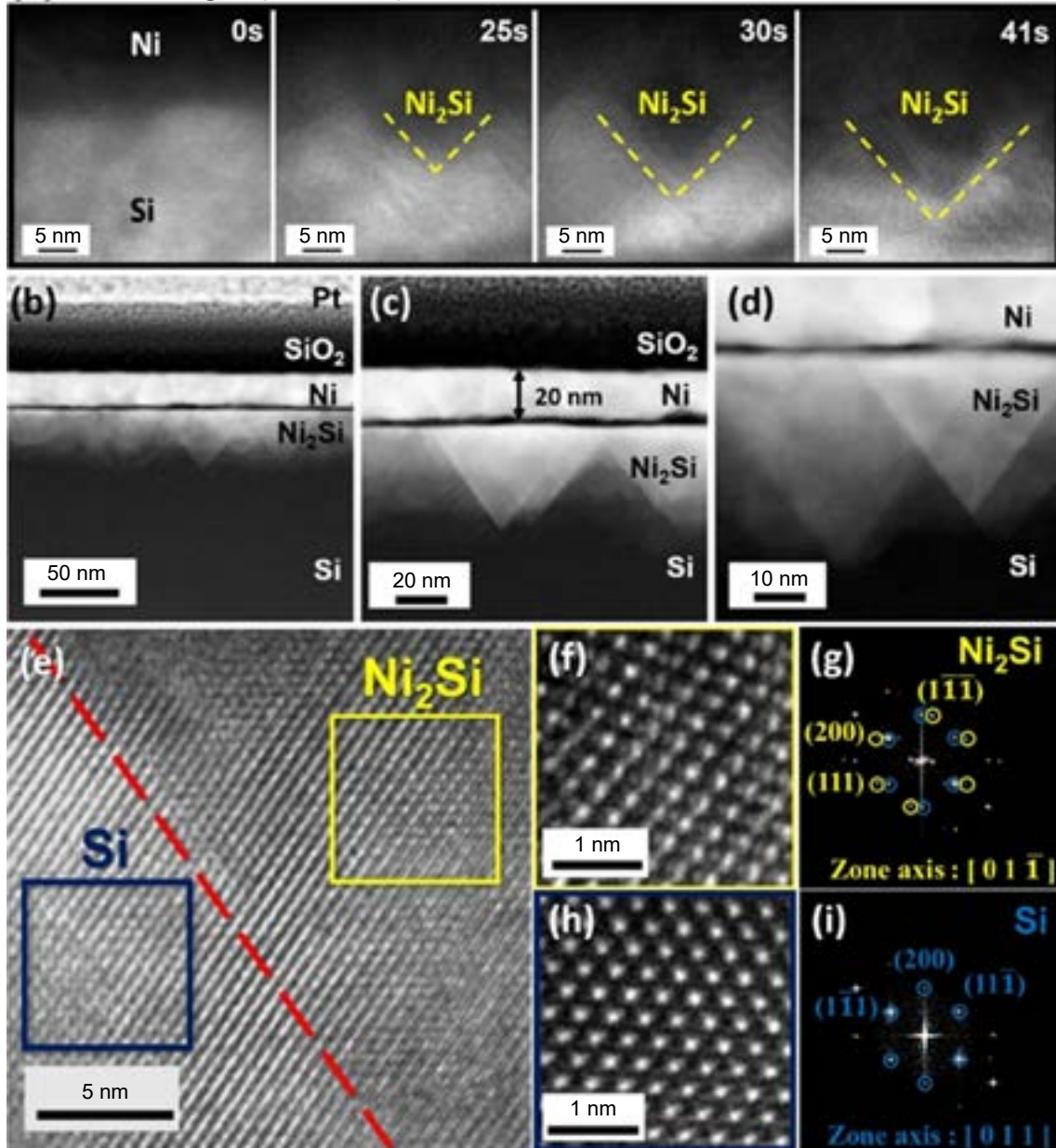


圖 8. Ni_2Si 的原子級動態生成過程 (a) 藉由 *in-situ* TEM 在 250 °C 下觀察之鎳矽化物擴散行為。(b) 低倍退火後的 STEM 影像。(c-d) STEM 影像顯示了倒三角形 Ni_2Si 在生成在矽基板內。(e) Ni_2Si 以及矽基板的介面。(f) 為 Ni_2Si 之 HRTEM 影像，其相對應繞射點標示在 (g)。而矽基板之 HRTEM 影像標示在圖 (h)，其相對應繞射點標示在圖 (i)⁽²³⁾。

三、結論

利用原子及解析度之臨場穿透式電子顯微鏡可提供重要的材料相關資訊。在高電壓下以原子尺度觀察單層 MoS_2 元件方面，我們透過臨場 TEM 記錄和研究高電壓下單層的 MoS_2 元件的結構變化，並討論 MoS_2 薄膜受到電子束和偏壓的影響，同時也用高倍電子顯微鏡

(a) *In-situ* images (2nd anneal)

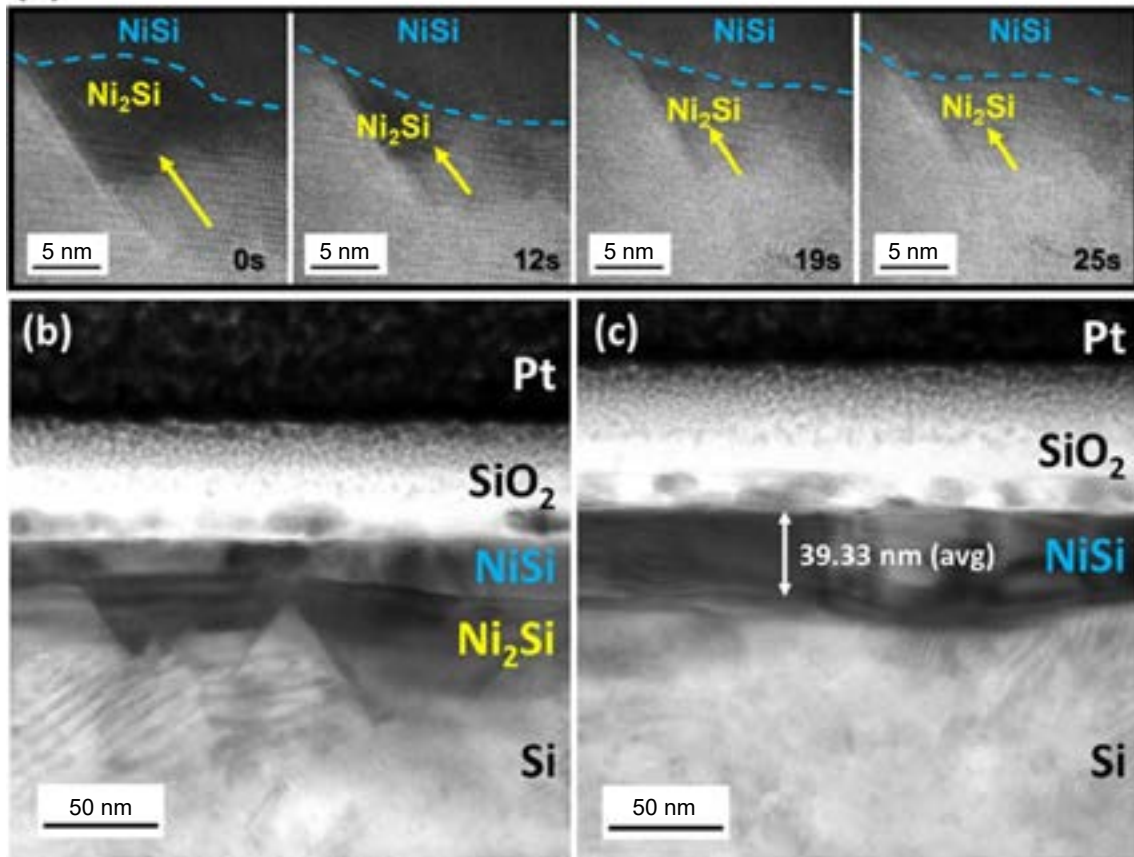


圖 9. 低電阻 NiSi 薄膜之動態生成過程 (a)為 Ni₂Si 與矽反應生成 NiSi 的動態截圖。(b)為持溫中所觀測到的 TEM 影像，可觀察出殘留的 Ni₂Si 與 NiSi 共存，最後與矽反應均形成均質且連續的 NiSi 薄膜，其 TEM 影像顯示在圖 (c)⁽²³⁾。

影像展示了原子尺度下富含缺陷的 MoS₂ 與 Mo 奈米團簇的晶體結構。通過在原子尺度下研究材料結構轉變，我們深入了解電壓下材料損壞的情況，並幫助未來發展二維材料相關元件和應用。關於鈣鐵氧之電阻轉換行為研究，我們利用原子級穿透式電子顯微鏡建立了鈣鐵氧 RRAM 的電阻轉換機制，也利用原子級 STEM 觀察到電阻轉換後，介電層轉變為電阻低的鈣鈦礦結構，EELS 證實相變化是由氧空缺的遷移所引起。當元件在高阻態時，部分結構轉變回缺氧相。在高密度雙晶銅對特定電流方向之電遷移效應觀測工作，透過 *in situ* HRTEM，我們觀察到當電流和雙晶面平行時，雙晶面可以限制孔洞的生長方向，且會形成由 (3 $\bar{1}$ 1) 和 (1 $\bar{1}$ 1) 面組成的階梯狀表面。這項研究展示了奈米雙晶銅中的原子遷移過程，並通過觀察結構變化以及比較不同方向的電子流與雙晶面間的關係，來進一步探討電遷移的機制，藉此提升金屬導線的設計。對於低電阻鎳矽化物之擴散行為以及動力學研究方面，我們利用臨場穿透式電子顯微鏡觀測出鎳的矽化過程。在 250 °C 中，我們觀察到鎳擴散到矽生成倒三角形的 Ni₂Si，而在 STEM 影像中可以看到多重的倒三角形與矽形成明顯對比。另外，殘留的鎳與矽會優先在 400 °C 反應生成 NiSi，接著倒三角形的 Ni₂Si 會與矽反應而生成 NiSi 薄膜。總結來說，我們不僅觀測出鎳矽化物的動態生成過程，也探討出兩元素間的擴散機制以及動力學行為，可將此結果運用在微電子元件的應用中。

(a) *In-situ* images (3rd anneal)

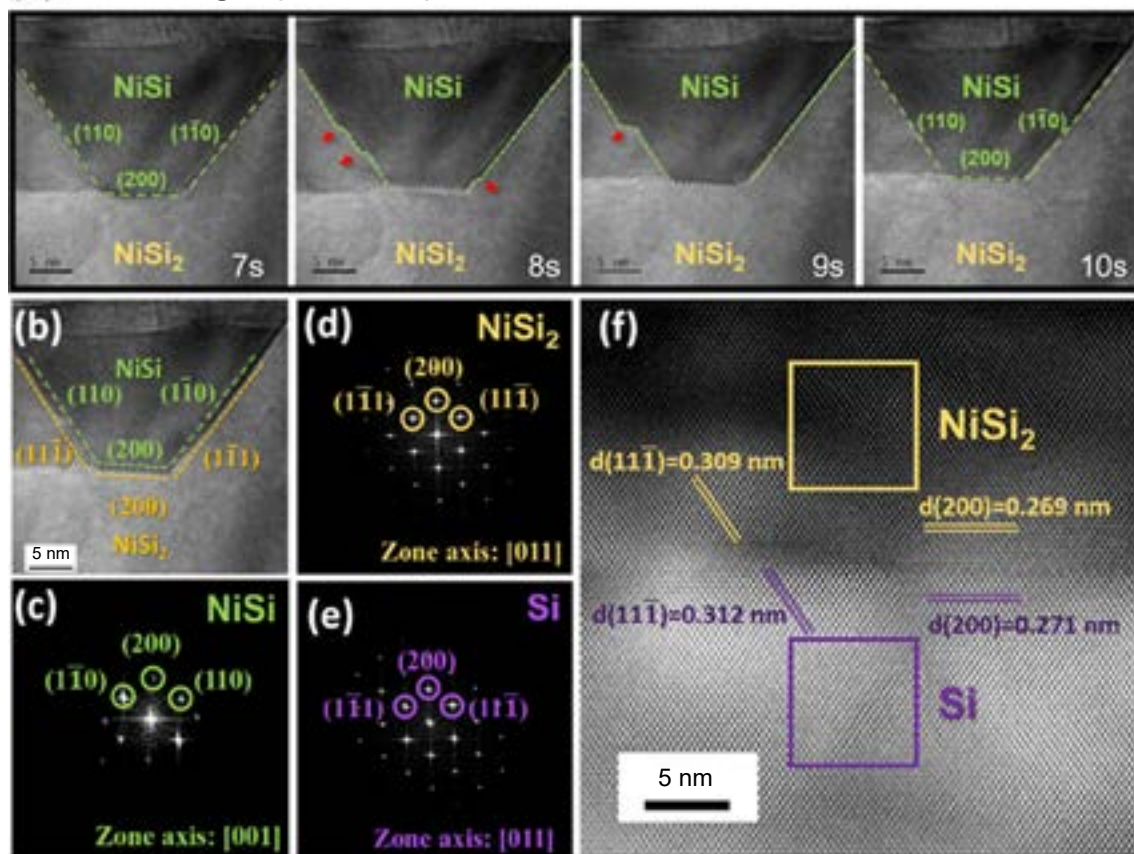


圖10. NiSi_2 的生成過程以及其繞射點 (a) 為 NiSi_2 之原子級動態生成過程，(b) 為未消耗完全之 NiSi 與 NiSi_2 之介面反應趨勢，(c)-(e) 分別為 NiSi_2 、 NiSi 與矽的繞射點，(f) 顯示 NiSi_2 與矽之間的磊晶關係為 $\{111\} \text{NiSi}_2 // \{111\} \text{Si}$ and $[011] \text{NiSi}_2 // [011] \text{Si}^{(23)}$ 。

參考文獻

1. J. Pak, I. Lee, K. Cho, J.-K. Kim, H. Jeong, W.-T. Hwang, G. H. Ahn, K. Kang, W. J. Yu, A. Javey, S. Chung, T. Lee, *ACS Nano*, **13** (8), 9638 (2019).
2. P. Gant, P. Huang, D. Perez de Lara, D. Guo, R. Frisenda, A. Castellanos-Gomez, *Materials Today*, **27**, 8 (2019).
3. G. J. Choi, Q. Van Le, K. S. Choi, K. C. Kwon, H. W. Jang, J. S. Gwag, S. Y. Kim, *Advanced Materials*, **29** (36), 1702598 (2017).
4. J. Chai, S. Tong, C. Li, C. Manzano, B. Li, Y. Liu, M. Lin, L. Wong, J. Cheng, J. Wu, A. Lau, Q. Xie, S. J. Pennycook, H. Medina, M. Yang, S. Wang, D. Chi, *Advanced Materials*, **32** (42), 2002704 (2020).
5. T. Pham, G. Li, E. Bekyarova, M. E. Itkis, A. Mulchandani, *ACS Nano*, **13** (3), 3196 (2019).
6. K.-C. Chen, W.-W. Wu, C.-N. Liao, L.-J. Chen, K. N. Tu, *Science*, **321** (5892), 1066 (2008).
7. Y.-T. Tseng, L.-S. Lu, F.-C. Shen, C.-H. Wang, H.-Y. Sung, W.-H. Chang, W.-W. Wu, *Small*, **18** (7), 2106411 (2022).
8. Y. Yang, and W. Lu, *Nanoscale*, **5**, 10076 (2013).
9. J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 13 (2013).
10. H. Akinaga, and H. Shima, *Proc. IEEE*, **98**, 2237 (2010).
11. J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 031303 (2015).
12. Hung-Yang Lo, Chun-Wei Huang, Chun-Chien Chiu, Jui-Yuan Chen, Fang-Chun Shen, Che-Hung Wang, Yen-Jung Chen, Chien-Hua Wang, Jan-Chi Yang, Wen-Wei Wu, *Energy environ. mater.*, **5**, 12430 (2022).

13. Y.-W. Chang, Y. Cheng, F. Xu, L. Helfen, T. Tian, M. Di Michiel, C. Chen, K.-N. Tu, T. Baumbach, Study of electromigration-induced formation of discrete voids in flip-chip solder joints by in-situ 3D laminography observation and finite-element modeling, *Acta Materialia*, **117**, 100 (2016).
14. K. Lu, L. Lu, S. Suresh, Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale, *Science*, **324** (5925), 349 (2009).
15. L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. L., Revealing the maximum strength in nanotwinned copper, *Science*, **323** (5914), 607 (2009).
16. M. Karimi, T. Tomkowski, G. Vidali, O. Biham, Diffusion of Cu on Cu surfaces, *Physical Review B Condensed Matter*, **52** (7), 5364 (1995).
17. Fang-Chun Shen, Chih-Yang Huang, Hung-Yang Lo, Wei-You Hsu, Chien-Hua Wang, Chih Chen, Wen-Wei Wu, *Acta Materialia*, **219**, 117250 (2021).
18. D. Ma, D. Chi, M. Loomans, W. Wang, A. Wong and S. Chua, *Acta Materialia*, **54** (18), 4905 (2006).
19. A. S. Kale, W. Nemeth, C. L. Perkins, D. Young, A. Marshall, K. Florent, S. K. Kurinec, P. Stradins and S. Agarwal, *ACS Applied Energy Materials*, **1** (6), 2841 (2018).
20. F. Panciera, Y.-C. Chou, M. Reuter, D. Zakharov, E. Stach, S. Hofmann and F. Ross, *Nature Materials*, **14** (8), 820 (2015).
21. Y.-T. Wu, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, C.-F. Chang, J.Y. Chen, T.-Y. Lin, Y.-T. Huang, K.-C. Lu, P.-H. Yeh and W.-W. Wu, *Nano Letters*, **16**, 2 (2016).
22. C.-Y. Huang, K.-L. Tai, C.-W. Huang, Y.-T. Tseng, H.-Y. Lo and W.-W. Wu, *Scripta Materialia*, **177**, 192 (2020).
23. An-Yuan Hou, Yi-Hsin Ting, Kuo-Lun Tai, Chih-Yang Huang, Kuo-Chang Lu, Wen-Wei Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148129 (2021).

作者簡介

吳文偉先生為國立清華大學材料所博士，現為國立陽明交通大學材料系特聘教授。

Wen-Wei Wu received his Ph.D. in Material Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently a Distinguished Professor in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

曾奕棠先生現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

Yi-Tang Tseng is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

羅宏洋先生現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

Hung-Yang Lo is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

沈芳君小姐現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

Fang-Chun Shen is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

侯安遠先生現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

An-Yuan Hou is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

三維原子級電子斷層顯微技術在半導體元件之應用

The Application of Three-dimensional Atomic Electron Tomography to Semiconductor Devices

彭裕庭、劉宇倫、陳健群

Yu-Ting Peng, Yu-Lun Liu, Chien-Chun Chen

在本文中，將會介紹如何利用球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡，對半導體樣品拍攝無任何缺失角度之高角度環形暗場影像，並且將其重建出完整的三維原子級模型，進行三維原子級電子斷層顯微技術。並以鐵電鰭式場效電晶體作為範例，呈現出有別於過去的高角度環形暗場影像只能提供單一方向的平面投影，此技術可以完整的提供樣品內部結構資訊、各原子在整個空間中的位置分布，可以針對三維重建模型的局部進行更多精細的分析應用。透過這項技術觀察到在過去難以分析的樣品內部微結構，例如在空間中的原子級介面粗糙度，這是在沒有三維原子級電子斷層顯微技術下無法觀測到的。透過範例可以了解此技術最新的應用及發展，得知在高階半導體分析檢測中，可藉此技術得到更完整的樣品結構資訊，並觀察到先進半導體元件在其他檢測技術中無法察覺到的細微缺陷。

This article will describe the three-dimensional atomic electron tomography technique, using spherical aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-corrected STEM) to take high-angle annular dark-field (HAADF) images of semiconductor devices specimen without any missing wedges and reconstruct all the projection images into a complete 3D atomic-level model. Taking the ferroelectric fin-field effect transistor as an example, different from the HAADF image in the past, which could only provide a single plane projection, the spatial distribution of the 3D reconstruction model can provide more details analysis and application. With this technique, we are able to observe the sample's internal microstructures, which were difficult to analyze previously, such as atomic-scale interface roughness, which cannot be observed without 3D atomic-scale electron tomography. We can understand this technology's latest application and development through the example. Furthermore, in advanced semiconductor analysis and inspection, we can use this technology to obtain complete 3D structure information and observe the subtle defects of advanced semiconductor components, which cannot be detected in other inspection technologies.

一、前言

矽基電晶體 (silicon-based transistor) 具有低成本、高耐熱性及成熟的製程等諸多優點，使其在半導體工業上發展了數十年而不衰。隨著摩爾定律的推進，半導體元件尺寸在逐年微縮下，約於 2010 年時在二維平面上幾近製程技術的極限，進而開始從原本的二維的平面結構發展為三維的立體堆疊結構：鰭式場效電晶體 (fin-field effect transistor, finFET)。近年，尺寸仍在持續微縮，進而發展出閘極全環繞式場效電晶體 (gate-all-around FET, GAAFET)，顯見未來的半導體元件製作在方向上都是往三維堆疊的立體結構發展，矽基半導體時代也進入了後摩爾時代。由於目前的半導體元件相較過去的二維結構已轉變為三維結構，過去所使用的諸多二維檢測技術已不敷使用，例如原本二維電晶體只需量測平面的維度，當結構變為如鰭式場效電晶體後，多了如鰭片高度、寬度和側壁角度等其他維度的資訊。當要更進一步觀測到原子級的結構排列時，傳統的二維檢測僅能計算出某一切面介面之間的晶格錯合 (lattice misfit)，無法分析較複雜結構，或是試片內部的缺陷，因此急需發展可以進行高解析甚至達原子級的三維結構檢測的新技術，本篇將會介紹目前檢測技術發展史上空間解析度最高的三維檢測技術—三維原子級電子斷層顯微技術⁽¹⁾。

相較於能夠看到原子尺度的探針式電子顯微鏡，如：原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM)、掃描穿隧式顯微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM)，這些技術只能提供樣品的原子級「表面形貌」。穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 藉由分析穿透式片後受試片中各種不同原子、結構產生不同程度繞射的散射電子產生的明暗變化，因此可以解析試片的內部原子結構⁽²⁻⁵⁾。近年來，更是藉由球像差修正器^(6, 7)，進一步使掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 的解析度達到近 0.5 埃。而 STEM 影像由於與電子散射量成正相關，相較於傳統 TEM 影像在影像對比上更加容易判讀，近年來已成為材料在原子尺度分析的主要工具。

由於 STEM 影像是二維的投影資料，因此三維電子斷層顯微技術需透過多個不同角度下的二維投影來重建成三維的立體影像。要拍攝不同角度下的多張二維投影，我們將需要面對兩個問題：一、需要傾轉總共多少角度？二、總共需要拍攝幾張二維投影像才夠？圖 1(a) 中呈現不同涵蓋角度以及總張數對影像組成的效果⁽⁸⁾。在圖中可以看到，若是能將樣品傾轉滿正負 90 度，儘管只有每 20 度一張也能夠組成一個幾乎接近圓形的正十八邊形；反之，若是樣品無法傾轉滿正負 90 度，即使間隔每 2 度一張也無法完整的呈現出中心的所有資訊。因此我們在拍攝時會希望可以盡可能地拍攝滿完整的 180 度，且拍攝角度間隔能夠越小越好，若是可以拍攝每 2 度一張且拍滿 180 度的話，最後正確的資訊將會涵蓋等同於一個正 90 邊形，也就是幾乎沒有任何資料損失。缺少的這些角度資訊稱之為遺失楔 (missing wedge) 在重建上會使重組的影像在缺失的角度方向發生形變⁽⁹⁻¹³⁾，使得最終重組出的三維影像失真。

然而，實際在拍攝這些多角度的投影時仍會面臨到一些問題：如圖 1(b)，樣品在傾轉拍攝時，一般網格型的 TEM 試片在傾轉到大概 70 度以上時將會被試片自己的銅網或是樣品桿本身遮蔽到，因此僅能拍攝約最多正負 70 度。另外在圖 1(c) 中，樣品在傾轉時，也會因為自身的厚度投影的關係，假設樣品的厚度是 T ，傾轉了 θ 度之後投影在平面上的樣品實際厚度則會變為 $T \times \sec\theta$ ，也就是說當試片傾轉 60 度時，相對厚度即增加一倍，這個厚度變化對於 STEM 影像解析度來說影響非常巨大。一般來說，要能夠拍攝到原子級的 HR-STEM (high-resolution STEM) 影像，試片厚度會要求在 60 奈米以下，也就是說平面的 TEM 試片傾轉到高角度後，樣品自身的厚度已經無法達到能拍攝 HR-STEM 的基本要求了⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

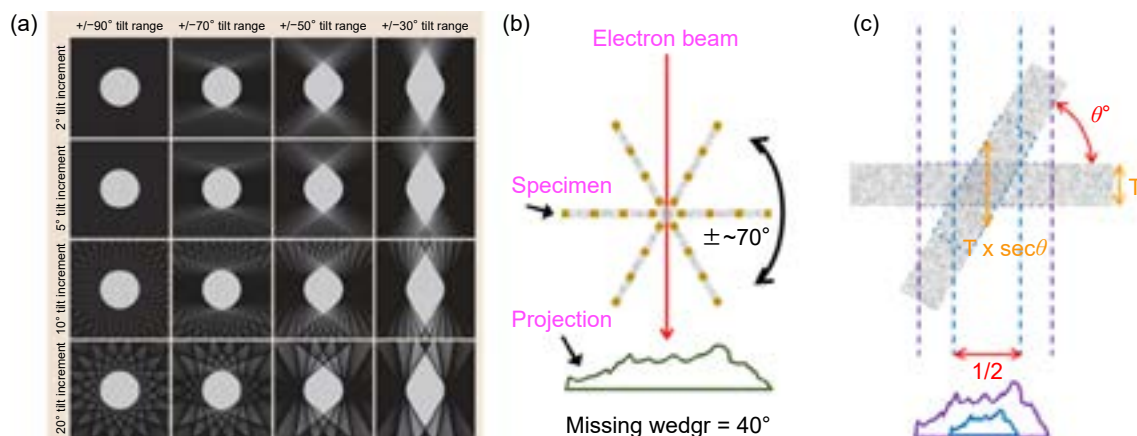


圖 1. (a) 比較拍攝間隔角度及角度涵蓋範圍造成的遺失楔差異⁽⁸⁾。圖中白色區域代表的是重組結果，可以看到縱使拍攝間格較大，但若是能完整涵蓋住 180 度，仍可得到接近圓形的完整資訊；反之若是無法完整拍攝到完整的 180 度，即使拍攝間隔僅 2 度一張，仍然產生相當嚴重的形變。(b) 網格型的 TEM 試片在傾轉到大概 70 度時之示意圖，圖中棕色部分為銅網，試片在高角度時可能會被銅網或是樣品桿本身遮蔽到。(c) 樣品在傾轉時，自身厚度投影隨角度變化之關係。

綜合以上各種限制，若要做到原子級的三維電子斷層顯微影像，最適合的樣品形狀將會是一個圓柱形 (rod-shaped)，且該圓柱形樣品的直徑不超過 60 奈米。這樣試片在傾轉的過程中，可以始終保持大小、厚度一致，且也不會因為傾轉的原因導致樣品被遮蔽。

以下本文第一部分將會介紹做到三維原子級電子斷層顯微術最重要的兩項儀器：用於樣品製備的聚焦離子束顯微鏡 (focused ion beam, FIB) 以及拍攝三維 HR-STEM 的球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡 (spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy, Cs-corrected STEM)；第二部分將會介紹用於斷層掃描之柱狀樣品的製作方式；最後一部分將會呈現 finFET 三維重組的結果及其應用範例，詳細介紹此技術現階段最新的發展。

二、聚焦離子束顯微鏡

聚焦離子束顯微鏡 (focused ion beam, FIB) 跟掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 功能、原理上極為相似，最大的差別就是 FIB 的光源是使用鎢 (Gallium, Ga) 離子束；而 SEM 使用的光源則是電子束⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。FIB 是將離子槍尖端的液態鎢，透過一強電場萃取 (extractive) 出來形成鎢離子，並施以 30 kV 之加速電壓，透過聚光靜電透鏡 (condenser lens, CL) 聚焦至直徑僅數百奈米的離子束，此聚焦離子束再穿過掃描線圈，藉由掃描線圈將離子束進行平移即可控制離子束掃描的位置。當離子束打到樣品表面時，如同 SEM 一樣，會產生二次電子、二次離子，再藉由偵測器接收這些激發出來的二次電子而成像。唯一與 SEM 不同的是：因為電子的質量很輕，幾乎不會對樣品表面造成損傷；而鎢離子的質量約 70 amu，離子束轟擊在樣品表面時，會因為物理碰撞而將表面的材料濺射 (sputtering) 出並脫離基底，對樣品表面掃描的位置造成損傷⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。

藉著濺射的能力，FIB 最常應用在試片的加工、製備，可透過控制離子束，依自訂的圖形進行掃描，利用高能離子束使特定區域的樣品材料依自訂的圖形進行剝除。TEM 用的試片通常都需將厚度控制在 100 奈米以下，要能夠拍攝到高解析的試片甚至需要做到 60 奈米以下，在過去僅能透過人工用手動研磨的方式將試片研磨、拋光，整體製作上曠日廢時、成功率不高，且難以精確定位，現在即可利用 FIB 快速的將樣品精確定位，在試片的正反兩面進行加工、將多餘的材料挖除並減薄到 100 奈米以下，大幅減少了 TEM 試片製作的時間，且提高了成功率，也可以減少在研磨過程中產生的結構損壞，解決了過去沒辦法大量並精確定位 TEM 試片的製備問題。

另外，FIB 也可以通入氣體輔助沉積 (gas injection system, GIS)^(18, 19)，在通入特殊有機前驅氣體 (precursor) 時，也可以依自訂的圖形、位置利用 FIB 誘導氣體材料在樣品表面沉積。常見的氣體材料有金屬類的鉑 (platinum, Pt)、鎢 (tungsten, W)、金 (gold, Au) 以及非金屬的碳 (carbon, C)、二氧化矽 (SiO₂) 等等。藉由各種不同沉積材料的特性，搭配 FIB 蝕刻的功能，可將某處原本不相連的金屬線路連接起來，或是將錯誤區域的線路斷開，即用在電路修補、編輯等用途，降低元件在研發過程中的成本、時間。

伴隨著 FIB 的這些特性，FIB 在使用上也會有一些先天上難以排除的缺點。由於 FIB 在掃描時會將樣品表層的材料剝除，因此在經過 FIB 成像後的樣品表面形貌或多或少會受到 FIB 的破壞而改變，尤其是有不同成份的表面更是會因為材料硬度不同，產生不同程度的破壞使表面厚度不均。因此大多數 FIB 都會搭配 SEM 一起工作，稱為雙束聚焦離子束顯微鏡 (dual beam FIB)^(18, 19)，利用 SEM 進行成像、尋找、觀察樣品等等可以大幅度減少樣品被 FIB 破壞的機會，也能夠在使用離子束切割樣品的同時，利用電子束對樣品進行觀察，確定正在切割的即時狀況、進度。另外一點，因為 FIB 是將鎢離子轟擊在樣品表面，因此樣品表層會有離子注入的問題，若要進行成份分析則會受到這些摻雜的鎢影響；且表面的晶格也會受到撞擊而破壞排列，造成晶格損傷，由原本的單晶或多晶轉化為非晶。要減少這個表面的晶態轉化，通常會在後期使用較低能量的離子束進行切割，如圖 2 所示，普通的矽質試片受到 30 kV 的加速電壓會造成表面約 22 奈米厚的區域晶態轉變為非晶層；而低電壓如 2 kV 則僅產生約 3 奈米厚的非晶層⁽²⁰⁾，所以在試片製作的最後，會利用低電壓的離子束清掃 (cleaning) 去把前面高電壓生的這些非晶層剝除，使樣品盡可能只保留原本的結構。

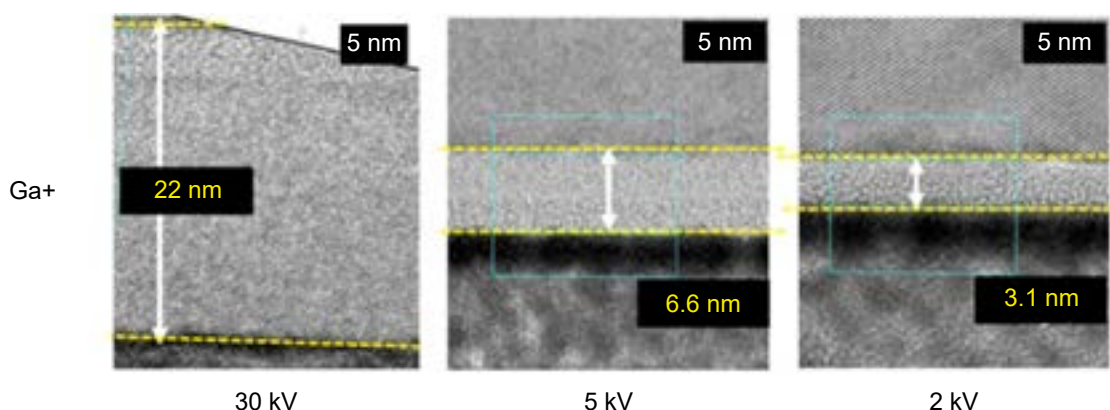


圖 2. 不同能量的離子束對樣品表面造成破壞差異比較⁽²⁰⁾。各圖右上之黑線段為 5 nm 之尺標。可以看到使用 30 kV 之離子束進行試片製作會使表面形成約有 22 奈米厚之非晶層；若是將電壓降低至 2 kV 則會產生僅剩 3.1 奈米厚之非晶層，故使用 FIB 製作試片時，都會在後期使用較低電壓之離子束進行樣品表面修整。

三、球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡的解析度受限於物鏡的缺陷，除了可簡易用散光調整器修正由散光像差 (astigmatism) 產生之影像橢圓形變，無法完全修正的缺陷主要有列兩種^(21, 22)，如圖 3：

1. 球面像差 (spherical aberration)：靠近透鏡邊緣的電子會以較大的角度向光軸偏折，因此焦點會在較靠近透鏡的位置；反之較靠近透鏡中心的電子會以較小的角度向光軸偏折，因此會聚焦在距透鏡較遠的位置。所以一理想點光源通過透鏡後聚焦形成的最小半徑為： $r_s = C_s \alpha^3$ ， C_s 為球面像差係數； α 為點光源到透鏡的最大張角⁽²²⁾。
2. 色散像差 (chromatic aberration)：通過透鏡同一位置的電子，能量較低 (波長較長) 的會以較大的角度偏折，聚焦在較靠近透鏡的位置；較高能量的電子 (波長較短) 會偏折較小，因此匯聚在距透鏡較遠的位置。所以一理想點光源通過透鏡後聚焦形成的光盤最小半徑為： $r_c = C_c \alpha (\Delta E/E)$ ， C_c 為色散像差係數； ΔE 為光源最大的能量變化⁽²³⁾。

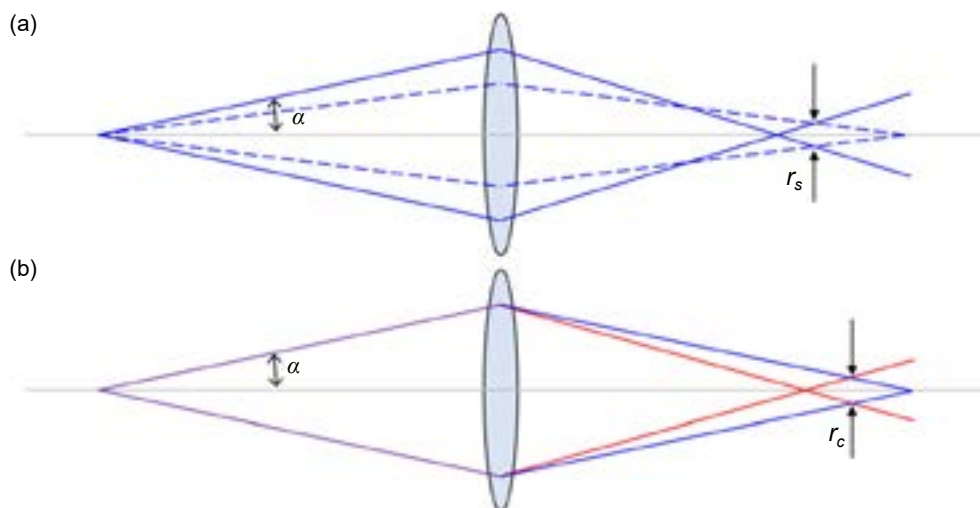


圖 3. 球面像差及色散像差示意圖。(a) 球面像差，實線代表較遠離光軸的電子束，聚焦能力較好；虛線代表較靠近光軸的電子束，可以看到其聚焦能力較差，實際產生的最小光斑為 r_s 。(b) 色散像差，紅線為波長較長能量較低的電子束，聚焦能力較強；藍線為波長較短能量較強的電子束，聚焦能力較差，因此穿過透鏡後產生的最小光斑為 r_c 。

由於 TEM 解析度也受限於繞射極限，點光源穿過透鏡後繞射產生的影像是一圓盤，稱之為艾瑞圓盤 (Airy disc)，此圓盤半徑為 $0.61 \lambda / \alpha$ ， λ 為光源的波長，一般常用的 200 kV TEM 的電子波長約為 0.0251 埃 (angstrom, Å)， α 為入射角度。TEM 的解析度綜合所有影響後為：

$$r = \left[(C_s \alpha^3)^2 + \left(C_c \alpha \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right)^2 + \left(0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \right)^2 \right]^{1/2}$$

一般 200 kV 的 TEM， C_s 約為 1 cm，電子穿過 50 奈米厚的試片後約損失 100 電子伏特 (electron volt, eV) 因此 $\Delta E/E$ 約為 0.0005，所以上式中由色散像差的貢獻相對極小可忽略不

計。經過數學計算可以得到圓盤 r 的最小值，也就是 TEM 的最佳解析度為：

$$r_{\min} = 0.91\lambda^{3/4}C_s^{1/4}$$

可以得知 TEM 的解析度主要由電子的波長 λ 及球面像差係數 C_s 所決定。而電子波長是取決於電子的加速電壓，屬不可隨意縮小之變因。因此在 1998 年時，球面像差修正器 (spherical aberration corrector, C_s corrector) 問世，將 C_s 修正降低至約 30 微米，進一步將 TEM 的點解析度提升到 1 Å 左右，使 TEM 達到原子級高解析度。

穿過 TEM 試片的入射高能電子經過與試片的庫倫位能 (Coulomb potential) 會有彈性散射 (elastic scattering) 與非彈性散射 (inelastic scattering) 的電子，因此 TEM 的高解析度影像是屬於相位相干對比 (coherence phase contrast)。而 STEM 的高角度環形暗場像 (high-angle annular dark field, HAADF) 則是利用電子探束 (electron probe) 掃描試片，然後利用環形暗場偵測器 (annular dark field detector) 在試片下方蒐集不同散射角度的電子⁽²⁴⁾。由於 HAADF 蒐集的是散射角度高於 40 mrad 的散射電子，如圖 4，影像中的每一點亮度是來自平行光軸方向結構中原子的散射量，其強度約與原子序的 1.8 次方成正比⁽²⁵⁻²⁷⁾，因此可以得到每一掃描點的樣品相對厚度及原子序分布形成的非相干的原子序對比影像 (incoherence Z-contrast image)。

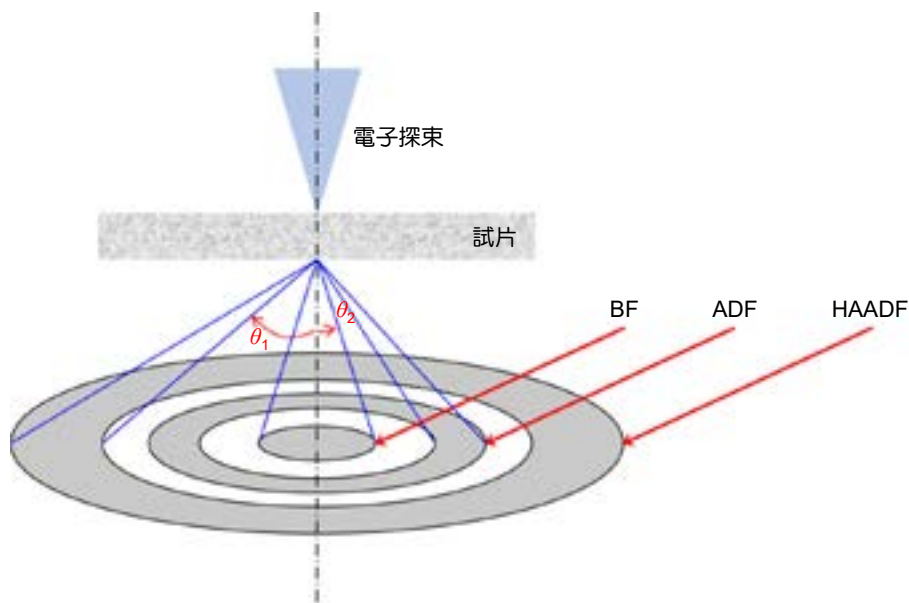


圖 4. 環形暗場影像蒐集散射電子示意圖。 θ_1 之散射角度高於 40 mrad，稱之為高角度環形暗場像 (HAADF)； θ_2 之散射角度等於電子探束之匯聚角，約 8—13 mrad。若蒐集的大於匯聚半角，但不到 40 mrad (直射電子束圓盤外) 的散射電子則為一般環形暗場像 ADF。

由於 STEM 不同於 TEM 的平行光照射在樣品上，而是藉由匯聚到極小的奈米探束 (nano-probe) 掃描，因此解析度有極大程度受限於匯聚的電子束大小⁽²⁶⁾。一般 200 kV 的電子束匯聚到最小約 2.4 Å，也就是真實解析度最高僅有約 2.4 Å，若是要能夠利用 STEM 做到原子尺度的 HAADF 影像，則必須借助球面像差修正器將 C_s 縮小，使電子束匯聚到接近 0.8 Å。

四、柱狀樣品製備

承前所述，我們需要將樣品製作成直徑小於 60 奈米之圓柱形 (rod-shaped)，且須放置在特製的 TEM 載台上方能進行 180 度旋轉。該特殊的 TEM 載台是使用磷青銅加工製作的銅柱，此銅柱會先使用鑽石砂紙研磨至尖端直徑小於 10 微米，最後樣品會放置在如圖 5(a) 中，加工後銅柱最頂點的位置。因此樣品的製備必須先透過探針取出法 (*in-situ* lift out) 如 Omni-probe, Micro-probing system 等，將試片放置在我們預先準備好的針狀樣品專用銅柱上，如圖 5(b)。在本文中所展示之矽基半導體元件為鰭式場效電晶體 (finFET)，首先如圖 6 所示，先利用較大離子束電流 (~10 nA) 的 FIB 將待切 finFET 在矽基板上切出一塊厚度約 1.5 微米厚、5 微米深之樣品，並利用探針轉移並焊接到銅柱載台上。再來要將待測樣品定位，先用較小之電流 (~600 pA) 將薄片兩面回濺 (redeposition) 的髒污清除，使 SEM 可以清楚看到待切 finFET 的位置，並將左右兩邊多餘的材料切除到總寬度小於 1 微米，如圖 7(b)。這邊沒有一開始就直接切細是因為要使用探針轉移時需要反覆焊接再切除，因此左右兩邊會先預留多一點的材料以免傷到目標樣品。樣品位置確定且已修減到小於 1 微米寬後就要開始使用較小的離子束電流細修，此時會將離子束電流降至約 300 pA，由外而內開始慢慢向內逼近，過程中要一直保持目標在整個柱體的正中間，且有一點須注意：切削的深度不能太深，深度只要可以超過樣品就可以了，使整個針尖長得像圓錐形的如圖 7，底座保持粗一點可以確保樣品更穩固，且較不會受到長時間 STEM 拍攝使樣品承受大量輻射導致熱形變損壞。將樣品持續削至直徑約 200 奈米後，則須開始進行最後細修以及清理樣品表面，將外圍受到離子束轟擊造成損傷之部分去除。此時會將離子束之電壓降至 5 kV，電流降至 100 pA 以下，使離子束對樣品表面穿透較淺，造成的損傷及粗糙度降至最低，搭配 SEM 隨時注意樣品是否有維持在圓錐的正中心並注意當前的直徑，根據樣品修邊的進度調整離子束的距離，盡量只使離子束的末端輕輕掃到樣品並逐漸向圓心逼近。此步驟由於使用低電壓、低電流，需耗時較久，但由於最終目標是直徑 60 奈米以下之針狀，因此必須使用此離子束條件，以將損傷降至最低。

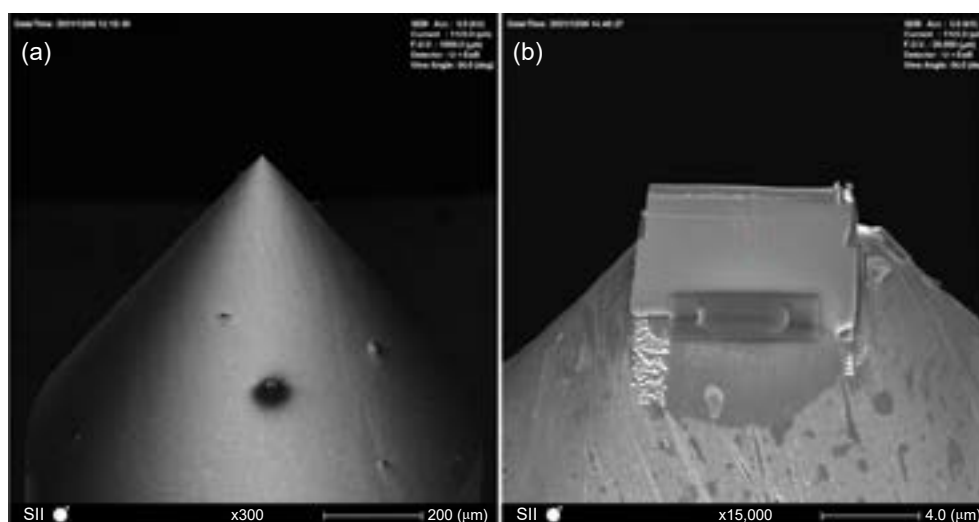


圖 5. 柱狀試片專用銅柱。(a) 為 SEM 下，專用之銅柱樣貌。(b) 將試片放置在銅柱尖端。

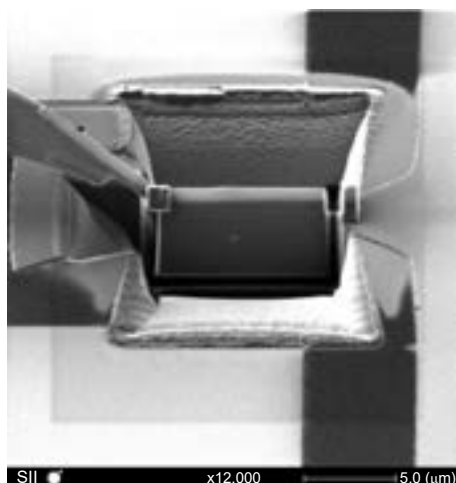


圖 6. 使用探針取出法製作放大圖。會先切出一塊約 1.5 微米厚、5 微米深之樣品，並利用圖中左邊之探針將切下的試片轉移到探針上，之後再將該取下之試片利用探針轉移至 TEM 用之銅柱載台頂點。

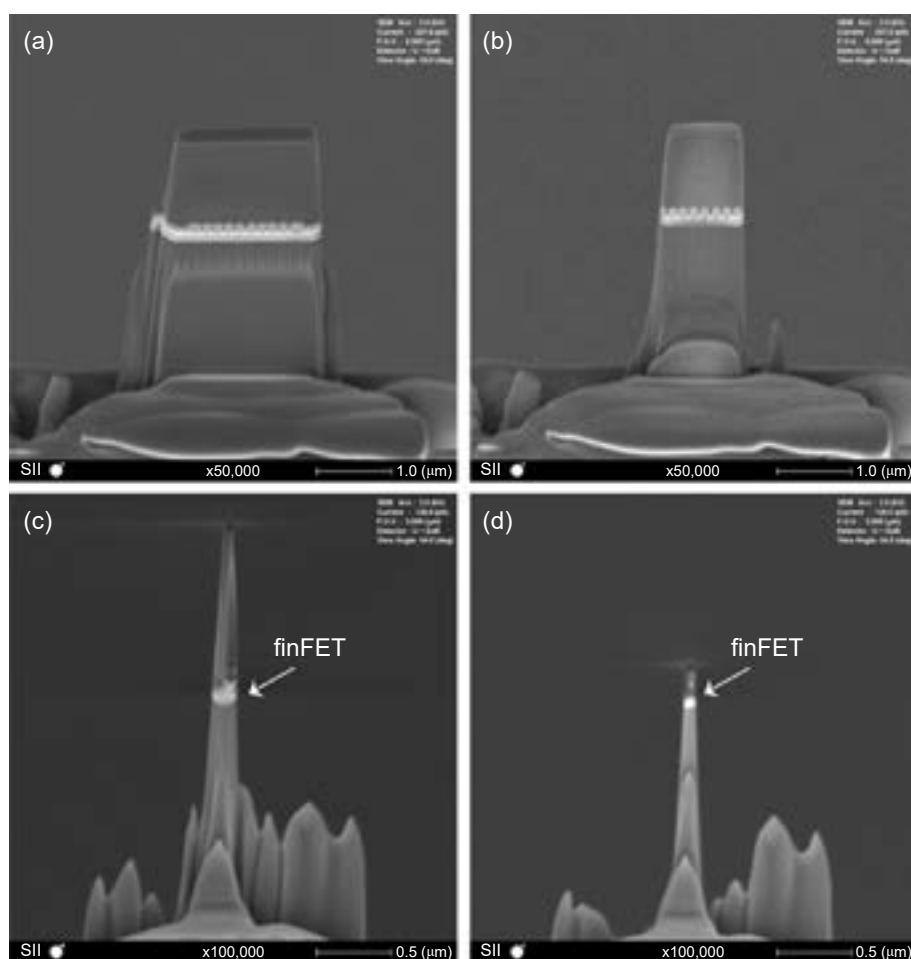


圖 7. 針狀樣品製備流程。(a) (b) 將試片使用較高之離子束電流加工，將旁邊多餘的材料削除。(c) (d) 使用較小的離子束電流細修試片，由外而內開始慢慢向內逼近，同時不要切削的太深，使樣品保持如一圓錐形，增加樣品的穩定性。

五、半導體元件之原子級三維影像

2012 年時，美國加州大學洛杉磯分校 (UCLA) 繆建偉 (Jianwei Miao) 教授團隊就利用掃描穿透式電子顯微鏡，搭配其創新的演算法進行斷層影像重組與影像除噪，將三維重組達到 2.4 埃的解析度⁽¹³⁾，並在隔年也發表了利用該項技術進行重組的奈米顆粒⁽¹²⁾，並幾乎可以清楚看到奈米顆粒中所有的原子，同時也利用一樣的技术解析錫針針尖的三維原子排列，觀測原子級的結構缺陷，並重建出三維全原子模型，進而計算針尖所有原子所受的應力，自此之後，電子斷層掃描的解析度達到了原子級的世代。

截至目前為止，縱使一般半導體元件的二維 HAADF 影像可以輕易達到原子解析度，但仍未有文獻發表將電子斷層掃描技術應用在半導體樣品上並達到原子等級解析度，而在本文中，與台灣清華大學工程與系統科學系吳永俊教授團隊合作，使用他們團隊製作的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 鐵電鰭式場效電晶體 (ferroelectric finFET) 作為範例，利用 FIB 依上一節的針狀樣品製備方法，製作出一根直徑約 40 奈米的針狀試片，如圖 8(a) 與 (b)，其中針尖的部分元整包含了元件的金屬閘極 TaN、4 奈米厚之鐵電 HZO 閘極氧化層、矽基源汲極通道及基板的氧化層 SiO_2 等，使整個元件應有的結構部分皆包含在此針尖內，再與工業技術研究院 (Industrial Technology Research Institute, ITRI) 材料與化工研究所的電鏡技術開發與應用研究團隊 (Electron Microscopy Development and Application, EMDA) 合作，透過他們的球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡 JEOL JEM-ARM200F，以每兩度做間隔拍攝一張 HAADF 影像。由於是針狀的樣品，因此可以完整拍攝負 90 度到正 90 度，中間沒有任何 missing wedge。並將此組共計 90 張 HAADF 影像進行三維重建，最終可以得到此具有原子解析度的三維重建模型，如圖 8(c)，此三維重建模型的大小為 $601 \times 601 \times 701$ (W $\times$ D $\times$ H) 個像素；像素解析度為 0.66 埃，因此整個模型的實際大小為 $39.6 \times 39.6 \times 46.2$ 奈米。

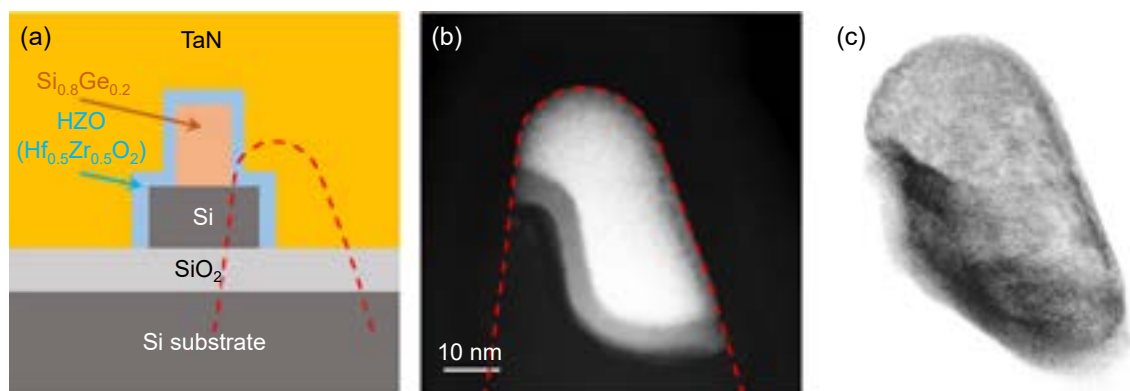


圖 8. $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 鐵電鰭式場效電晶體結構示意圖及實際針狀樣品之 HAADF 影像。(a) 為 HZO 鐵電 FET 之結構圖，圖中紅色虛線為我們製作之針狀樣品位置。(b) 該針狀樣品之高解析 HAADF 影像。(c) 為樣品進行三維重組後之立體影像。

將此原子級三維 finFET 重組並切片，即可得到這個樣品中，任意位置、任意厚度的剖面圖。以圖 9 為例，我們取其中厚度 3.3 埃的切片 (圖左) 加以放大其中區域 (圖右) 可獲得鐵電 HZO 閘極氧化層與金屬閘極 TaN 介面的原子結構，由於該切片厚度僅 3.3 Å，即該切片的真實厚度僅約為一個單原子層厚，這是在過去任何檢測技術無法達到的原子級解析度。

相較於一般的 STEM-HAADF 影像為整個試片縱深方向上的加總，通常可以拍到原子解析的 HR-STEM 試片厚度約 60 奈米，也就是說在過去的 HR-STEM 縱深方向是 60 奈米全部疊加在一起的資訊，若是有原子尺度的空缺，或是有單原子層產生移動與差排錯位等等⁽²⁸⁾，都是過去任何影像、角度都不可能看到的缺陷，而我們現在可以透過三維模型重建，再將模型重新切片後可以輕易地看清楚整個試片內部的結構、樣貌，也可將原本僅能利用 AFM、STM 等掃描探針式顯微鏡觀察的原子級「表面」粗糙度，進一步提升至可以看到三維原子級尺度的「介面」粗糙度。如圖 9(c) 中，我們可以對切片出來的影像做局部的傅立葉轉換分析，得到局部區域的倒空間 (reciprocal space) 影像，從而透過倒空間影像分析不同區域的晶格方向，藉由比較不同晶格排列方式，可以將不同區域之間的介面清楚的界定出來，並可看到部分區域中僅數顆原子寬之凸出缺陷，這是在整個樣品的一般 HR-STEM 投影中難以觀察到的缺陷。由此可見，這個三維原子級技術的應用之重要性，在未來先進製程半導體檢測中將扮演不可或缺的角色。

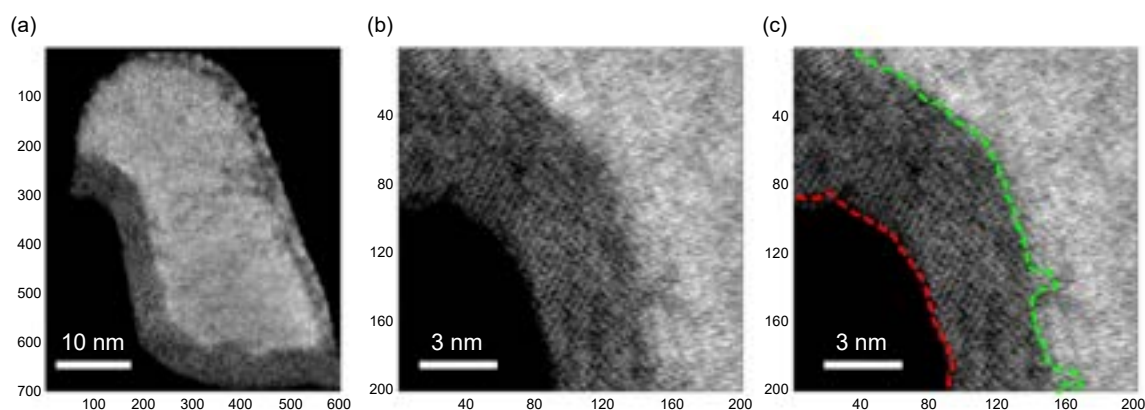


圖 9. 三維原子解析度 finFET 重組切片。(a) 取其中 3.3 埃厚做切片。(b) 放大其中區域，可獲得 HZO 與 TaN 介面的原子結構，將介面粗糙度的觀測提升至三維原子級尺度。(c) 透過分析倒空間 (reciprocal space) 的方式可以清楚的將有晶格排列 HZO 的分離出來，並繪製出不同區域的原子級介面，紅線為 HZO 及 Si 之介面；綠線為 HZO 及 TaN 之介面。

六、結論

在過去，大部分需要觀察到原子級尺度的高階半導體檢測僅能透過拍攝二維的高解析 STEM 進行分析，由於 STEM 影像是將每一點位置縱深方向中，所有的資訊疊加起來，對於該樣品的內部結構，甚至一些更細微僅數顆原子大小的缺陷都會因為被其他深度的資訊覆蓋而難以觀測。有了本文中的三維原子級電子斷層顯微技術，可以將整個樣品無死角拍攝並且將其重建出完整的三維原子級模型，相較於過去只有單一方向平面的投影，三維原子級電子斷層顯微術可以提供完整的樣品結構資訊，也可以將該三維重建模型的局部裁切出來，做更多分析應用。這項技術相信可以解決在過去難以觀察到的樣品內部微結構資訊，並提供高階半導體產業分析檢測更完整的樣品資訊，觀測先進半導體元件在新製程技術中所產生的細微缺陷，扮演提升新製程技術良率的重要角色。

參考文獻

1. 陳健群, 原子級電子斷層顯微術之簡介與發展, 科儀新知, **212**, 85 (2017) .
2. Helveg, S., et al., *Nature*, **427**, 426 (2004).
3. Huang, P.Y., et al., *Nature*, **469**, 389 (2011).
4. Seo, J.W. and D. Schryvers, *Acta materialia*, **46** (4), 1165 (1998).
5. Maeda, Y., M. Asahi, and M. Seki, *Japanese journal of applied physics*, **25** (8A), L668 (1986).
6. Muller, H., et al., *Microscopy and Microanalysis*, **12** (6), 442 (2006).
7. Hartel, P., et al., *Microscopy and Microanalysis*, **13** (S02), 1148 (2007).
8. Leary, R.K. and P.A. Midgley, *Electron Tomography in Materials Science*, in *Springer Handbook of Microscopy*, P.W. Hawkes and J.C.H. Spence, Editors. 2019, Berlin: Springer International Publishing: Cham, 1279 (2019).
9. Trampert, P., et al., *Ultramicroscopy*, **191**, 1(2018).
10. Kawase, N., et al., *Ultramicroscopy*, **107** (1), 8 (2007).
11. Yan, R., et al., *Journal of structural biology*, **206** (2), 183 (2019).
12. Chen, C.-C., et al., *Nature*, **496** (7443), 74 (2013).
13. Scott, M., et al., *Nature*, **483** (7390), 444 (2012).
14. Bosch, E.G. and I. Lazić, *Ultramicroscopy*, **156**, 59 (2015).
15. Pailloux, F., et al., *Multiferroic bismuth ferrite with a giant c/a ratio: an HR-STEM and HR-EELS study*.
16. Du, A., et al. "Ultra-thin SiON and high-k HfO₂/sub 2/gate dielectric metrology using transmission electron microscopy ". *11th International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits*, July 8 (2004)
17. Melngailis, J., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, **5** (2), 469 (1987).
18. Volkert, C.A. and A.M. Minor, *MRS bulletin*, **32** (5), 389 (2007).
19. Giannuzzi, L.A., Berlin: Springer Science & Business Media, (2014).
20. Burnett, T., et al., *Ultramicroscopy*, **161**, 119 (2016).
21. Hetherington, C., *Materials Today*, **7** (12), 50 (2004).
22. Tanaka, N., *Science and Technology of Advanced Materials*, **9** (1), 014111 (2008).
23. Linck, M., et al., *Physical review letters*, **117** (7), 076101(2011).
24. 陳力俊, 電子顯微鏡發展沿革與未來, 科儀新知, **192**, 105 (1997).
25. Muller, D.A., *Nature materials*, **8** (4), 263 (2009).
26. Pennycook, S.J. and P.D. Nellist, *Scanning transmission electron microscopy: imaging and analysis*, Berlin: Springer Science & Business Media, (2011).
27. LeBeau, J.M., et al., *Physical Review Letters*, **100** (20), 206101 (2008).
28. McNally, P.J., *Nature*, **496**, 37 (2013).

作者簡介

彭裕庭先生現為國立清華大學工程與系統科學系博士生。

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

劉宇倫小姐現為國立清華大學工程與系統科學系博士生。

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

陳健群先生為美國加州大學洛杉磯分校物理博士，現為國立清華大學工程與系統科學系副教授，同時也是國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心兼任副研究員。

Chien-Chun Chen received his Ph.D. in the Department of Physics, University of California, Los Angeles. He is currently an Associate Professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University and he is also an Adjunct Associate Research Fellow in Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

原子針尖斷層影像儀之半導體元件分析應用

Applications of Atom Probe Tomography to Semiconductor Devices

顏鴻威

Hung-Wei Yen

原子針尖斷層影像儀 (atom probe tomography) 是一種 state-of-art 材料顯微分析技術，能夠解析材料或元件微觀區域的三維原子分佈，它已經被廣泛應用在材料、元件、地質、生物等物質的顯微分析，其獨特的空間解析度與成份偵測極限使它成為當代微縮、複雜、且立體化半導體元件研發所需之關鍵技術。本文提供原子針尖斷層影像儀之簡單介紹，並以實際案例展示它在半導體元件之應用，最後探討此顯微分析技術在半導體領域的挑戰與未來發展，期待提供讀者與半導體領域專家對原子針尖斷層影像儀有更清楚的輪廓與認知。

Atom probe tomography is a state-of-art technique of microscopy and microanalysis, enabling three-dimensional atom distribution of materials and devices. It has been widely applied in the fields of materials, devices, geography and biology and the characterizations of many solids. Its unique spatial resolution and chemical detection limit make atom probe become a critical characterization technique for contemporary devices which are small, complicated and three dimensional. In this article, we provide an introduction to atom probe tomography and further demonstrate some practical cases in semiconductors. Moreover, we address issues on challenges and difficulties of atom probe for applications in future semiconductor. We expect this article is able to make readers and semiconductor experts have clear understanding in atom probe.

一、原子針尖斷層影像儀

atom probe tomography (APT) 之中譯名稱為三維原子探針或原子針尖斷層影像儀，依照其設備機構也被稱為 local electrode atom probe (LEAP)，簡稱為 atom probe，它能夠提供材料中不同元素原子之三維分布，在空間上能夠達到 sub-nanometer 等級之解析度，在成份分析上能夠達到約 10 ppm 等級之偵測極限，是一種相當新穎的材料顯微分析技術⁽¹⁾。

當代 APT 之簡易機構如圖 1 所示，目標分析之材料或物質必須製作成半徑小於 100 nm 之理想針尖試樣，根據針尖場放大效應⁽²⁾，若於半徑為 R 的針尖試樣前緣施加正偏壓 V ，則針尖電場 (F) 可達 $F = V/kr^{(2)}$ ，其中 k 為場因子常數 (field factor)，介於 2–5 之間。因此，

大約僅需數千伏特的電位差，就能夠在針尖前緣形成巨大之電場，將針尖表面原子離子化並抽離，此行為稱為場蒸發 (field evaporation)，而 APT 分析實驗即依靠此場蒸發行為來進行⁽²⁾。故針尖試樣為 APT 分析實驗之必要條件，此外，為抑制針尖表面原子之熱擾動，試樣溫度一般必須達 80 K 以下之冷凍環境，為避免蒸發之材料離子在飛行過程中受到其它氣體碰撞，腔體真空需達 10^{-10} torr 以上之高真空環境，為了控制場蒸發之次序，針尖端會被施加背景正偏壓 (V_{dc})，於區域電極 (local electrode) 施以負偏壓脈衝 (voltage pulse) 或者外加雷射脈衝 (laser pulse) 的一瞬間，表面原子瞬間發生場蒸發形成離子擊向位置敏感偵測器 (position-sensitive detector, PSD)。在控制得宜的場蒸發過程中，每一個脈衝都僅有一個原子被蒸發游離，因此，在連續高頻的脈衝下，表面原子將一個接一個且一層接一層 (atom-by-atom and layer-by-layer) 依序被場蒸發游離，而針尖半徑會越來越大，故背景電壓 V_{dc} 必須隨之逐漸增大以維持蒸發速率並持續收集離子 (原子)，一般而言，一個可靠的 APT 數據至少要有 300 萬個原子訊息，由此可知，APT 數據處理其實就是一種大數據處理。

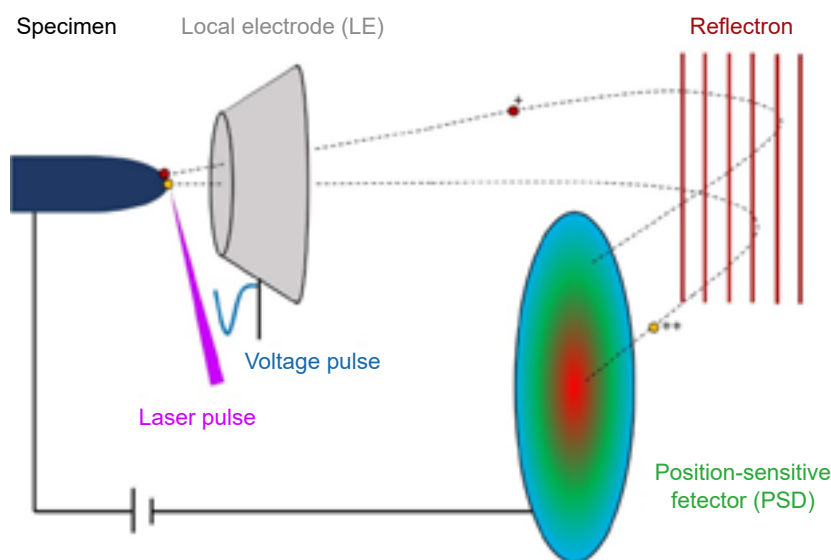


圖 1. 當代原子針尖斷層影像儀之機構示意圖。

在近代 APT 機構中，local electrode 的設計相當重要，它一方面給予計數的負偏壓脈衝，另一方面，它與針尖試樣的相對幾何關係實現了相當大的光圈孔徑，大幅提高能見區域 (field of view, FOV)，使全部蒸發之離子能夠以線性軌跡投射往偵測器，因此近代之 APT 設備又稱為 local electrode atom probe。此外，PSD 是一種整合微通道面板 (micro-channel plate, MCP) 與延時線性偵測器 (delay line detector, DLD) 之偵測系統，離子通過 MCP 後擊中 DLD 產生位置訊號，在數據中同時記錄偵測器上之 (X , Y) 座標以及飛行時間與離子次序。不過，因為其 MCP 設計無法收集所有飛抵偵測器的離子 (原子)，被 MCP 擷取的實際離子數量比例為偵測效率 (detection limit)，目前產品之最高偵測效率可達約 80%，若加裝反折器 (reflectron) 之設備雖然提高質譜解析度，由於飛行距離較長，其偵測效率降低至 50%—60%，並且會使偵測器之最後 FOV 受到限制。

APT 之優異成份分析極限來自於其質荷譜原理。偵測脈衝與偵測器之間的離子飛行時間，即所謂 time-of-flight (TOF)，由已知之離子飛行距離以及該離子場蒸發之電壓，可以

APT 之斷層影像必須經由重構 (reconstruction) 才能獲得。我們視 APT 為一種點投影顯微術 (point-projection microscopy)，因此，如圖 2 所示，我們假設離子離開針尖為線性投射，而重構乃藉由簡單的反投影演算法 (inverse projection algorithm) 重構而得。偵測器所量得的 (X, Y) 座標能夠在重構中獲得原子於材料針尖之 (x, y) 座標^(3, 4)：

$$x = \frac{X}{M} \quad \text{and} \quad y = \frac{Y}{M}$$

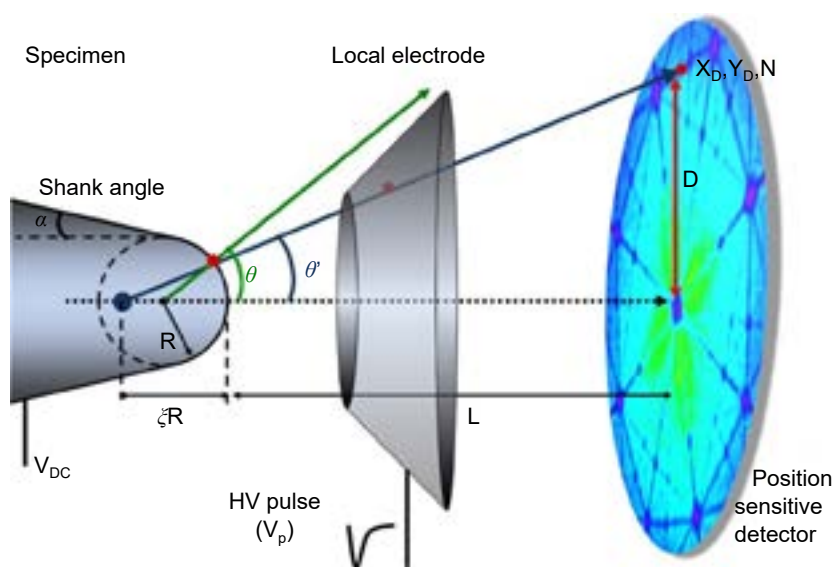
$$M = \frac{\zeta r}{L + \zeta R} \sim \frac{\zeta r}{L}$$
$$z_i = \sum_{j=1}^{n-1} dz_j + dz'$$


圖 2. 原子探針之離子投射路徑與重構幾何關係⁽⁷⁾。

其中 dz_i 為次序項，而 dz' 為曲率投影修正項，詳細內容可參考文獻^(5, 6)。事實上，整個重構過程所需之重要參數包含 ICF、偵測器效率、偵測器面積、場放大效應、原子體積以及飛行距離。雖然目前普遍認為 APT 之縱向空間解析度可達 0.1 nm，橫向空間解析度可達 0.2 nm，不過，重構參數可能因為場蒸發過程的不理想、針尖試樣的幾何缺陷、試樣結構的複雜度...等產生偏差與不確定性，進而造成重構扭曲與解析度下降，這也是 APT 技術未臻完美的重要議題。

在國科會支持下，我國將於 2023 年由國立臺灣大學與國研院台灣半導體研究中心共同合作建置臺灣第一部之原子針尖斷層影像儀，其型號為 LEAP 5000-XR，為同時配備電壓脈衝與 UV 雷射脈衝之高階 APT，並且增配反折器提高質譜解析度，其設備性能與特色詳列於表 1。本設備用來解析先進材料與元件之微觀三維原子分布，期待能夠帶來材料製程、結構、性能之新發現與理論，加速材料科學與元件開發之發展。

表 1. LEAP 5000-XR之設備特色與規格。

Item	Specification
Maximum Voltage Pulse Frequency	250 kHz
Mass Resolving Power	1100 FWHM
Maximum Pulsing Fraction:	< 25%
Maximum Laser Pulse Frequency	50 – 500 kHz
Laser Wavelength	355 nm
Laser Pulse Energy	0.001 pJ – 1000 pJ
Laser Spot Size	< 3 μ m
Specimen Temperature	20 – 100 K
Field of View	200 nm
Detection Efficiency	50% – 60%
Chemical Detection Limit	~5 ppm
Spatial Depth Resolution	< 0.1 nm

二、半導體元件之應用

材料與元件分析存在三個重要的突破方向，其一是超高空間解析度，目前球面像差校正掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 已經可以達到 sub-Angstrom 等級之空間解析度；其二是化學解析極限，在化學組成上一方面要能夠判別元素種類，另一方面同時追求超高偵測極限，目前二次離子質譜 (secondary ion Mass spectroscopy, SIMS) 已經可以超越 ppb 等級之偵測極限；其三是三維結構的解析，多數顯微鏡技術僅能呈現二維之影像，近年來雖然已經發展出高解析之三維影像⁽⁸⁾，經三維重構演算法運算將對空間解析度造成犧牲。圖 3 為當代各類材料分析技術在取樣尺寸與成份偵測極限之特性分布圖，我們清楚可以知道空間解析度與成份解析極限是相互窮拮的，高解析 STEM 雖然能達到 column-to-column 的 sub-Angstrom 空間解析能力，但配合電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 或 X 射線能量散布分析儀 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 在成份分析之偵測極限大約在數個 at. %，而這兩種技術在不同元素

的分辨與偵測也有侷限，SIMS 雖然能夠達到極高的偵測極限，但是在空間解析度或取樣尺寸上，即使是 NanoSIM 也僅約可達 50 nm，面對複雜之材料與元件顯微結構時有所侷限。最後，若再考慮各種材料顯微分析技術之三維空間與化學成份解析能力，我們將發現傳統之顯微材料分析技術難以提供解決之道。然而，當代半導體元件不僅其尺寸極微小化，且材料組成複雜化，元件的結構也朝立體化發展，因此，APT 能夠解析材料中各種元素原子之三維分布，兼具 sub-nanometer 空間解析度與近 10 ppm 之偵測極限，目前被視為先進半導體元件最重要的材料顯微分析技術。

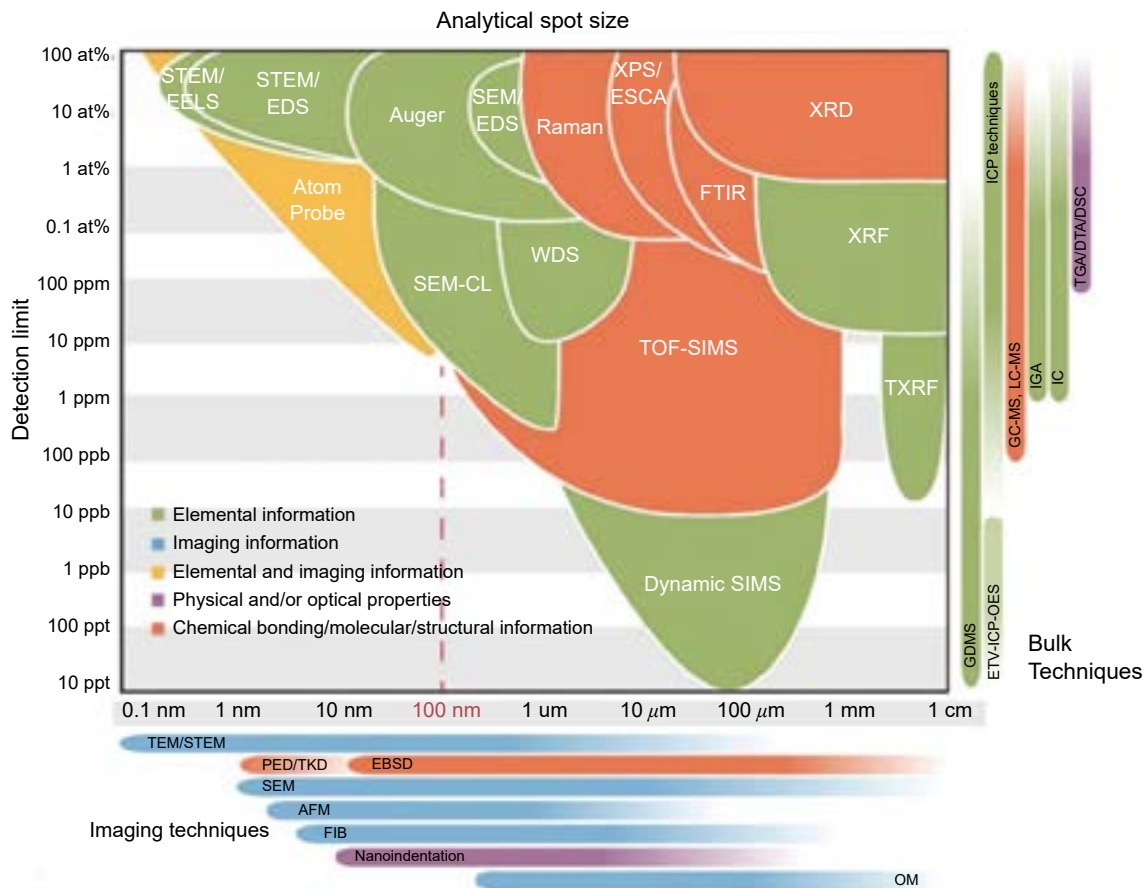


圖 3. 不同顯微分析技術之取樣尺寸 (spot size) 與成份解析極限 (detection limit) 之分佈圖⁽⁹⁾。

APT 能夠解析半導體中摻雜原子與晶體缺陷之交互作用。圖 4 為單晶 Si 經 As 離子佈植後，先後經過 600 °C 退火 30 分鐘與 1000 °C 退火 30 秒所形成之差排環，如圖 4(a) 所示，一般 TEM 影像僅能由差排周圍之應變場成像，而圖 4(b) 之 APT 重構則可以清楚呈現 As 偏聚於差排環，無差排環區域之 As 摻雜原子濃度約為 0.8 at. %，而差排環周圍偏聚之 As 濃度可達 3.7 at. %，此成果不僅展示了 APT 對於微小成份變化的敏感性與定量能力，也是人類第一次清楚地在半導體材料中發現 As 的 Cottrell 氣氛⁽¹⁰⁾。圖 5 為 N 型與 P 型多晶 Si 閘極金屬氧化物場效電晶體 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) 之 APT 分析，其中 N 型 MOSFET 之多晶 Si 以 P 進行 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 離子佈植 (10 keV)，而 N 型 MOSFET 之多晶 Si 以 B 進行 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 離子佈植 (2 keV)，兩者皆於 900 °C 進行快速高溫退火。APT 分析結果呈現 P 與 B 兩種摻雜原子在擴散行為之顯著差異，如圖 5(a) 所示，

P 摻雜原子之初期擴散深度較深，並以晶界為其快速擴散通道，在較長時間退火後，多數 P 摻雜原子皆仍偏聚於 Si 晶界。相反地，如圖 5(b) 所示，B 摻雜原子僅在初期有晶界偏聚之現象，在較長時間退火後，B 摻雜原子的分布相當均勻，表示 B 摻雜原子可同時以晶界與晶體位置做為其擴散通道。此研究成果解釋了 P 與 B 兩種摻雜原子在退火製程中的行為差異，並可經由 APT 分析成果來監控退火製程以達到元件之最佳性能。

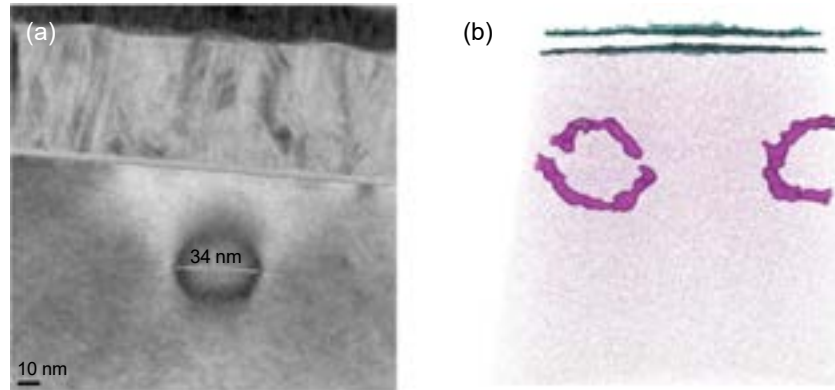


圖 4. As 摻雜之 Si 晶先後以 600 °C 退火 30 分鐘及 1000 °C 退火 30 秒所形成之差排環：(a) TEM 影像與 (b) APT 重構三維影像。Si 為灰色；O 為藍色；As 為紫色⁽¹⁰⁾。

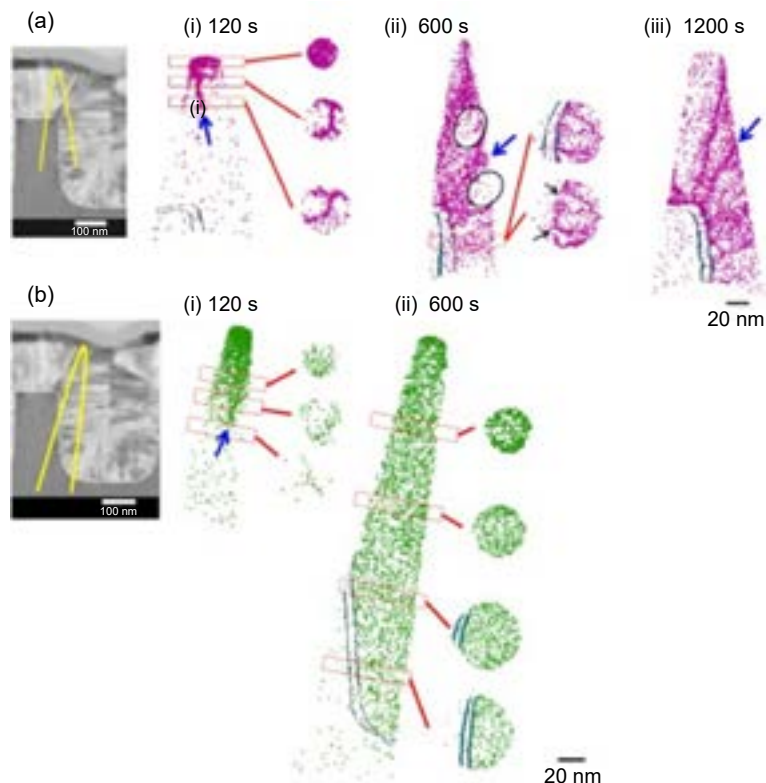


圖 5. (a) N 型與 (b) P 型多晶 Si 閘極金屬氧化物場效電晶體之 APT 分析。紫色為 P 原子分布；綠色為 B 原子分布⁽¹¹⁾。

APT 能夠解析在半導體元件複雜結構中微觀區之元素分布與濃度變化。金屬氧化物場效電晶體雖然為典型之平面型 (planar) 半導體元件，但也設計有複雜而微小的結構。圖 6 為 N 型與 P 型金屬氧化物場效電晶體之結構示意圖與 APT 分析結果⁽¹²⁾，其中 N 型之閘極 Si 摻雜 P，基板 Si 摻雜 B，並可以離子佈植設計 As 摻雜之源／汲極延伸 (source/drain extension, SDE)；P 型之閘極 Si 摻雜 B，基板 Si 摻雜 As，並可以離子佈植設計 B 之 SDE。此 MOSFET 之主要結構已經小於 100 nm，因此可以在 APT 重構中看到完整的結構。我們可以進一步將分析專注於 SDE 與基板通道的界面，如圖 6(c)–6(d) 所示，有無 SDE 設計對 N 型 MOSFET 的基板通道摻雜濃度變異有所影響，但是對於 P 型 MOSFET 的基板通道摻雜濃度則未見顯著濃度變異，此研究成果發現在有 As-SDE 設計的 N 型 MOSFET 中，經過退火後，SDE 中的 B 將擴散至基板通道，改變基板通道之 B 摻雜濃度，相反地，有 B-SDE 設計的 P 型 MOSFET 則因為 As 之擴散係數較低，因此沒有觀察到 As 摻雜濃度變異，此研究成果也解釋了有 SDE 之 N 型 MOSFET 較容易出現電性的變異。

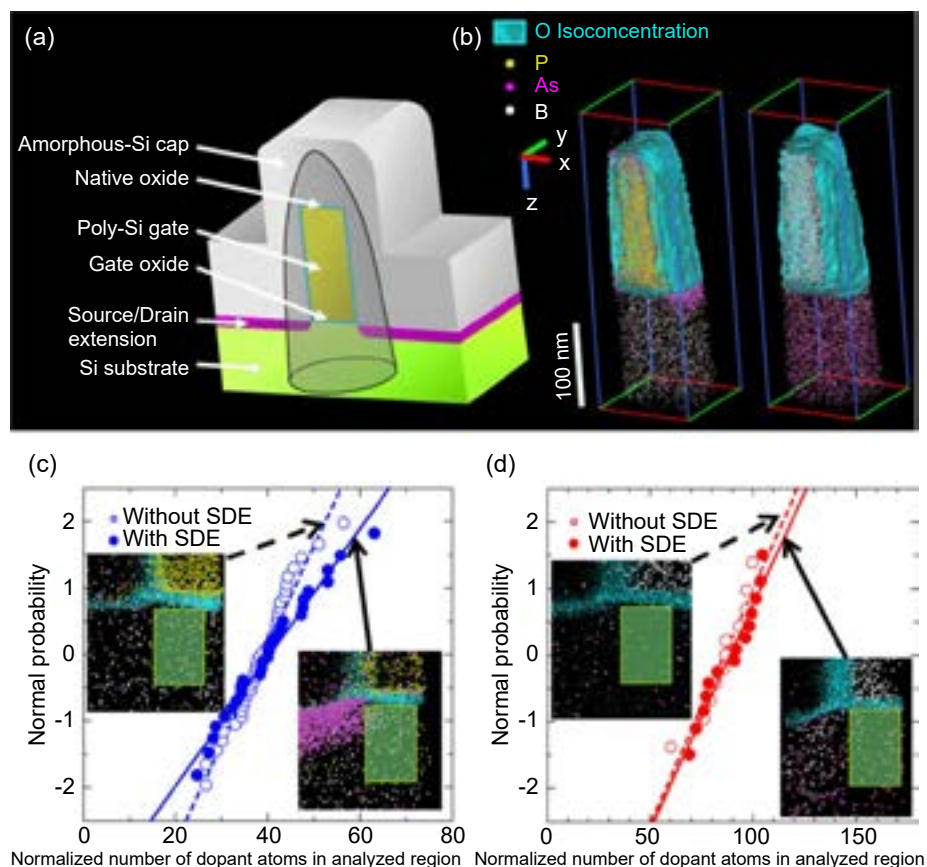


圖 6. N 型與 P 型 MOSFET 之 (a) 結構示意圖、(b) APT 數據重構、以及 (c) N 型與 (d) P 型 MOSFET 基板通道之摻雜原子常態分布圖⁽¹²⁾。

最後，APT 三維重構影像能夠實現先進半導體元件之多位向分析。鰭式場效電晶體 (fin field-effect transistor, FinFET) 即為一種立體型 (3D) 半導體元件，圖 7 為 APT 分析所呈現之鰭式場效電晶體結構與元素分佈。鰭式場效電晶體之結構相當微小、複雜、立體，在一般 TEM 或 STEM 的二維影像分析中經常會有疊影效應，然而，如圖 7 所示，先進元件之鰭式

場效電晶體結構可以完整在單一針尖試樣中完成收集，並且針對目標分析之區域與方向輸出影像與成份訊息，沿著閘條方向觀察源／汲極 (S/D) 與閘極之界面，可以發現退火後源／汲極之 As 摻雜將擴散進入閘極，APT 數據可以進一步呈現 As 濃度變化，用以監控製程效益。由此研究可以得知 APT 在先進半導體元件的材料分析扮演著非常重要的角色。

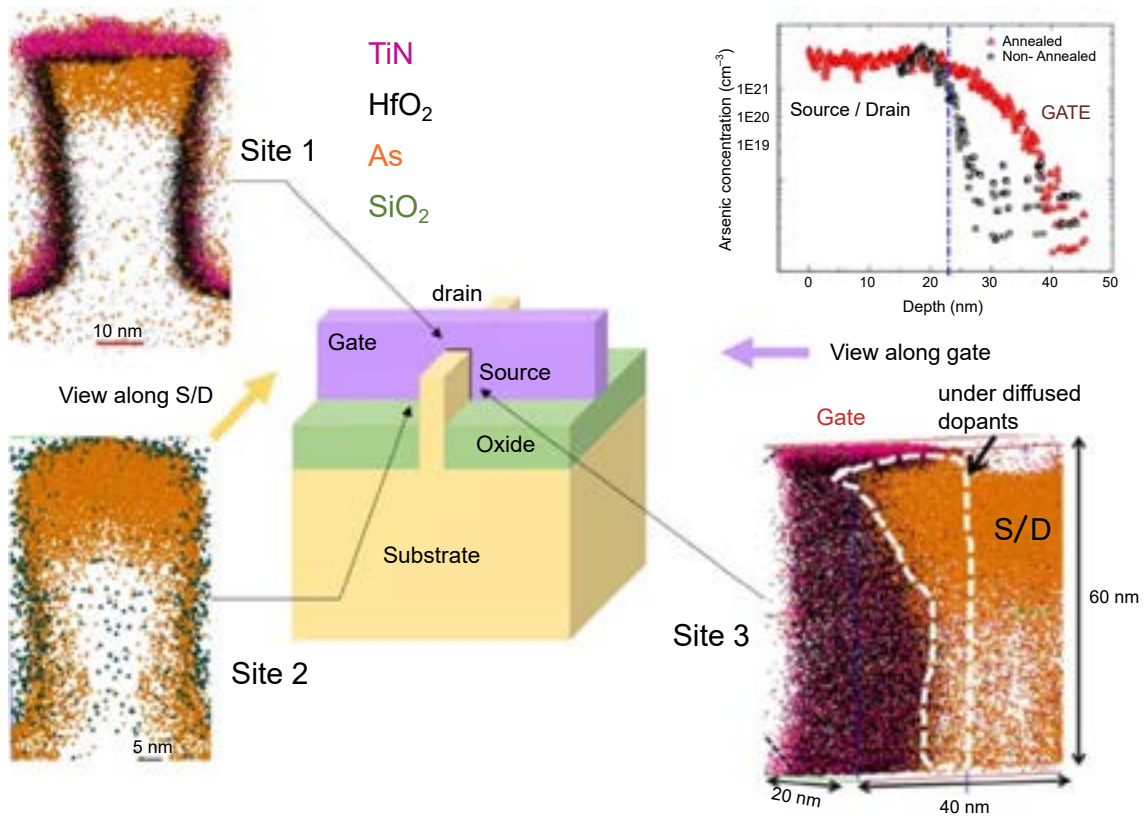


圖 7. 鰭式場效電晶體之結構示意圖與 APT 重構數據於不同位向之觀察：Site 1 為 S/D 被閘極包覆之界面、Site 2 為 S/D 被 SiO_2 包覆之界面、與 Site 3 為 S/D 與閘極之側向界面觀察及其對應之 As 濃度變化訊息⁽¹³⁾。

三、APT 之半導體元件分析之挑戰

APT 雖然已經在當代半導體的材料分析中展現其不可取代之效能，不過，它仍然有諸多成長空間，我們將其分類為：(1) 半導體產業應用議題、(2) 化學成份定量議題以及 (3) 重構像差議題，我們於以下篇幅逐一詳述之。

在半導體產業應用上，APT 最大的問題在於分析效率⁽¹⁴⁾。在針尖試樣製備上必須使用聚焦離子束 (focus ion beam, FIB)，因此，試片製備效益相當低，最近因為有 Plasma FIB 問世，大幅提升試片製備效率。然而，針尖試樣在 atom probe 中進行有效且長期場蒸發的成功率仍有待提高，雖然 UV 雷射已經大幅優於過往之綠光雷射，未來仍可思考發展深 UV 雷射來提高實驗成功率。最後，一般 APT 數據之收集時間長達 3–5 小時，數據產生之效率相對其它顯微分析技術低，因此，縮短數據收集時間並搭配自動化實驗程序為未來 APT 設備發展之趨勢。

APT 的化學成份偵測極限取決於取樣尺寸、偵測效率、以及質譜背景雜訊，在層狀結構的縱深分析中，增加取樣尺寸確實有助於提高摻雜原子訊號，並提升偵測極限，然而，實際先進半導體元件各結構尺寸都極度微小，以 $20 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ 的結構體積來說（在 Si 晶中約 10^5 個 Si 原子），若能偵測得單一個原子訊號，則理想偵測極限為 10 ppm ($5 \times 10^{17} \text{ \# / cm}^3$)，簡言之，元件結構尺寸將限縮 APT 分析之偵測極限，事實上，此侷限對所有材料顯微分析技術皆無法避免。背景雜訊的重要性在於離子訊號峰高的顯著性是否能夠被確實區列 (range) 為特定元素離子，雖然 APT 能夠做到單一個原子訊號偵測，然而要產生能進行定量分析的訊號峰，可能要數百個偵測訊號⁽¹⁵⁾。偵測效率直接正比於取樣體積內的原子/離子數量，以 50% 的偵測效率來說，則有其他 50% 的原子沒有被偵測紀錄，故將影響定量分析與統計分析結果⁽¹⁶⁾，以前面所述之 $20 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ 的結構體積為例，其偵測極限應下降至 20 ppm。綜合以上所述，在實際單一先進半導體元件的分析中，APT 可能難以直接提供統計性分析數據，必須經由多次取樣分析才能呈現統計特徵與意義。最後，在偵測極限的議題中，APT 一直存在其成份訊息正確性如何標定的問題，簡單層狀結構的一維深度分析可以與 SIMS 之實驗數據交互標定，一旦進入複雜的元件結構中，目前不存在能夠與其交互標定的顯微分析技術。

APT 與 SIMS 的交互標定在半導體元件的材料分析中仍然非常重要，一方面 SIMS 在取樣尺寸夠大時可以達到較高的偵測極限，另一方面半導體產業已經長期依賴 SIMS 所量測之數據。圖 8 為 Si 基半導體 B 摻雜的 APT-SIMS 交互標定的縱深濃度分析，其中可以發現摻雜濃度越高時，APT 量測所得到之損失越大，以圖 8(c) 為例，在投射範圍 (Rp) 之濃度損失可以達到 38%。以目前 APT 之基礎理論與實務經驗，認為損失之 B 離子乃形成 multiple hits，係指多個離子幾乎同時抵達偵測器，其原因可能多個離子幾乎同時被場蒸發，也有可能分子離子在游離過程中再分解，這樣的訊號雖然仍會被 microchannel plates (MCP) 記錄，但是無法被重構，因此造成訊號損失。Multiple hits 通常發生於分子離子或輕元素離子，原子若容易在針尖表面進行遷移也有較高機率發生 multiple hits，此外，雷射功率越高時，發生 multiple hits 的機率也會越高。未來面對第三代或第四代半導體時，基材的改變將需要重新建立 APT-SIMS 交互標定的分析資料庫。

APT 之幾何正確性與空間解析度仰賴重構正確性，重構之演算法最早由 Bas 等人發展出來⁽⁵⁾，接著由 Geiser 等人與 Gault 等人分別做出修正與優化^(6, 7)，在低合金量的金屬材料可以達到原子級的空間解析例。高度可靠的重構仰賴以下幾個假設 (1) 針尖前緣為理想半球形、(2) 離子線性投射以及 (3) 均勻場蒸發 (atom-by-atom and layer-by-layer)。然而，在半導體元件的異質結構中常常可以發現針尖材料的場蒸發可能違背後兩項原則，因而造成重構幾何失真或扭曲，最主要原因在於異質結構中有著材料性質的變化，然而目前設備商用軟體之重構參數並不能隨之動態變化，因此造成重構失真，我們將重構上的失真比擬為顯微鏡學中的像差。如圖 9 所示，gate-all-around (GAA) 元件有著複雜的三維異質結構，由內而外為 Si-SiO₂-HfO₂-TiN-Si，故其 APT 數據重構將產生相當大的幾何扭曲，目前設備商用軟體搭載一種 density relaxation 之校正方法^(18, 19)，雖然可以用來修正幾何扭曲，但是其物理意義與正確性標定仍待確認，事實上，目前仍有諸多重構或重構校正法被提出，因此，縮小像差以正確呈現半導體元件之微觀結構為 APT 領域的重要研究方向。

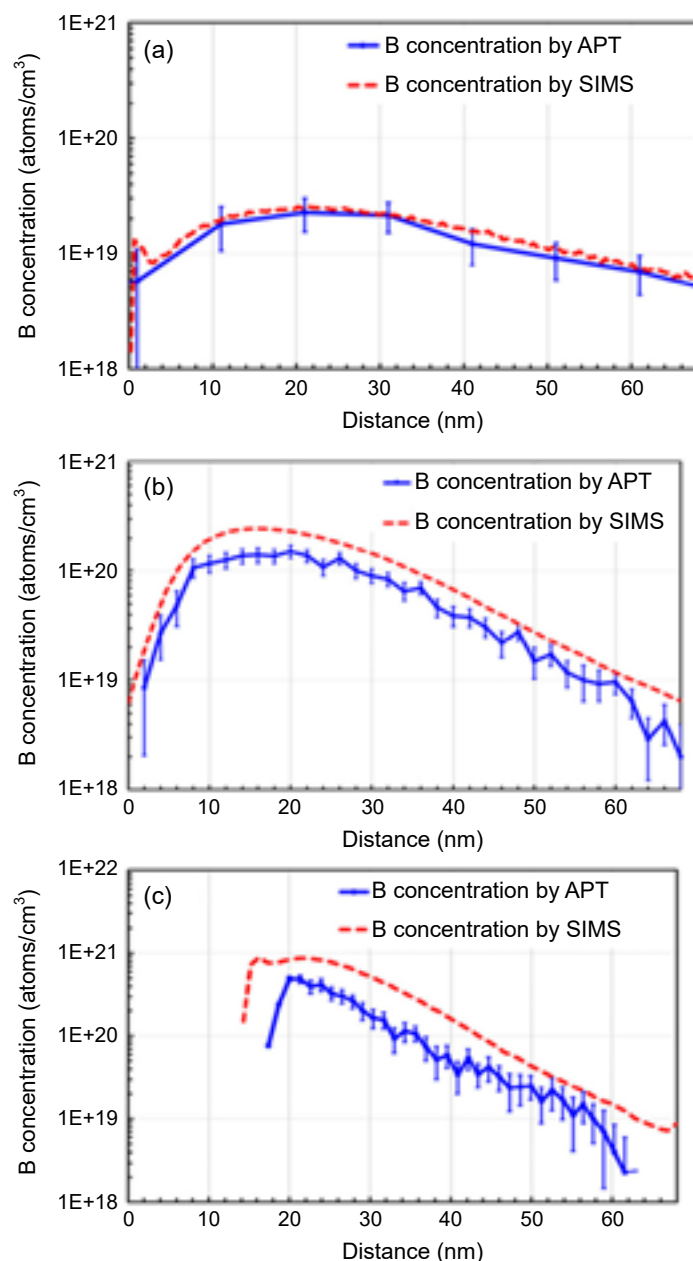


圖 8. APT 與 SIMS 之 Si 晶 B 摻雜縱深濃度交互分析比較：(a) 低度 B 摻雜濃度、(b) 中度 B 摻雜濃度、(c) 高度 B 摻雜濃度⁽¹⁷⁾。

四、結論

原子針尖斷層影像儀 (APT) 擁有獨特的解析能力應用於先進半導體元件，它能夠解析元件或材料內部三維原子分佈，其空間解析度可達 sub-nanometer 等級，而化學成份之解析極限可達 10 ppm，雖然 APT 在分析效率、化學成份定量、重構像差上都有進步與研究的空間，然而在先進半導體元件朝著微小化、複雜化、立體化發展下，APT 已經成為先進半導體產業的關鍵材料顯微分析技術。最後，即使 APT 仍被視為 state-of-art，將它與 STEM 及 SIMS 分析整合應用，仍可挑戰諸多當代元件與材料分析之極限，為科學帶來更多前瞻思維與洞見。

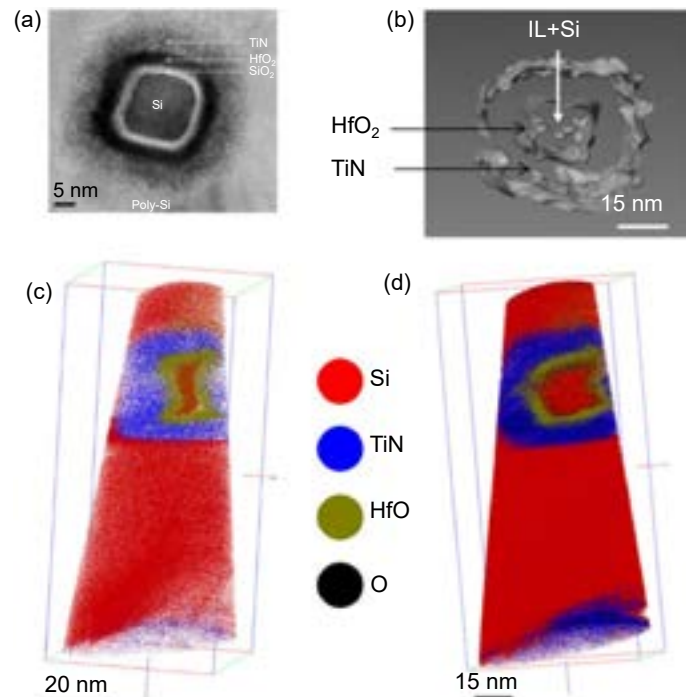


圖 9. GAA 半導體元件之 (a) TEM 截面影像、(b) 電子顯微鏡斷層影像、(c) 標準法重構之 APT 數據、(d) Density Relaxation 法校正後之重構數據⁽²⁰⁾。

誌謝

本文作者感謝國科會暨突破半導體專案計畫之經費支持，計畫編號 NSTC- 110-2119-M-002 -018 -MBK。感謝國立臺灣大學孫苡瑄與文心琪協助校稿。

參考文獻

1. 顏鴻威, 科儀新知, **209**, 29 (2016).
2. David J. Larson, Ty J. Prosa, Robert M. Ulfig, Brian P. Geiser, Thomas F. Kelly, *Local Electrode Atom Probe Tomography: A User's Guide*, New York: Springer (2013).
3. Baptiste Gault, Frederic de Geuser, Leigh T. Stephenson, Michael P. Moody, Barrington C. Muddle and Simon P. Ringer, *Microscopy and Microanalysis* **14**, 296 (2008).
4. Baptiste Gault, Michael P. Moody, Frederic de Geuser, Guy Tsafnat, Alexandre La Fontaine, Leigh T. Stephenson, Daniel Haley, and Simon P., *J. Appl. Phys.* **105**, 034913 (2009).
5. P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, *Applied Surface Science*, **87-88**, 298 (1995).
6. BP Geiser, DJ Larson, E Oltman, S Gerstl, D Reinhard, TF Kelly and TJ Prosa, *Microscopy and Microanalysis* **15**, 292-293 (2009).
7. B.Gault, D.Haley, F.de Geuser, M. P. Moody, E. A. Marquis, D. J. Larsonad, B. P. Geiserd, *Ultramicroscopy*, **111** (6), 448 (2011).
8. Yongsoo Yang, Chien-Chun Chen, M. C. Scott, Colin Ophus, Rui Xu, Alan Pryor, Li Wu, Fan Sun, Wolfgang Theis, Jihan Zhou, Markus Eisenbach, Paul R. C. Kent, Renat F. Sabirianov, Hao Zeng, Peter Ercius and Jianwei Miao, *Nature*, **542**, 75 (2017).
9. Hung-Wei Yen, *Journal: Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, **250** (2022).
10. K. Thompson, P. L. Flaitz, P. Ronsheim, D. J. Larson, T. F. Kelly, *Science*, **317**, 1370 (2007).

11. Bin Han, Hisashi Takamizawa, Yasuo Shimizu, Koji Inoue, Yasuyoshi Nagai, Fumiko Yano, Yorinobu Kunimune, Masao Inoue, and Akio Nishida, *Applied Physics Letters*, **107**, 023506 (2015).
12. H. Takamizawa, Y. Shimizu, K. Inoue, T. Toyama, N. Okada, M. Kato, H. Uchida, F. Yano, A. Nishida, T. Mogami, and Y. Nagai, *Applied Physics Letters*, **99**, 133502 (2011).
13. A. K. Kambham, A. Kumar, M. Gilbert, W. Vandervorst, *Ultramicroscopy*, **132**, 65 (2013).
14. Alexander Devin Giddings, Sebastian Koelling, Yasuo Shimizu, Robert Estivill, Koji Inoue Wilfried, Vandervorst, Wai KongYeoha, *Scripta Materialia*, **148**, 82 (2018).
15. L. A. Currie, *Analytical Chemistry*, **40**, 586 (1968).
16. F. Danoix, G. Granicher, A. Bostel, D. Blavette, *Ultramicroscopy*, **107**, 739 (2007).
17. Wai Kong Yeoh, Shih-Wei Hung, Shih-Che Chen, Yi-Hsiang Lin, Jang Jung Lee, *Surface and Interface Analysis*, **52**, 318 (2020).
18. F. Vurpillot, D. Larson, A. Cerezo, *Surface and Interface Analysis*, Special Issue: Proceedings of the 48th International Field Emission Symposium, **36** (5-6), 552 (2004).
19. T. J. Prosa, B. P. Geiser, D. Reinhard, Y. Chen, D. J. Larson, *Microscopy and Microanalysis*, **22**, 664 (2016).
20. J. P. Barnes, A. Grenier, I. Mouton, S. Barraud, G. Audoit, J. Bogdanowicz, C. Fleischmann, D. Melkonyan, W. Vandervorst, S. Duguay, N. Rollan, F. Vurpillot, D. Blavette, *Scripta Materialia*, **148**, 91 (2018).

作者簡介

顏鴻威先生為國立臺灣大學材料科學與工程學系博士，曾任香港大學訪問學者與雪梨大學原子針尖科學家，目前擔任國立臺灣大學材料科學與工程學系教授，為我國少數同時專精電子顯微鏡、聚焦離子束顯微鏡、原子針尖斷層影像儀之材料顯微分析技術專家與學者，目前主導建置我國第一部原子針尖斷層影像儀之研究與服務平台。

Hung-Wei (Homer) Yen received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He had worked in the University of Hong Kong as visiting scholar and the University of Sydney as atom probe scientist. Homer Yen is currently a Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He is a unique microscopist with focal expertise of electron microscopy, focus ion beam, and atom probe tomography. Homer is working to establish the first service and research platform of atom probe tomography.

淺談 TEM 分析上常見的主要困惑

A Short Summary of Some Typical Puzzles in TEM Analyses

鮑忠興

Jong-Shing Bow

本文簡短討論幾項在常用的 TEM/STEM 材料分析技術時遇見的典型困擾，包括調機操作，成像技術的選擇，錯誤使用高分辨 TEM 影像，EDS 能譜中銅訊號真偽的判斷，和 TEM 模式的 EELS 元素映像技術等。

Some typical puzzles encountered in using routine TEM/STEM techniques for material analysis, such as TEM alignment, choice of imaging techniques, inadequate applications of HRTEM, false Cu signals in EDS analysis, and EELS mapping in TEM mode, are shortly discussed in this paper.

一、前言

回顧自 1982 年起開始在中山大學材料所學習 TEM 迄今，個人使用 TEM 做材料分析迄今恰滿 40 年，期間使用過 JEOL, Philips, Topcon, Zeiss 等四種廠牌，十幾種型號的 TEM，分析過的材料涵蓋金屬、精密陶瓷、半導體元件、生醫材料，以及玉石和汝窯等古物。這 40 年期間，因為積體電路和機械精密加工等製作 TEM 軟硬體技術的世代跳躍進步，TEM 的功能和操作已經產生巨幅的改變。1990 年以前，TEM 被分成三大類：傳統 TEM (CTEM, conventional TEM)，分析式 TEM (AEM, analytic TEM)，和高分辨 TEM (HRTEM, high-resolution TEM)⁽¹⁻⁵⁾，各類型 TEM 對應的主要分析技術如圖 1 所展示。CTEM 的物鏡間距 (gap of polepieces) 較大，TEM 試片可大角度傾轉至數個適當的低指數極軸 (zone axis)，分析晶體缺陷和析出物等在不同角度的形貌，同時拍攝對應的選區繞射圖案 (select area diffraction pattern, SADP) 分析晶體結構⁽²⁾。分析穿透式電子顯微鏡 (analytical electron microscopy, AEM) 以掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 形式為主，加裝 X 射線能量散布分析儀 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 和電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 分析試片的定點組成元素，直線或區域元素分布狀態，甚至是化學鍵改變的分布狀態^(3,4)。HRTEM 則犧牲物鏡間距換取優於 0.2 奈米的原子級分辨率⁽⁵⁾。

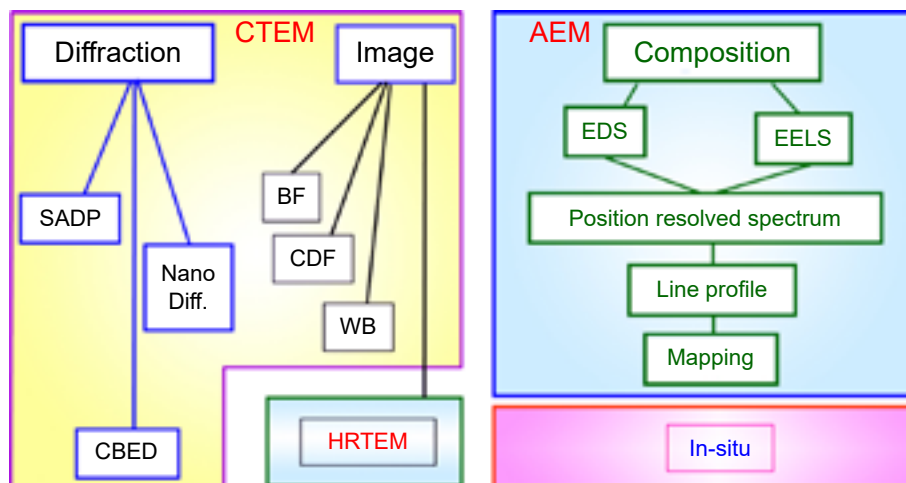


圖 1. 1990 年以前 TEM 的分類與對應的可用材料分析技術。粉紅色區塊的 TEM 分析技術只有少數國家級 TEM 實驗室能執行。

TEM 機台進化至今，一般商售的 TEM 機台基本上都同時有 STEM 的功能，分辨率和解析度都優於 0.2 奈米，足夠解析許多晶體的晶格間距，也就是集 CTEM/AEM/HRTEM 於一機。筆者傾向於稱這類的穿透式電鏡為 TEM/STEM 系統。整個電子顯微鏡磁透鏡系統的控制從過去的微處理器控制進化至個人電腦控制，功能性大幅提升，因此能執行的材料分析技術也進化至如圖 2 所示。一般常用的材料分析技術項目增加，至少有 11 種成像技術和有 5 種繞射技術可選擇，而 EDS 和 EELS 成份分析都以能譜影像技術為主，在 STEM 模式下，掃描試片局部區域，同時記錄每一像素的能譜，在操控軟體的視窗內先查看各元素的映像圖，離線後再詳細分析某些特定點的組成和直線元素分佈狀態。

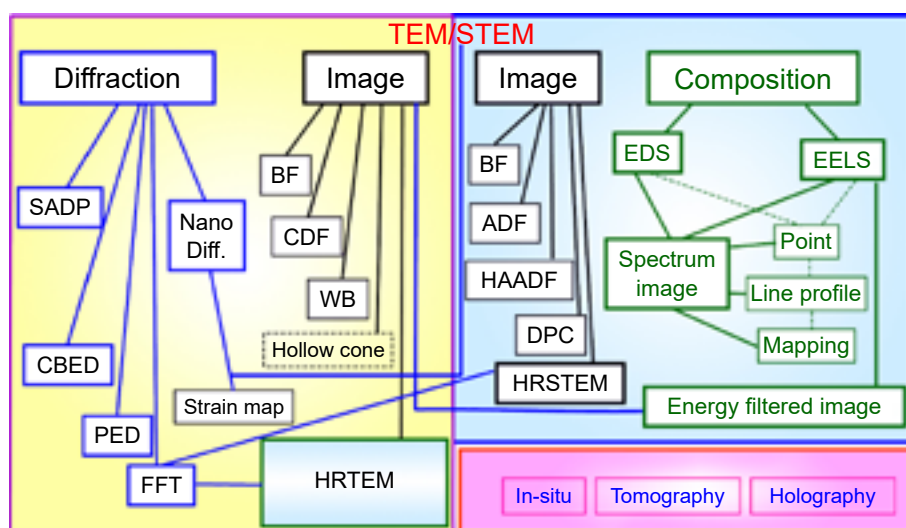


圖 2. 當代 TEM 的分類與對應的可用材料分析技術。粉紅色區塊的 TEM 分析技術只有少數國家級 TEM 實驗室能執行。

面對如此多的材料分析功能，除非是曾經接受足夠基本原理訓練，且長時間親身操作 TEM 的 TEM 使用者，大多數現代 TEM 使用者，尤其是一般的材料研究者或大量使用 TEM 資料的半導體製程工程師，面對 TEM 時都有許多的困惑。這些困惑大致上可歸類為二大類型：(1) 如何選擇哪一種分析技術，可以得到最適當的材料訊息。(2) 如何判斷 TEM/STEM 獲得的材料訊息的真偽與可信度。本文中，筆者匯整幾項四十年來自身和諸多客戶最常遇到的典型困惑，做一些重點說明，希望對後來的 TEM 初學者和 TEM 資料使用者有所助益。

二、調機的困惑

工欲善其事，必先利其器。TEM 結構非常複雜又精細，而且解析度可達到 2 埃 (Å) 以下，屬原子級的解析度。電子束從燈絲出發，經二或三組聚束透鏡組，進入物鏡，和試片交互作用後，穿過試片，再經過中間透鏡和投射透鏡，到達螢光屏或底片 (現用數位影像偵測器取代)，任一組電磁透鏡些微的失調 (misalignment)，都會影響影像的解析度和清晰度，甚至造成影像變形 (distortion)。所以每次進行試片分析之前，都必須先正確地調整機台，使從燈絲出發的高能電子束盡可能沿 TEM 機台的光軸前進，前進過程中，各組透鏡組的散光像差都要調整至最小。

筆者於 1996 年負責管理工研院材料所的 TEM 分析實驗室。基於日後易於教育訓練新進人員的原則，決定編寫一本詳細的 TEM 中文操作手冊。第一個面對的問題就是日本原廠的英文操作手冊內有 A、B、C 三種調機方法，每一種都有一些差異。在一番困惑和斟酌之後，決定採用亞利桑那州立大學 (Arizona State University, ASU) 高分辨穿透式電鏡 (ASU HRTEM) 中心的 TEM 調機手法為骨幹，參酌日本原廠的英文操作手冊，再根據機台實際操作步驟，編寫一份實驗室的 TEM 中文操作手冊。調機的基本手法是先將物鏡歸零，然後由上到下，從電子鎗起、C1 透鏡、C2 透鏡、C2 透鏡光圈…等，一路調到投射透鏡。

大約在 2005 年前後，在台大校園陪同回國拜訪的 ASU 物理系教授鄭功榮老師 (輔大傑出校友) 到凝態中心。路上，在 ASU HRTEM 中心工作的師母問到類似的問題，她提到電鏡中心的二位經理，教 TEM 調機的手法有些差異，不知孰是正確。針對此問題，我特別請教全台灣 TEM 調機經驗最豐富的廖福生先生。廖總的回覆是「這是很正常的事，每一個 TEM 做很久的人，調機手法都會根據個人的經驗做一些小調整」。TEM 材料分析技術和量產技術不同，初階尚有固定的操作準則，進到高階之後，TEM 操作者從熟練的經驗逐漸領略一些獨特的手法，就好像開車一般，轉方向盤／踩油門／踩剎車是基本操作，但是因應路況踩油門與剎車的力道和轉動方向盤的角度與速度，卻因人、因時、因地而異，安全到達目的為最高原則。同樣的，TEM 調機與後續分析操作，也會因人、因機型、因試片而有所差異，得到正確與訊號充足的資料為 TEM 調機與分析操作的基本原則。

前面說過，TEM 是一複雜又精密的儀器設備，整個調機的過程需要按上、下、左、右四個機台面板上的數個按鈕，然後轉動對應的調節旋鈕。對於經常使用 TEM 的使用者，這些操作就如同開車一般，手指隨時可以移到正確的位置，但是對於初學者和偶而的使用者來說，則是一個記憶力的考驗。這個 TEM 調機操作上的基本困擾問題，在飛利浦 Tecnai TEM/STEM^(6,7) 問世後，總算大幅度改進。從電腦螢幕上的操作視窗內，選取一命名為「直接調機 (direct align)」的控制板 (panel)，用滑鼠點選第一項調整項目，然後轉動桌上左右控

制板上的多功能旋鈕做調機，調整完畢後再用滑鼠點按控制板下緣的「done」按鈕。重複前述動作，從上至下逐一點選 direct align panel 內的調整項目，轉動桌上相同的左右多功能旋鈕調機。這樣設定的調機順序和按鈕位置，半年做一次也不容易忘記，同時大幅節省訓練新人的時間。

三、選擇 TEM 或 STEM 拍攝影像

該選擇 TEM 影像，還是該選擇 STEM 影像，他們的差別為何，哪一種影像可以給予正確的材料訊息，這是許多 TEM 資料使用者在委託分析時的困惑。為簡單化，我們從使用量最多的矽半導體元件的 [110] 正極軸影像談起。圖 3 同時展示 Si[110] 的 TEM 明場 (BF) 影像，STEM 明場 (bright-field, BF) 影像，環狀暗場 (annular dark-field, ADF)，和 STEM 高角度環狀暗場 (high angle annular dark-field, HAADF) 影像，四種目前最常用的 TEM/STEM 影像。同一個樣品區域，同一繞射條件下，因為操作模式與使用參數的不同，產生四種不同對比的影像。

為了減小球面像差效應和增加影像對比，半導體業界的 TEM 分析實驗室工程人員拍攝 TEM BF 影像幾乎都使用最小的物鏡光圈，此時只有穿透電子束通過物鏡光圈，在中間透鏡上方的第一成像面成像。矽的繞射電子束都被物鏡光圈擋掉，沒有貢獻至影像，所以在圖 3(a) 影像中的矽基板的成像電子劑量低而呈黑色，是為繞射對比。鎢栓與金屬矽化物則因組成元素的原子核大，將大部分通過鎢栓與金屬矽化物的入射電子散射到高角度而同樣被物鏡光圈擋掉，所以對應區域形成影像的劑量低也呈黑色，但影像對比機構是原子序對比⁽⁸⁻¹⁰⁾。雖然二者的影像對比機構不同，但是最後成像的電子劑量同一級數，所以二者的暗度接近，因此在 Si[110] 正極軸的 TEM BF 影像中，無法看清矽基板中金屬矽化物的輪廓。同時由於正極軸是一強烈繞射條件，所以在矽基板上可以看到一些因晶片內應力造成的明暗變化。

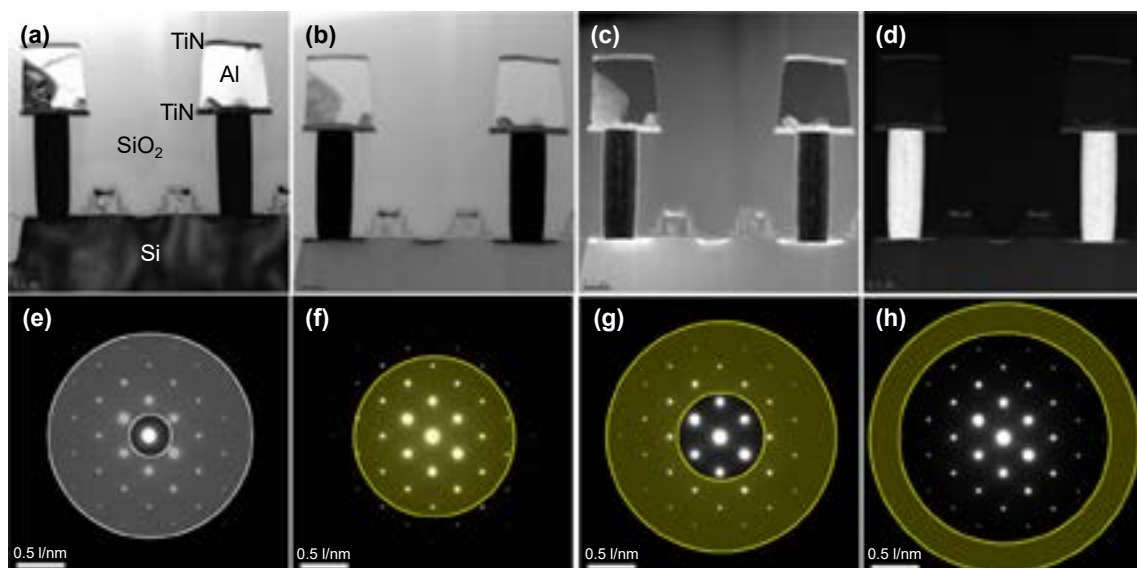


圖 3. Si[110] TEM/STEM 影像和電子繞射圖案與物鏡光圈／環形影像偵測器的關係圖。(a) TEM BF 影像；(b) STEM BF 影像；(c) STEM ADF 影像；(d) STEM HAADF 影像。(e) 影像 (a) 的 SADP 與物鏡光圈示意圖；(f) 影像 (b) 的 SADP 與環形偵測器示意圖；(g) 影像 (c) 的 SADP 與環形偵測器示意圖；(h) 影像 (d) 的 SADP 與環形偵測器示意圖。

在 STEM 模式下，改變相機長度 (camera length, CL)，可以改變環形影像偵測器的內收集角和外收集角，當 CL 很大 (例如 2,000 mm) 時，內收集角接近零，而外收集角稍大於 19 mrad (1.09°)。此時得到影像稱為 STEM BF 影像 (圖 3(b))，此影像的對比大致和 TEM BF 影像 (圖 3(a)) 相同，但矽基板呈灰色，可明顯看出金屬矽化物的輪廓。造成這二種明場影像差異的原因可用圖 3(e) 和 3(f) 解說。相對 TEM BF 影像只用穿透電子束成像，STEM BF 影像用穿透電子束和大部分的矽繞射電子束成像，所以矽基板的成像電子劑量大幅提升而呈灰色，可以看清仍然呈黑色的金屬矽化物的輪廓。減小相機長度至約 700 mm 時，環形影像偵測器的內收集角變大，到 10 mrad 左右，此時影像偵測器排除穿透電子束和 {200} 與 {111} 等繞射點，但是收集 {220}，{222}，{400}，{113} 等繞射點，形成如圖 3(c) 中的 STEM ADF 影像，此 ADF 影像中同時有繞射對比和原子序對比，因此鋁線的晶粒有不同的明暗度，氮化鈦 (TiN) 阻障層和金屬矽化物都呈亮相，鎢栓仍然是最暗的相。相機長度再減小至約 200 mm 時，環形影像偵測器的內收集角增大到 20 mrad 以上，此時低 {hkl} 指數且高強度的矽繞射電子束都被排除在外，只接收被重元素鎢和少量被金屬矽化物散射到高角度的電子，影像對比以原子序對比機構為主，如圖 3(d) 所示，只剩鎢栓呈明顯的亮相，氮化鈦和金屬矽化物呈暗灰色，質量最輕的二氧化矽幾乎沒訊號。由於影像軟體會依影像中的電子劑量分佈狀況，自動調節影像的顯示亮度，所以在不同影像中眼睛看起來同樣亮度的結構，不能斷言其實際影像中的電子劑量相同。

以上四種目前常用的 TEM/STEM 影像技術，給予分析物不同的影像對比，顯露的材料訊息不盡相同，當解析度都達到分析上的要求時，究竟何者是最適當的選擇，視材料系統以及需要的材料訊息而定，在此不做詳細解說。要考慮的因素除了影像對比和解析度外，電子束與試片的作用也是一重要因素。TEM 影像模式使用近乎平行的電子束通過試片，而 STEM 影像模式則使用聚焦的電子束掃過試片，電子劑量密度比 TEM 模式高數倍。對於一些不耐高溫的材料，例如光阻、高份子、生醫材料…等等，聚焦的電子束很容易局部燒毀試片，而絕緣材料如釉層和玉石等在電子束撞擊下容易被非晶化，或因放電導致試片薄區崩裂。透過適當的試片導電處理⁽⁹⁾，前述材料遇到的問題都可以解決，進行正常的 TEM 和 STEM 分析⁽¹¹⁻¹³⁾。

四、高分辨 TEM (HRTEM)或中央暗場 (CDF) 像的選擇

長期以來，很多材料分析者和工程師一談到奈米結構，首先聯想到的就是 HRTEM。這樣的觀點原則上是正確的，尤其是分析單晶基板與磊晶薄膜，和基材 (matrix) 與有整合性 (coherence) 的奈米析出物等材料系統時，用 HRTEM 和 HRSTEM 解析，都是非常正確的選擇，既可解析晶體的原子排列結構，更能分析二相的界面結構。但是對於無規則性的多相材料系統，例如玻璃相基材內的奈米晶體析出物，如果用 HRTEM 分析其密度，將會產生很大的誤差，而且耗時，因為 HRTEM 影像涵蓋的區域小，所以必須花費更多時間，拍攝更多張影像以達到統計學上的可信度。

比對圖 4(a) 中的明場影像和圖 4(b) 中的中央暗場像，確認圖 4(a) 中紅色矩形框圈住的顆粒是晶體，此晶粒包含 A、B、C 三個晶疇 (domains) (圖 4(d))。圖 4(d) 是圖 4(c) 中局部放大的 HRTEM 影像，可以看到晶疇 B 和晶疇 C 的晶格條紋，但是看不到晶疇 A 的晶格條紋，因為在此觀察方向，晶疇 A 的晶格投影間距小於 TEM 的分辨率，所以即使它是晶體，

但是卻無法在其 HRTEM 影像看到晶格條紋。也就是說在 HRTEM 影像中，沒有晶格條紋的相，不能直接判斷為非晶質，但是非晶質一定沒有晶格條紋。

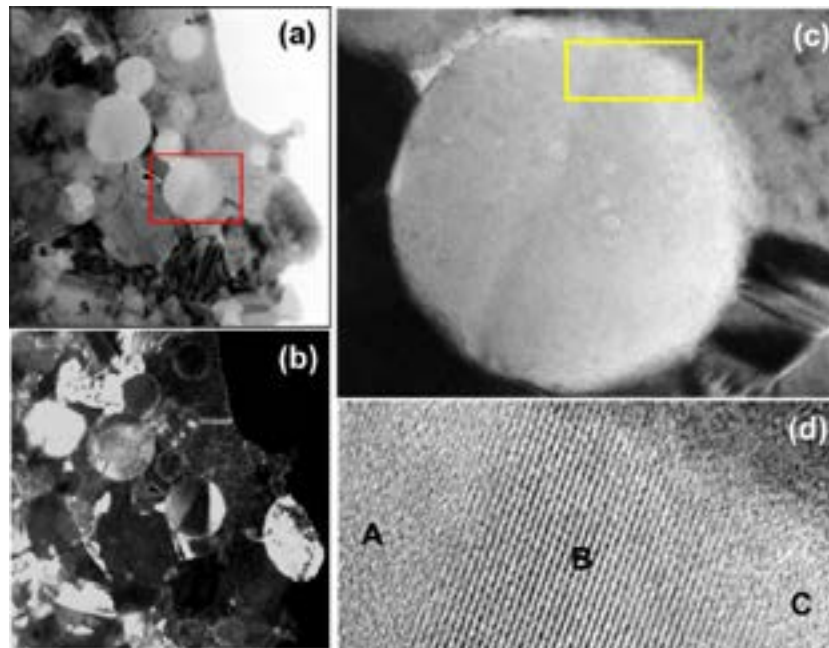


圖 4. TEM 影像。(a) TEM BF 影像；(b) TEM CDF 影像；(c) (a) 影像中紅色矩形區域的 HRTEM 影像；(d) (c) 影像中黃色矩形區域的放大倍率 HRTEM 影像。參考文獻⁽¹⁰⁾。

如前段所言，採用 HRTEM 技術分析奈米晶體結構基本上是對的，但是對於如圖 5 的材料系統，則 HRTEM 不是理想的分析技術。假設此材料系統的基材是玻璃相，析出的奈米晶體粒徑相等，只是方位不同，所有的奈米晶體排列方向只有 A、B、C、D 四個方位。對於此 TEM 橫截面試片而言，方位 A 的奈米晶粒可看到二維晶格條紋，方位 B 的奈米晶粒可看到一維晶格條紋，方位 C 和方位 D 的奈米晶粒在此觀察方向的晶面間距投影小於 TEM 的分辨率，看不到晶格條紋，因此會被誤判為非奈米晶粒。如此一來，單就數量上的統計就少了 50%。

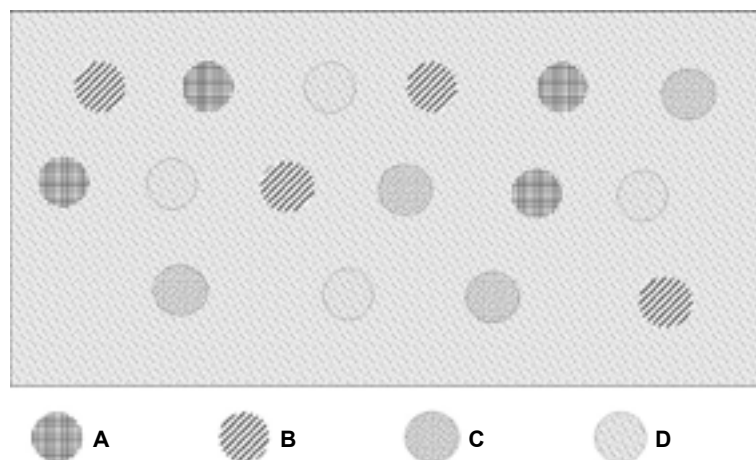


圖 5. 奈米晶粒散佈於玻璃相基材的材料示意圖。晶粒 A：看到二維晶格條紋，晶粒 B：可看到一維晶格條紋，晶粒 C 和晶粒 D：無法看晶格條紋。每種晶粒各有 4 顆。

如果改用中央暗場影像，只選用晶體的繞射點成像來分析，倍率較低，每張影像可以包含較大的面積較多的奈米晶粒，只要選取四個方位對應的繞射點各拍攝一組數張，即可達到統計上要求的量。如果進一步使用空錐暗場影像 (hollow cone DF image)^(14, 15)，一張影像就可以將四個方位的奈米晶粒同時攝入，可解省更多的時間。圖 6 為一組和闐玉紋理 (texture) 顯微結構的 TEM 明場影像，中央暗場影像，和空錐暗場影像。比較圖 6(b) 和圖 6(c)，空錐暗場影像明顯比中央暗場影像包含更多相同 $\{hkl\}$ 但小角度轉向的晶粒。選對 TEM 成像技術，可以減少許多拍攝影像的時間，大幅提升分析效率。

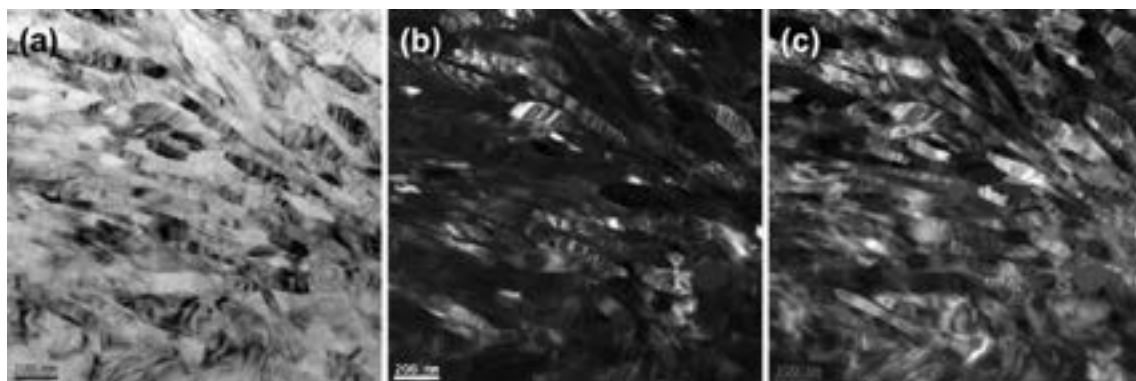


圖 6. TEM 影像顯示和闐玉的晶粒具有紋理結構。(a) 明場影像；(b) 中央暗場影像；(c) 空錐暗場影像。

五、EDS 能譜中 Cu 訊號的困擾

在 STEM 分析中，當聚焦的高能電子束撞擊試片時，將該微區組成元素的原子內層電子游離後，原子外層電子跳入內層填補空缺，多餘的能量以 X 光射線的形式釋出。從被入射電子束照射微區產生的 X 光射線 (圖 7 中的路徑 ① 的 X 光射線) 進入 EDS 偵測器後，可以分析該微區的組成元素種類與比例。因為入射電子被試片散射和被反射的緣故，X 光射線可能來自物鏡 (圖 7 中的路徑 ② 和 ③ 的 X 光射線)，或試片其他未被入射電子束照射的區域 (圖 7 中的路徑 ④ 的 X 光射線)，也有可能來自銅環 (圖 7 中路徑 ⑤ 的 X 光射線)⁽⁹⁾。近十幾年來，由於 EDS 偵測器整體結構的改良，來自物鏡 (路徑 ② 和 ③) 的 X 光射線因為進入 EDS 偵測器的角度大，幾乎已完全被 EDS 偵測器前緣的準直器排除在外，但是來自試片其他區域 (路徑 ④) 和銅環 (路徑 ⑤) 的 X 光訊號，仍無可避免地進入 EDS 偵測器，而成為 EDS 能譜中的部分訊號。

銅環 (Cu ring/Cu grid) 經常用於承載 TEM 試片，以利於 TEM 試片的夾取和裝卸。然而卻造成 TEM/EDS 成份分析中，經常看到銅的訊號。EDS 能譜中銅的訊號究竟是來自試片本身，還是來自銅環，此問題經常困擾許多 TEM 分析者和 TEM 資料使用者。圖 8 顯示一組典型的 TEM/EDS 分析案例，TEM 試片為多層奈米薄膜材料系統。從圖 8 所列的六個 EDS 能譜可以看出，重元素薄膜層，例如金和鉑，EDS 能譜中總是有一顯著的 $\text{Cu K}\alpha$ 能峰，但是在鋁薄膜層的 EDS 能譜中， $\text{Cu K}\alpha$ 能峰微弱到近乎零。如果將這些 EDS 能譜中的 $\text{Cu K}\alpha$ 能峰解讀成薄膜中有銅元素的存在，那麼這些對應的金屬靶材將會被懷疑是被銅元素污染。

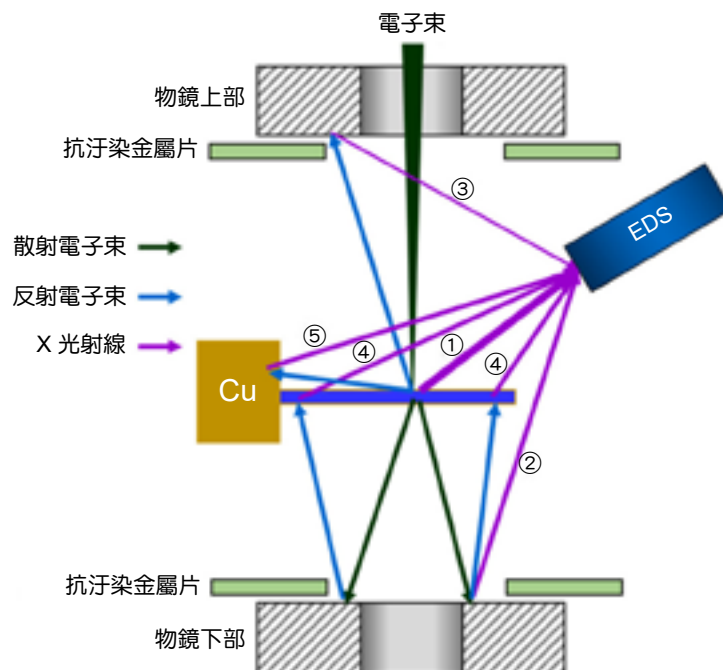


圖 7. 物鏡內電子束和 X 光射線路徑示意圖。① 來自試片中被入射電子束照射微區的 X 光射線；② 來自下物鏡的 X 光射線；③ 來自上物鏡的 X 光射線；④ 來自試片中非入射電子束照射區域的 X 光射線；⑤ 來自銅環的 X 光射線。參考文獻⁽⁹⁾。

收集若干的 TEM/EDS 能譜後，發現 EDS 能譜中，Cu $K\alpha$ 能峰強度經常隨分析物組成元素的原子序增大而增強，如圖 9 中展示的關係。圖 9 的橫軸為原子序，縱軸為 Cu $K\alpha$ 能峰強度和分析物主能峰強度 (X) 的比值。這類規則性的銅訊號強度變化，隱隱指出某些銅訊號不是 TEM 試片本身的真正 EDS 訊號。

圖 10(a) STEM HAADF 影像顯示一半導體元件部分完成的銅線，將電子束聚焦到紅點位置幾秒鐘，得到圖 10(b) 的 EDS 能譜，此時 Cu $L\alpha$ 能峰和 Cu $K\alpha$ 能峰同時存在，而且 Cu $L\alpha$ 能峰比 Cu $K\alpha$ 能峰高。比對圖 8 中金、箔、鈦 (金) 合金三層薄膜的 EDS 能譜 (圖 10(c)–(e))，我們明顯發現這些 EDS 能譜的銅訊號只有 Cu $K\alpha$ 能峰，沒有 Cu $L\alpha$ 能峰。因為在金、箔、鈦 (金) 合金三層薄膜產生的銅訊號來自銅環，而非入射電子直接照射的微區。如圖 7 所示，撞擊銅環的高能電子是散射電子，能量為 200 KeV，此能量的電子足以穿入銅環數微米的深度後再產生銅的特性 X 光。產生後的 Cu $L\alpha$ 射線能量只有 0.93 KeV，不足以穿透此數微米的距離逸出試片，而 Cu $K\alpha$ 射線的能量為 8.04 KeV，足夠穿透此距離而逸出試片。所以從銅環產生的銅訊號只見 Cu $K\alpha$ 能峰，不見 Cu $L\alpha$ 能峰。原子序愈大的原子反射高能電子的能力愈強，所以 TEM 試片中組成元素的原子序愈大的微區，對應的 EDS 能譜中 Cu $K\alpha$ 能峰愈高，圖 8 中各薄膜對應的 EDS 能譜，和圖 9 中統計的結果，都符合此論述。在當前常用的 STEM/EDS 成份映像圖中，對應重元素微區的 Cu 訊號也經常會比其他區域強烈許多，如圖 11 所示，Cu 訊號的分布區域明顯和金與銀的區域重疊。此時改用 Cu $L\alpha$ 訊號成像可消除此種假象。

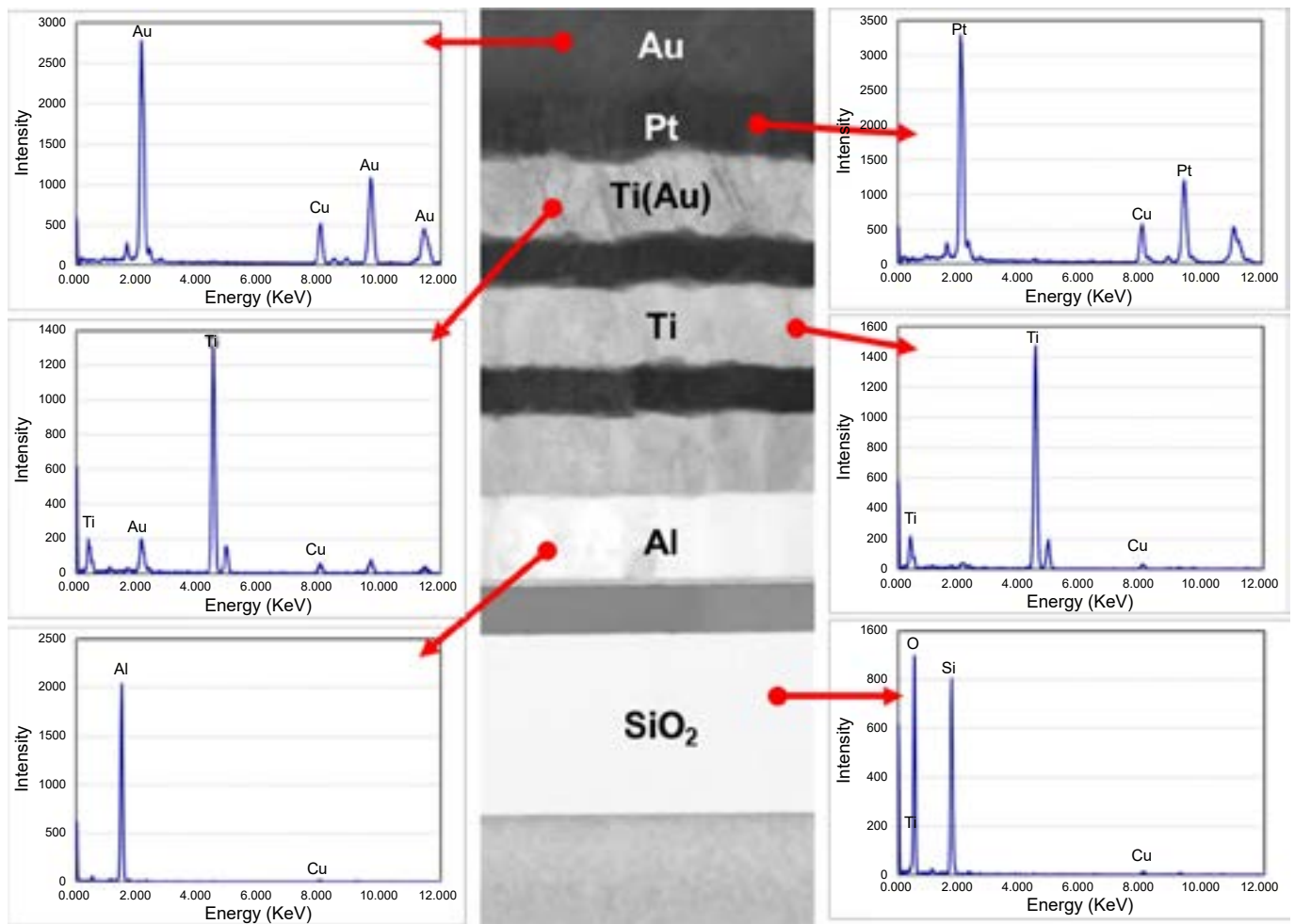


圖 8. 多層奈米薄膜材料系統與薄膜對應的 EDS 能譜。在 Al 薄膜的 Cu K α 能峰接近零，在 SiO₂ 和 Ti 薄膜的 Cu K α 能峰開始略為可見，在 Ti(Au) 薄膜的 Cu K α 能峰清楚可見，在 Pt 和 Au 薄膜的 Cu K α 能峰非常顯著。

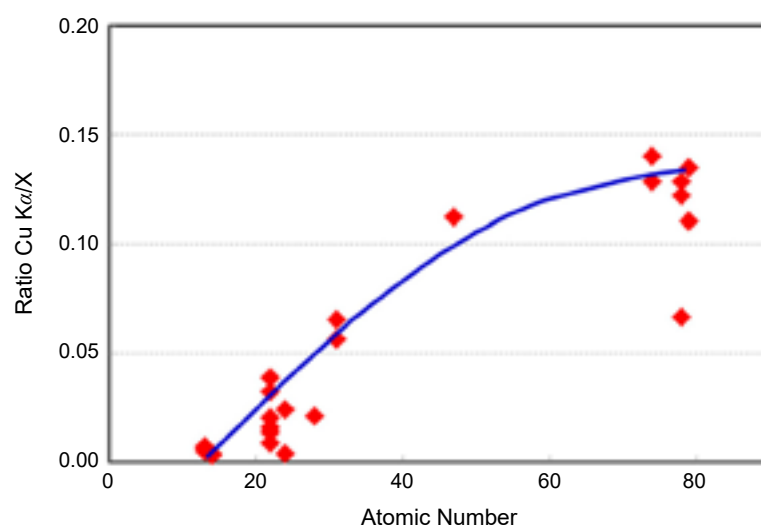


圖 9. TEM/EDS 能譜中 Cu K α 能峰強度與分析物的關係。橫軸為原子序，縱軸為 Cu K α 能峰強度和分析物主成份元素能峰強度 (X) 的比值。

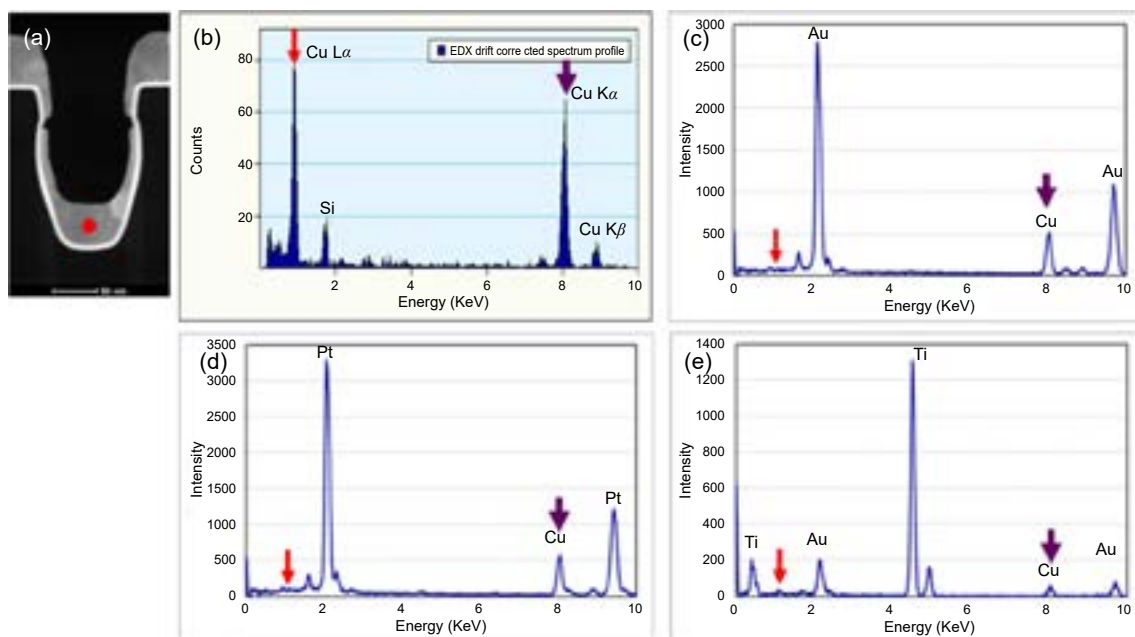


圖 10. TEM/EDS 能譜中 Cu 訊號的真偽判斷。(a) Cu 導線 STEM HAADF 影像；(b) 來自 (a) 中紅點的 EDS 能譜；(c) 圖 8 中 Au 層的 EDS 能譜；(d) 圖 8 中 Pt 層的 EDS 能譜；(e) 圖 8 中 Ti(Au) 層的 EDS 能譜。紅色箭頭標示處為 Cu $L\alpha$ 能峰位置，紫色箭頭標示處為 Cu $K\alpha$ 能峰位置。

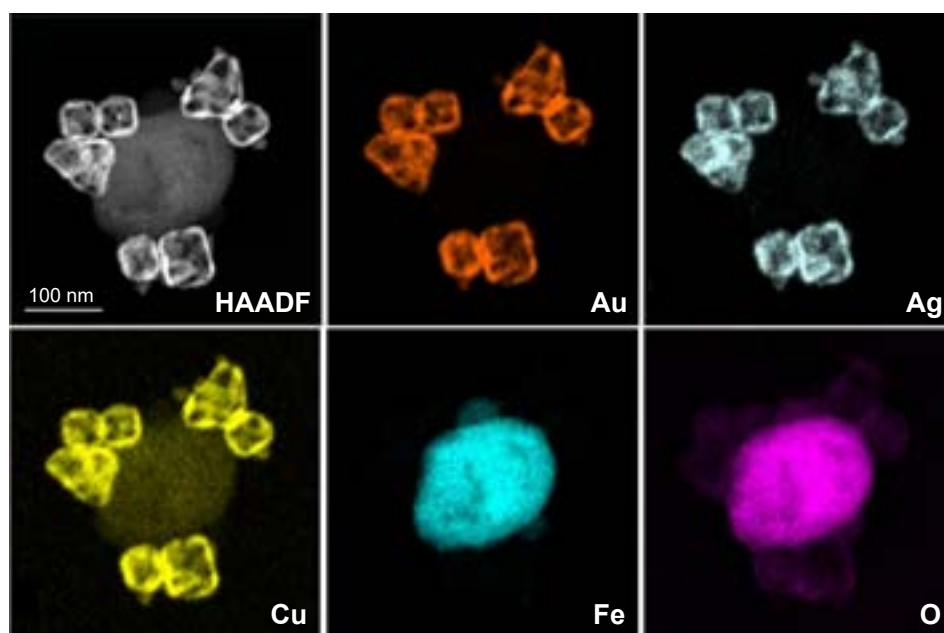


圖 11. 奈米微粒的 STEM/EDS 成份映像圖。Cu $K\alpha$ 訊號的強度隨結構組成的原子序增大而增加。(感謝交大陳三元教授提供樣品)

六、TEM/EELS 成份映像圖的困擾

1991 年，德國蔡司領先推出用 386 個人電腦控制的 Zeiss 912 TEM，成為 TEM 模式 EELS 成份映像技術的先驅，Zeiss 912 的能譜儀是裝在物鏡下方，是 TEM 機台的一部分，此型 TEM 在 1990 年代中期進入台灣；接著是 Tecnai TEM，其 EELS 能譜儀裝在底片室下方，屬附加設備⁽³⁾。可惜的是，早期引進台灣具有 EELS 性能的 TEM 大都沒有被充分使用，主要的問題當然是 EELS 的操作比 EDS 複雜許多，必須先行數個前置測試操作，接著設置適當的能量偏移量和訊號收集時間後，才能真正收集元素訊號。如果對應元素的能量相差超過 600 eV，通常必須分段收集，不像 EDS 分析那般簡易，將電子束移到分析位置後，就可以啟動分析，全能譜同時收集訊號。近十年內新型的 EELS 能譜儀則可一次同時收集 2000 eV 範圍的能譜，相當於 EELS 全能譜。在台灣 TEM 領域，深悉 EELS 技術的只有少數一、二個電鏡實驗室，造成 EELS 使用的普及率遠低於 EDS。

做好 TEM 模式的 EELS 成份映像的步驟除了一般的 TEM 調機和 EELS 系統的自動調機外，在 EELS 能譜儀的操作方面有四項主要的調整：零損失峰歸零、能窗設定、影像聚焦、和電子束大小調整，最後加上設定適當的攝像時間。就能在 1—3 分鐘內獲得一訊號足夠的元素映像圖。以下簡述此四項調整。

1. 零損失峰歸零

由於 EELS 的能量解析度可優於 1.0 eV，對環境的電磁場非常敏感，所以在經過二次自動調機之後，大概每二小時或者一直無法攝取正確的 EELS 映像圖時，就要檢查零損失峰是否仍在能譜中 0 eV 的位置。如果已經偏離，就要做歸零調整。

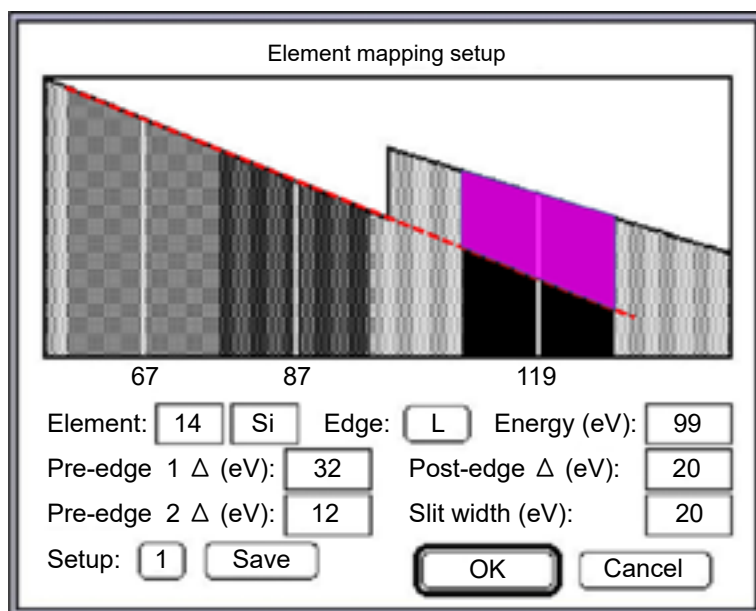


圖 12. Gatan EELS 能譜儀攝取元素映像圖控制面板。待設定的參數包含：元素名稱(或原子序)，邊刃種類，起始能量位置，能窗寬度，和能窗位置等。

2. 能窗設定

啟動 Gatan 電子能量損失能譜儀的操作控制程式中的元素映像控制板，如圖 12 所示。在控制板內各欄位輸入適當的數字，然後點選「OK」按鍵。圖 12 以矽元素為例，預設的邊刃能量是 99 eV，此為元素態矽的邊刃能量，攝取元素態矽的映像圖時不用更動，如果要攝取碳化矽 (SiC)，氮化矽 (Si_3N_4)，氧化矽 (SiO_2)，或金屬矽化物中的矽 (Si)，則此邊刃能量要視化合物種類略微調動⁽¹⁶⁾。

典型能窗寬度 (slit width) 是 20 eV，對於高強度的低能量損失邊刃，能窗寬度可降至 4 eV；對於低強度的高能量損失邊刃，能窗寬度可增大到 40 eV。另一影響能窗寬度設定的因素是鄰近有沒有其他的元素邊刃，A 元素的三個能窗 (pre-edge 1, pre-edge 2, post edge) 不能包含 B 元素的特性邊刃在內。設定 pre-edge 1 和 pre-edge 2 二個前置能窗的功能，在於利用線性近似法 (紅色虛線) 推算出 post edge 能窗中的背景值，扣除後得到 post edge 能窗內真正的元素訊號 (紅紫色區塊)。

3. 影像聚焦

幾乎所有顯微鏡，包括光學顯微鏡和掃描式電子顯微鏡 (SEM)，都在正聚焦 (in-focus) 條件下攝像，唯有 TEM 是在略欠焦影 (under-focus) 條件下攝像。所有學過 TEM 拍照的學生和工程師，包含筆者，都奉此為主臬。在此慣性下，拍攝 EELS 元素映像圖時也沿用此規則，結果是當然都拍攝不出清晰的 EELS 元素映像圖。雖然還是在 TEM 模式，拍攝 EELS 元素映像圖必須用正聚焦 (in-focus) 條件攝像。

從 EELS 能譜中，我們知道 (1) 形成 EELS 元素映像圖的電子劑量通常約數百倍小於形成 TEM 明場影像的電子劑量；(2) 形成 EELS 元素映像圖的電子能量是單一能量範圍 (4 eV – 40 eV)，不像 TEM 明場影像的成像電子涵蓋置 2000 eV 以上的範圍。從圖 13 中的示意圖看出，對於此單一能量範圍又低電子劑量的影像使用欠焦條件攝像，微細特徵物將會變得模糊不清，如圖 13(a) 所示；而尺寸較大的特徵物則邊緣模糊不清，如圖 13(b) 所示⁽¹⁰⁾。圖 14 和圖 15⁽¹⁷⁾ 為實際的 EELS 元素映像圖和對應的 TEM 明場影像，完全符合圖 13 中描述的情形。

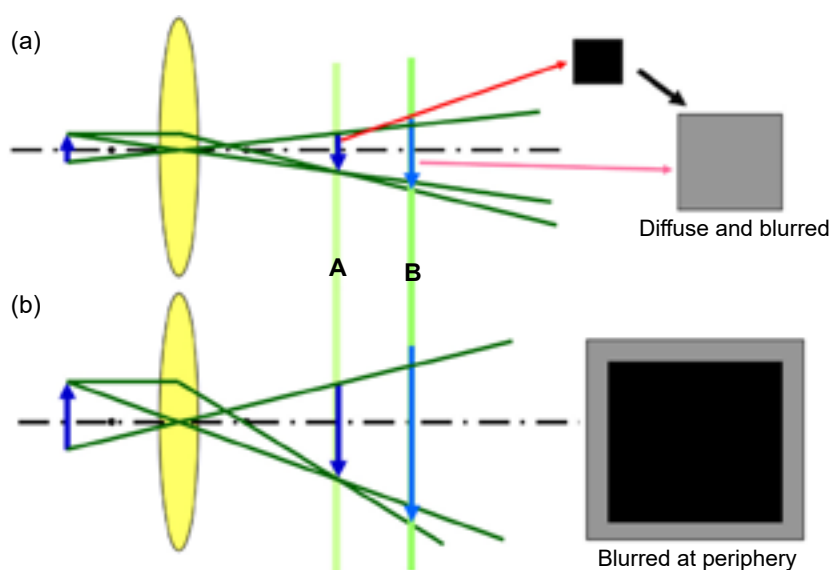


圖 13. 示意圖顯示正聚焦影像和欠焦影像的差異。(a) 微細特徵物；(b) 大尺寸特徵物。(b) 中的邊緣灰色帶區在影像中為模糊邊緣。參考文獻⁽¹⁰⁾。

圖 14 中展示一鎢栓底部結構，在鎢栓下方的矽化鈷有一異常向上的針狀物。在圖 14(a) 和圖 14(c) 分別為略欠焦的 TEM 明場影像和正聚焦的 TEM 明場影像，很顯然地，在略欠焦的 TEM 明場影像 (圖 14(a)) 中，各相界，例如如氮化鈦 (TiN) 和氧化物介電層之間的界面，因為菲涅爾條紋 (Fresnel fringes) 之故而較明顯，矽化鈷 (CoSi) 的異常針狀物的輪廓也較明顯。但是和圖 14(a) 對應的圖 14(b) 中上揚的針狀矽化鈷幾乎不可見，而在圖 14(d) 中則清晰可見。同樣的，在圖 15 中，正聚焦條件下拍攝的 O 映像圖 (b) 和 Cu 映像圖 (c) 都清晰銳利，但是在略欠焦的條件下拍攝的 Cu 映像圖 (d)，銅線的邊緣就模糊不清，明顯呈現圖 13(b) 影像示意圖中邊緣模糊的特性。

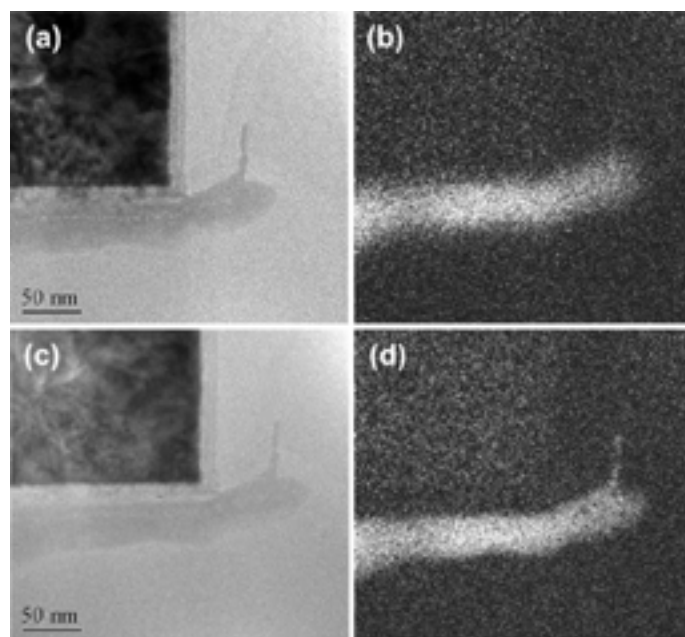


圖 14. EELS 鈷 (Co) 元素映像圖與對應的 TEM 明場影像。(a) 略欠焦的 TEM 明場影像；(b) 略欠焦的 Co 映像圖；(c) 正聚焦的 TEM 明場影像；(d) 正聚焦的 Co 映像圖。參考文獻⁽¹⁷⁾。

4. 電子束大小調整

由於形成 EELS 元素映像圖的電子劑量數百倍小於對應的 TEM 明場影像，所以拍攝 EELS 元素映像圖時，電子束的直徑應盡可能地接近數位攝影機的大小⁽¹⁰⁾，使通過試片的電子盡可能地集中在分析的區域，貢獻至元素映像圖的訊號，縮短攝像時間，減少試片飄移效應，並能獲得足夠電子劑量的元素映像圖。

除了前述的儀器調整操作外，要得到良好的 EELS 分析結果，最首要的先決條件是 TEM 試片要夠薄。試片厚度最好在待分析元素的非彈性散射自由平均行程內⁽¹⁸⁾，當試片厚度超過非彈性散射自由平均行程後，多重非彈性散射的機率會提升，低損失能量的特性邊刃訊號將會經由多重疊加後會延伸至緊鄰於後的特性邊刃，演化成錯誤的元素訊號。圖 16 顯示一典型的此類案例⁽¹⁷⁾。在 EELS 能譜中，矽有二個特性邊刃可用，Si-L (99 eV) 和 Si-K (1839 eV)，Si-L 的訊號強度至少是 Si-K 訊號強度的百倍。所以一般情況下，矽的 EELS 分析以 Si-L 邊刃為首選。當 TEM 試片厚度在 80–100 nm 之間時，使用 Si-L 邊刃形成的矽元素映像圖經常會產生如圖 16(b) 的錯誤訊息。圖 16(b) 中有二異常處，(1) TiN 阻障層有矽的

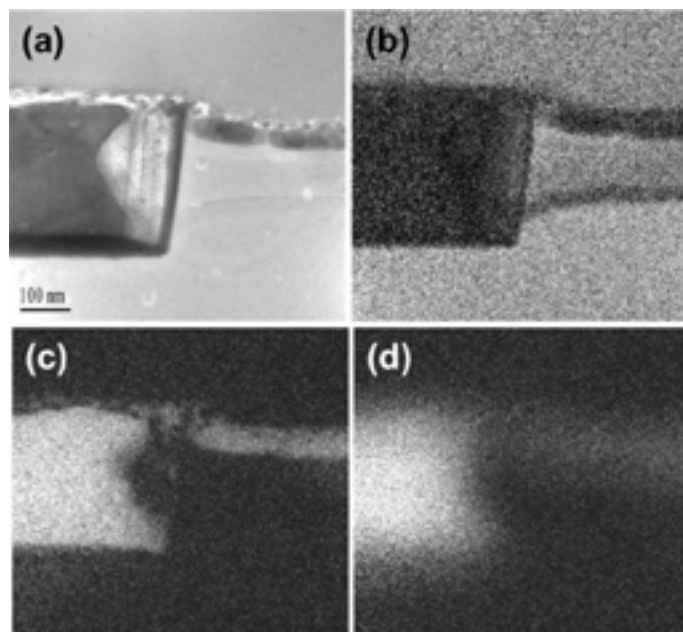


圖 15. TEM 明場影像和 EELS 元素映像圖。(a) TEM 明場影像；(b) 正聚焦的 O-K 映像圖；(c) 正聚焦的 Cu-L 映像圖；(d) 略欠焦的 Cu-L 映像圖。參考文獻⁽¹⁷⁾。

訊號，(2) 在二氧化矽介電層幾乎沒有矽的訊號。改用 Si-K 邊刃形成的矽元素映像圖，這二個異常可被完全消除，如圖 16(d) 所示，而且訊號強度的強弱符合 矽 > 二矽化鈦 (TiSi_2) > 二氧化矽 (SiO_2)。但缺點是訊號強度太低，從圖 16(e) 強度分佈圖可看出，對應於圖 16(d) 中藍色矩形區域的積分強度只有 70–110；對於 Si-L 邊刃形成的矽元素映像圖，相同的寬度，通常有數百，甚至上千的訊號強度。

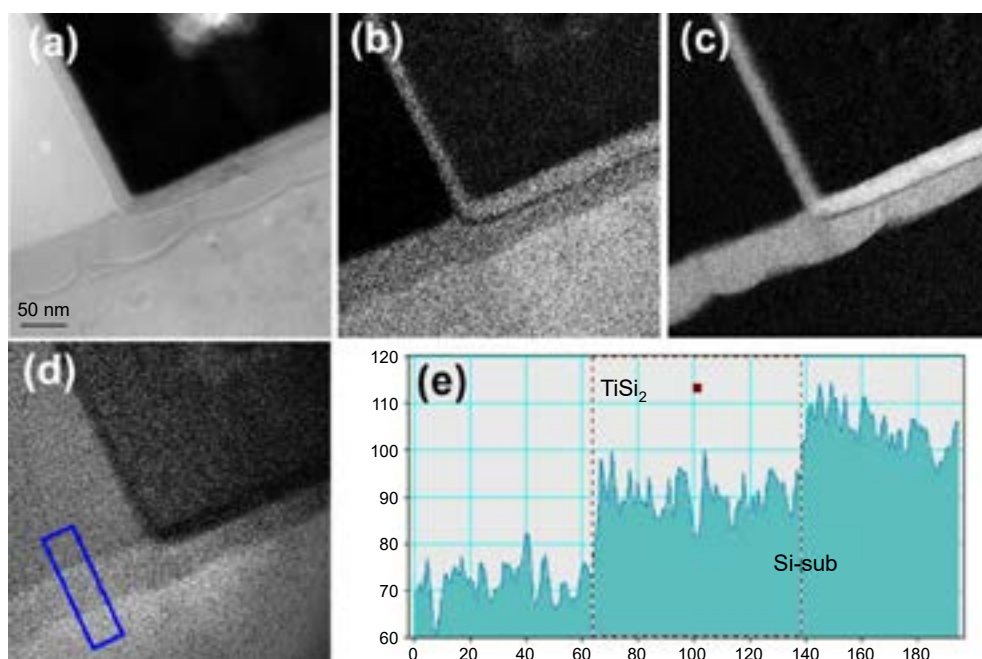


圖 16. 厚 TEM 試片中 Si 映像圖中的假象。(a) TEM 明場影像；(b) Si-L 映像圖；(c) Ti-L 映像圖；(d) Si-K 映像圖；(e) (d) 中藍色矩形區的強度分佈圖。參考文獻⁽¹⁷⁾。

六、結論

現代的 TEM/STEM 系統是一構造精細，功能強大且複雜的材料分析儀器，提供多種影像、電子繞射、成份分析技術，對應的解析度達到奈米和原子級的範圍，目前已成為奈米材料科學與工程在材料和元件開發的研究利器，尤其在協助半導體 50 奈米節點以下的製程開發，TEM 更扮演著重要的角色。隨著台灣半導體奈米製程技術領先全世界後，對 TEM 分析的需求量也日益水漲船高，目前每個月的 TEM 分析量估計已超過六萬。對應如此龐大的數量的 TEM 分析，有關 TEM 的儀器操作，分析技術的選擇，訊號收集與資料分析等相關知識也應該從量變晉升到質變。因為 TEM/STEM 系統的複雜性與高解析度，在產生奈米級和原子級訊號的同時也無可避免地引入一些同級和次級的背景訊號與雜訊。如果誤將這些背景訊號與雜訊解讀為實際的材料訊息，將會給研發部門和製程改善的工程師帶來莫大的困擾。因此，使用 TEM 從事材料分析的工作者，務必先充分瞭解 TEM/STEM 各種分析技術的正確操作方法與正確應用領域，使用適當的操作參數攝取訊號，然後正確地解讀訊號的真偽，盡可能排除夾雜在 TEM 高解析訊號中的雜訊與偽訊，萃取真正的材料訊息解決工程與研究上的問題。願本文中討論的這幾種常見的 TEM 分析問題，對 TEM 使用者和有 TEM 資料使用者，在選擇 TEM 分析技術和判讀 TEM 資料時有所助益。

參考文獻

1. David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy, Microscopy, part 1*, New York: Plenum Press, (1996).
2. J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, (1976).
3. Joseph I. Goldstein, *Practical Scanning Electron Microscopy*, 3rd. ed., New York: Plenum Press, (1977).
4. Gianluigi Botton, "Analytical Electron Microscopy" in *Science of Microscopy*, edited by Peter Hawkes and John C. Spence, Chapter 4, 273-405 (2007).
5. John C. H. Spence, *High-Resolution Electron Microscopy*, 2nd ed., New York: Oxford University Press, Inc. (1988).
6. Please refer to the website: <https://cemas.osu.edu/capabilities/tecnai-f20-tem-formerly-produced-fei>.
7. Please refer to the website: https://nano.tau.ac.il/sites/shtanslenglish.tau.ac.il/files/media_server/Nano/F20%20TEM.pdf.
8. Ludwig Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 3rd. ed., New York: Springer-Verlag, (1993).
9. David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy, Microscopy*, chapter 35, New York: Plenum Press, (2009).
10. 鮑忠興和劉思謙, *近代穿透式電子顯微鏡實務*, 第二版, 台中: 滄海書局 (2012)。
11. Ren-Der Jean, Wei-Da Cheng, Meng-Hsuan Hsiao, Fu-Hsuan Chou, Jong-Shing Bow, Dean-Mo Liu, *Biosensors and Bioelectronics*, **52**, 111 (2014).
12. 鮑忠興, 江正誠, 曾肅良, 「以奈米材料分析技術鑑定宋代汝窯」, 第二屆文物藝術品科學鑑定技術論文研討會, 115-136, 台北 (2016)。
13. 鮑忠興, 江正誠, 曾肅良, 「應用微奈米材料分析技術探索古瓷器釉層的奧秘」, 《美的科學—風格·鑑定·修復》, 295-312, 臺南市: 美術館印行 (2019)。
14. J. S. Bow, "Analysis of Co-deposited Ti-Hf Thin Film on (0001)6H-SiC by HRTEM, Energy-selected and Hollow Cone Images", *Proc. Micro. Soc. Amer.*, 978-79 (1994).
15. Chun-Ying Tsai, Yuan-Chih Chang, Ivan Lobato, Dirk Van Dyck & Fu-Rong Chen, *Scientific Reports*, **6**, 27701 (2016).
16. C. C. Ahn and O. L. Krivanek, in *EELS Atlas*, published by Gatan Inc., USA (1983).
17. J. S. Bow, W. T. Chang, Y. M. Tsou, H. S. Chou, and C. Chiou, "Applications of EELS to Semiconductor Devices Failure Analysis by Using a 300 keV TEM", *Conference Proceedings from the 28th International Symposium for Testing and Failure Analysis*, November 3-7, (2002).
18. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed., New York: Plenum Press, (1996).

作者簡介

鮑忠興先生 1994 年於美國亞利桑那州立大學，固態科學中心，材料科學與工程研究所得博士學位。目前以材料分析專家職位任職於宜特科技股份有限公司總經理室。

Jong-Shing Bow received his Ph.D. in Ph.D. program of Science and Engineer of Material, Center for Solid State Science (CSSS), Arizona State University (ASU). He is currently a Material Analysis Expert in President Office, Integrated Service Technology Inc. (iST), Hsinchu, Taiwan, ROC.

適用於大生物樣本之大口徑顯微物鏡開發

Development of Large Aperture Microscope Objectives for Large Biological Samples

彭偉捷、陳志文、陳銘福

Wei-Jei Peng, Chih-Wen Chen, Ming-Fu Chen

層光螢光顯微技術可提供動態的三維空間高解析成像，為目前應用於生物醫學檢測的重要技術，近年來以層光螢光顯微術進行全腦取像更是對於腦神經科學的重大應用。由於傳統商用物鏡的視場角限制，目前仍需要進行影像拼接以觀測高解析大型生物樣本；然而移動物鏡進行拼接相當耗時，且圖像產生拼接痕跡亦造成圖像不連續與解析度下降等問題。因此客製一個大視場的顯微物鏡是取得高解析完整影像的必要方式，以本計畫的物鏡需求規格而言，須具備寬視場 $\Phi 22\text{ mm}$ 可完整拍攝鼠腦影像，以及工作距離大於 30 mm 以針對大型生物樣本作完整深度掃描，更重要的是解析度須達 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以觀察活體細胞結構。由於大視場的因素，場平坦度與縱向色差的修正更是具挑戰性；超低色散材料搭配消色差膠合鏡應用於物鏡系統的設計與製作，以有效校正縱向色差。其相關光學設計、光機設計與光學檢測等均詳述於本文中。

Light sheet fluorescence microscopy (LSFM) can provide dynamic three-dimensional high-resolution image, which is an important technology currently used in biomedical science. In recent years, whole-brain image by LSFM has become a major application in neuroscience. Due to the limited field of view of traditional commercial objectives, imaging stitching is still required to observe high-resolution large biological samples. However, moving the objective lens for stitching is time-consuming, and the stitching traces in the image causes problems such as discontinuity of the image and reduction of resolution. Therefore, a customized microscope objective with a large field of view is indispensable to acquire a high-resolution complete image. According to the requirements of this project, specifications include a wide field of view of $\Phi 22\text{ mm}$ to detect the whole mouse brain, and a working distance larger than 30 mm to scan deep biological samples. Most importantly, the resolving power should achieve $1\text{ }\mu\text{m}$ to observe living cells. Correction of field flatness and longitudinal chromatic aberration is more challenging due to the wide field of view. The ultra low dispersion material is employed in the achromatic doublets design to correct chromatic shift appropriately. The process of optical design, opto-mechanical design and measurement are described in detail in this study.

一、前言

層光螢光顯微技術 (light sheet fluorescence microscopy, LSFM) 可提供動態的三維空間高解析成像以及低光毒性等優點，為目前應用於生物醫學檢測相當重要的技術⁽¹⁻¹²⁾。其基本架構係以兩個正交物鏡，激發光物鏡用以產生層光，偵測物鏡用以接收激發光產生之螢光。極薄的層光可提供良好的軸向解析度，以及避免離焦的雜光干擾，可取得良好的三維空間解析度。

近年來 LSFM 於腦神經科學有重大的應用，已有研究針對全腦影像作三維拍攝，例如拍攝鼠腦的細胞及神經元進行相關研究⁽¹⁻³⁾。由於商用物鏡受限於各家廠牌的齊焦距離 (parfocal length)，導致其視場角 (field of view, FOV) 受到侷限，若要拍攝高解析度大型生物樣本如鼠腦，只能以影像拼接 (image stitching) 的方式完成。圖 1 為 Niedworok 等人以層光螢光顯微術拍攝之鼠腦拼接影像⁽¹⁾，其拼接痕跡清晰可見，其圖像的不連續問題不利於影像解析度，取像速度更因拼接拍攝而耗費相當多的時間。因此建構一個大視角的顯微物鏡是必須的，可得到完整無拼接痕跡、高解析的大型生物樣本影像。

Zhang 等人由 343 個商用物鏡專利內建構 484 組設計結構，並以光展量 (etendue G-value) 為鏡頭作統計，G-value 定義如下所示⁽¹³⁾：

$$G = \frac{\pi}{4} (2y_{obj} \cdot NA)^2 \quad (1)$$

其中 NA 為數值孔徑， y_{obj} 為物高 (即為 FOV)。經統計超過 90% 的物鏡其 G-value 介於 0.0243 至 0.9503 mm² 之間，如圖 2 中藍色與紫色的曲線範圍內。本案客製化物鏡的物高 11 mm、NA 0.3，G-value 達 34.2 mm²，其標註於圖 2 的星號位置。很明顯已脫離一般商用物鏡的 G-value 範圍，介於曝光機鏡頭與商用物鏡之間，因此屬於客製化物鏡系統的範疇。雖然 G-value 尚未至曝光機鏡頭等級，然而曝光機鏡頭為單色光設計，此客製化物鏡仍需作消色差設計，因此在設計與製作上仍屬不易。

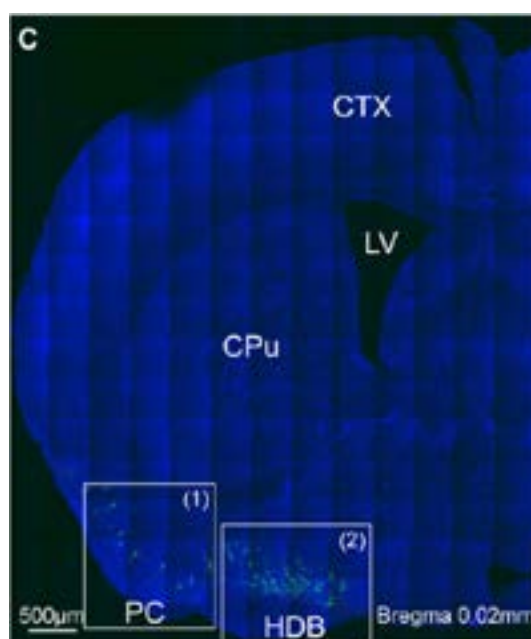


圖 1. 以層光螢光顯微術拍攝之鼠腦拼接影像⁽¹⁾。

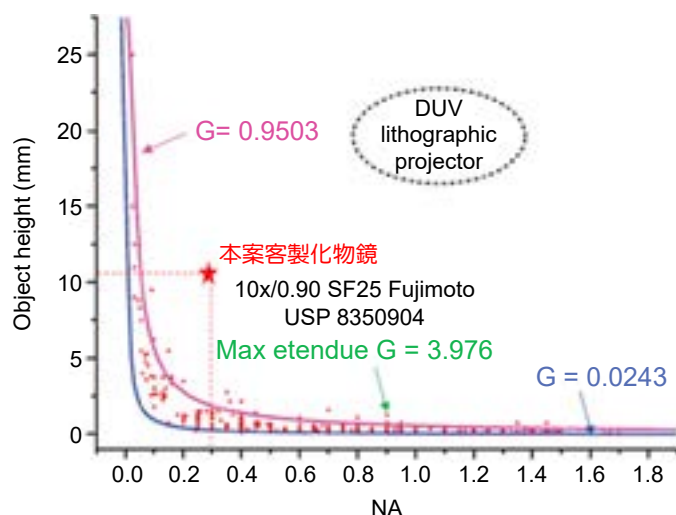


圖 2. 一般物鏡的 FOV 與 NA 關連圖⁽¹³⁾。

二、顯微物鏡系統規格

為了觀察大生物樣本，視場角維持設定為 $\Phi 22$ mm，其可涵蓋完整鼠腦的範圍。由於激發光產生的螢光光譜分別落在 520、600 及 670 nm，我們將物鏡系統的工作波長制定於 520–670 nm 的範圍內。系統解析度 (resolving power) 的需求為 $1\ \mu\text{m}$ ，以便能夠觀察到細胞結構，根據 Abbe 的繞射極限公式如公式 (2)，其中 d 為解析度， λ 為光波波長，NA 為數值孔徑 (numerical aperture, NA)，以系統中心波長 $0.6\ \mu\text{m}$ 估算，NA 必須達到 0.3 方可達到解析度 $1\ \mu\text{m}$ 需求。

$$d = \frac{\lambda}{2\text{NA}} = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (2)$$

為了在垂直方向完整掃描大生物樣本，以鼠腦為例，由機構外緣 (mechanical flange) 起算的工作距離 (working distance) 至少需達 30 mm，工作距離愈大，則樣本可掃描的深度愈深。由於生物樣本必須浸泡於油或水之中，此物鏡系統設計為可共用於油浸 (oil dipping) 或水浸 (water dipping)，以增加實用性與節省成本。顯微物鏡系統規格彙整如表 1 所示。

表 1. 顯微物鏡系統規格。

Specification of microscope objective system	
Immersion media	Oil/Water dipping
Wavelength	520/ 600/ 670 nm
NA	0.3
FOV	$\Phi 22$ mm
Working distance	≥ 30 mm

為利於鏡頭檢測、避免整組鏡頭過長及過重、並保留放大率調整彈性及平行光段利於置入光學元件而不影響光學品質等因素⁽¹⁴⁾，我們將物鏡系統分拆為物鏡 (objective lens) 及筒

鏡 (tube lens)，且皆為無限共軛 (infinity-conjugate)。無限共軛利於鏡頭的光學檢測，可使用如 Trioptics MTF 檢測儀⁽¹⁵⁾ 以狹縫準直光或 Zygo 干涉儀⁽¹⁶⁾ 以雷射準直光進行調制傳遞函數 (modulation transfer function, MTF) 的檢測。MTF 可針對光學系統品質進行量化的評價，係利用不同空間頻率的弦波，計算經由鏡頭成像後的調制程度。顯微物鏡系統規劃架構如圖 3，物鏡端提供高解析力以觀察樣本，筒鏡端則提供符合相機畫素的解析度並控制系統的放大率。為了訂定筒鏡與系統的光學參數，系統於物端與像端的光學參數關連性如公式 (3) 所示：

$$M = \frac{H_T}{H_O} = \frac{F_T}{F_O} = \frac{NA_O}{NA_T} \quad (3)$$

其中 M 為系統放大率， H_T 為筒鏡的像高， H_O 為物鏡的物高， F_T 為筒鏡的焦距， F_O 為物鏡的焦距， NA_O 為物鏡的 NA， NA_T 為筒鏡的 NA。系統於物端與像端的光學參數如圖 4 所示。

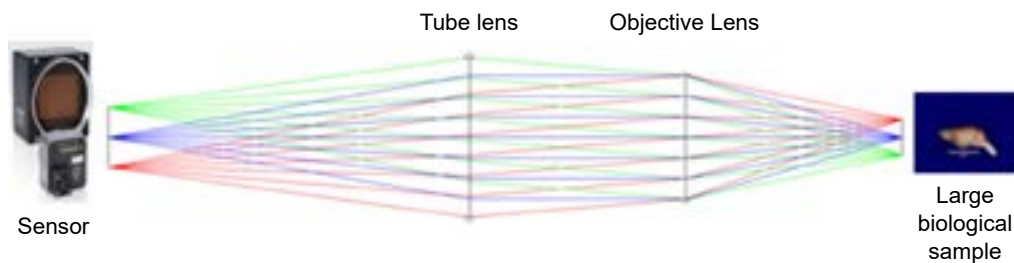


圖 3. 顯微物鏡系統架構圖。

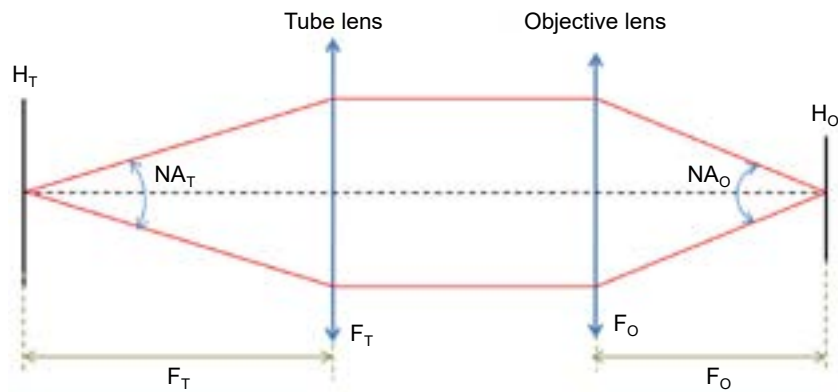


圖 4. 系統於物端與像端的光學參數。

筒鏡端的相機預計使用型號為 SVS-VISTEK shr411⁽¹⁷⁾，此相機具備 1.5 億畫素，解析度為 14192×10640 pixels；感測器有效區為 53.36×40.01 mm，畫素尺寸為 $3.76 \mu\text{m}$ 。經討論希望能將物鏡的 FOV 影像完整呈現，因此筒鏡成像圈被設計為符合相機有效區的短邊，使用範圍如圖 5 所示，筒鏡成像圈訂定為 $\Phi 40$ mm。此時由公式 3 可計算出系統的放大率為 1.82 倍 ($40/22$)，物鏡端的繞射極限光斑 (Airy disk) 為 $2.44 \mu\text{m}$ ($1.22 \lambda / NA = 1.22 * 0.6 / 0.3$)，經放大於筒鏡端的光斑為 $4.44 \mu\text{m}$ ，相機畫素尺寸 $3.76 \mu\text{m}$ 小於光斑尺寸，因此可順利解析光斑影像。筒鏡端的 NA 經計算得 0.16 ($0.3/1.82$)，筒鏡與物鏡的光學規格彙整如表 2。

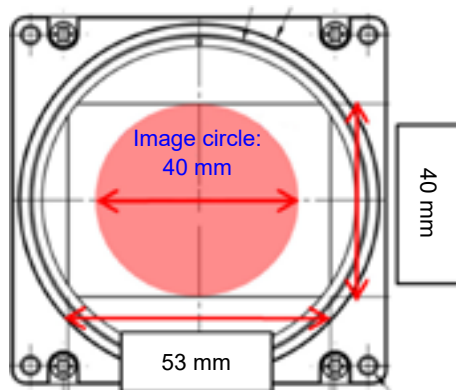


圖 5. 筒鏡成像圈於相機的使用範圍。

表 2. 筒鏡與物鏡的光學規格。

Specification of objective lens and tube lens		
Magnification		1.82 X
Objective Lens	Conjugate	Infinity-corrected
	NA	0.3
	FOV	Φ22 mm
	Airy disk	2.44 μm
Tube Lens	Conjugate	Infinity-corrected
	NA	0.16
	Image Circle	Φ40 mm
	Magnified Airy disk	4.44 μm

三、顯微物鏡光學設計

由於客製化物鏡的視場角達 Φ22 mm，相較於一般同 NA 的商用物鏡，視場角大約是 10 倍左右，像差的抑制會變得更加困難，因此物鏡設計使用了 12 枚大口徑球面透鏡以校正場平面度 (field flatness) 與色差 (chromatic shift)。最大鏡片通光口徑 (clear aperture) 位於 L11 達 Φ110 mm (如圖 6 與圖 7)，由於鏡片口徑大，需選擇熔融頻率 (melt frequency) 較高的材料⁽¹⁸⁾，並需與材料商確認是否有足夠大的塊材，以及交期 (lead time) 是否能符合時程。

關於物鏡設計架構，Zhang 等人提出相對工作因子 (relative working factor, k) 的物鏡設計結構分類方式⁽¹³⁾，如公式 (4) 所示：

$$k = \frac{\text{W.D.}}{f} \quad (4)$$

其中 W.D. 為工作距離 (working distance)， f 為物鏡的有效焦距 (effective focal length)。分類方式如下：當 k 小於 0.5，屬短工作距離，歸類於一般物鏡架構；當 k 介於 0.5 至 2 之間，屬長工作距離的雙高斯 (double-Gauss) 架構；當 k 大於 2 以上，屬超長工作距離的反遠距

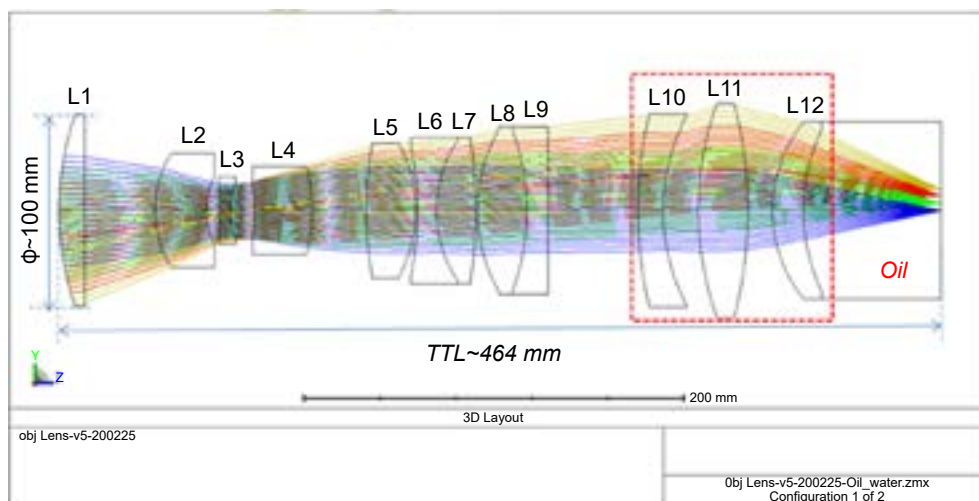


圖 6. 油浸物鏡設計架構。

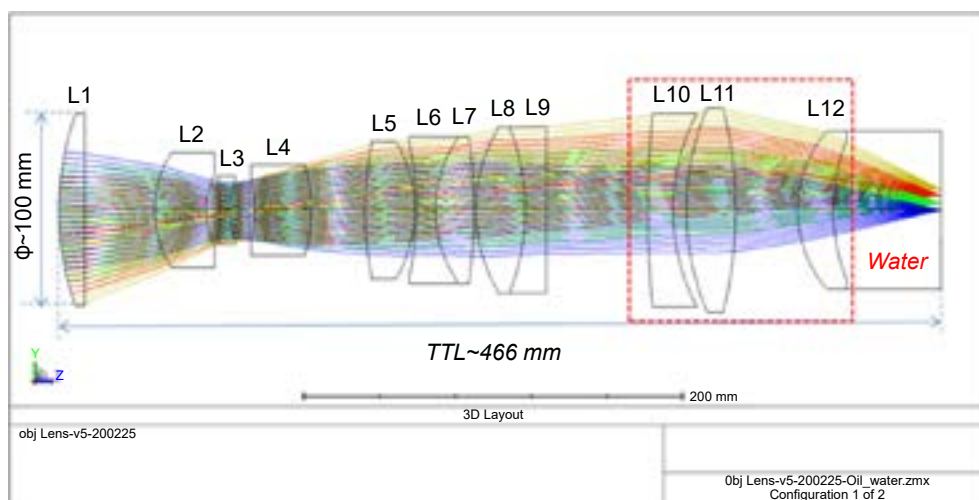


圖 7. 水浸物鏡設計架構。

(retrofocus) 架構。此客製物鏡油浸狀態軸上工作距離設計為 72.3 mm，有效焦距設計為 96.3 mm，因此 k 值為 0.75 (72.3/96.3)，設計結構屬雙高斯架構，有利於長工作距離與良好的公差容忍度。

為了達到油浸與水浸的使用相容性，L10-L12 分別針對油浸與水浸作設計，L1-L9 則為共用部分以節省成本。油浸物鏡設計架構如圖 6，鏡頭總長 (total track length, TTL) 為 464 mm，軸上工作距離為 72 mm；水浸物鏡設計架構如圖 7，鏡頭總長為 466 mm，軸上工作距離為 57 mm。

以均方根 (root-mean-square, RMS) 光斑尺寸作物鏡優化的像質評價，評價視場由中心至最外視場 $\Phi 22$ mm，評價波長由 520 至 670 nm。於油浸設計中，均方根光斑半徑 (RMS spot radius) 由中心的 $0.63 \mu\text{m}$ 至最大視場的 $1.15 \mu\text{m}$ ，如圖 8 所示。於水浸設計中，均方根光斑半徑由中心的 $0.63 \mu\text{m}$ 至最大視場的 $0.9 \mu\text{m}$ ，如圖 9 所示。所有視場的均方根光斑半徑皆小於 $1.22 \mu\text{m}$ 的繞射極限光斑半徑 (Airy radius)。

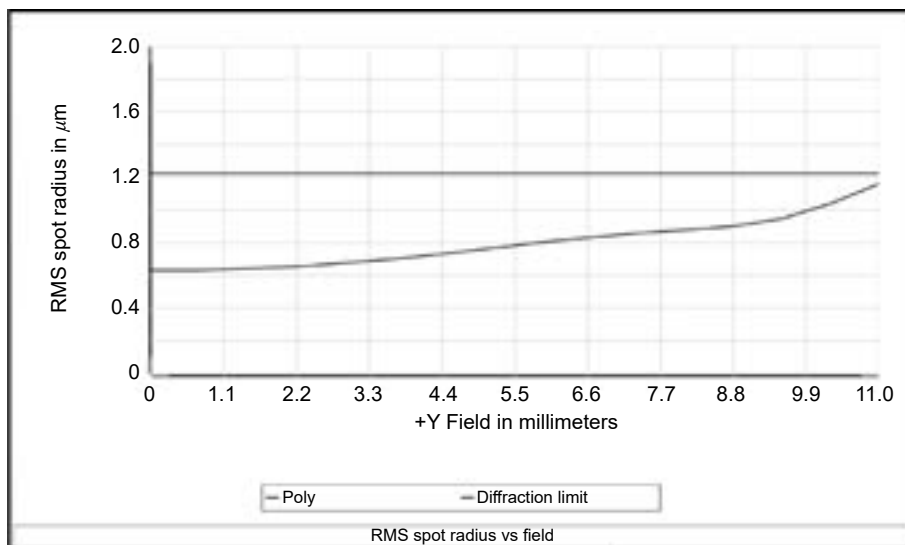


圖 8. 油浸物鏡的均方根光斑半徑尺寸圖。

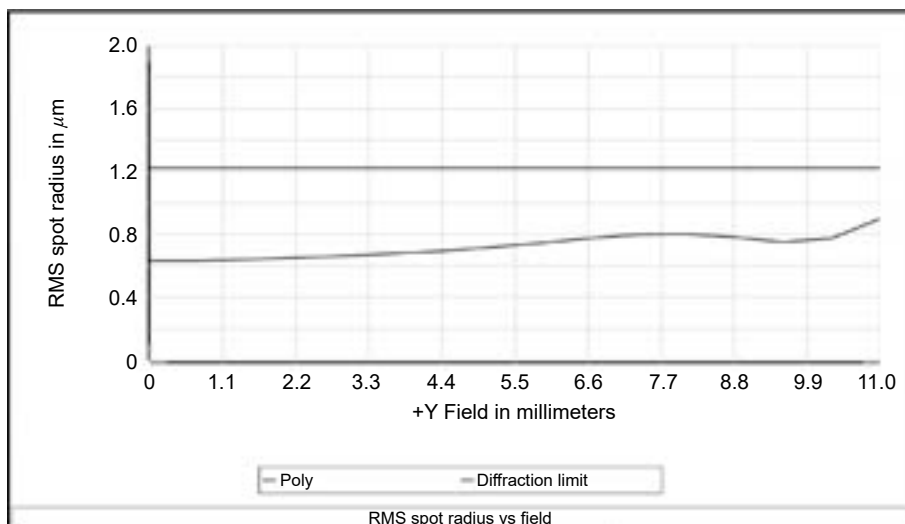


圖 9. 水浸物鏡的均方根光斑半徑尺寸圖。

MTF 一直以來為商用鏡頭的評價指標，因此亦是光學設計像質評價的重要指標。由於需求解析度為 $1\ \mu\text{m}$ ，因此制定空間頻率 (spatial frequency) $250\ \text{lp/mm}$ 為 MTF 評價基準。於油浸設計中，中心區域 MTF 約 0.6，全視場 MTF 大於 0.48，如圖 10 所示；於水浸設計中，中心區域 MTF 約 0.6，全視場 MTF 大於 0.5，如圖 11 所示。理想上物鏡 MTF 設計值愈貼近繞射極限，其模擬像質愈好，但實際狀況常常會受限於鏡片外形與製程、材料選取與取得等因素，數值會略有下降。由於物鏡設計的光學品質較貼近於繞射極限，伴隨而來的經常是高公差敏感度 (high tolerance sensitivity) 的問題，解決方式包含設計架構的選取 (例如雙高斯架構通常有較佳的公差容忍度)、避免鏡片之間的光線有過大的轉折、鏡片的偏心補償等方式⁽¹⁹⁻²⁵⁾。因此光學設計階段需留意公差分析結果是否能符合需求規格，以避免發生設計模擬數值極佳，但製作與組裝後無法達到預期規格的問題。

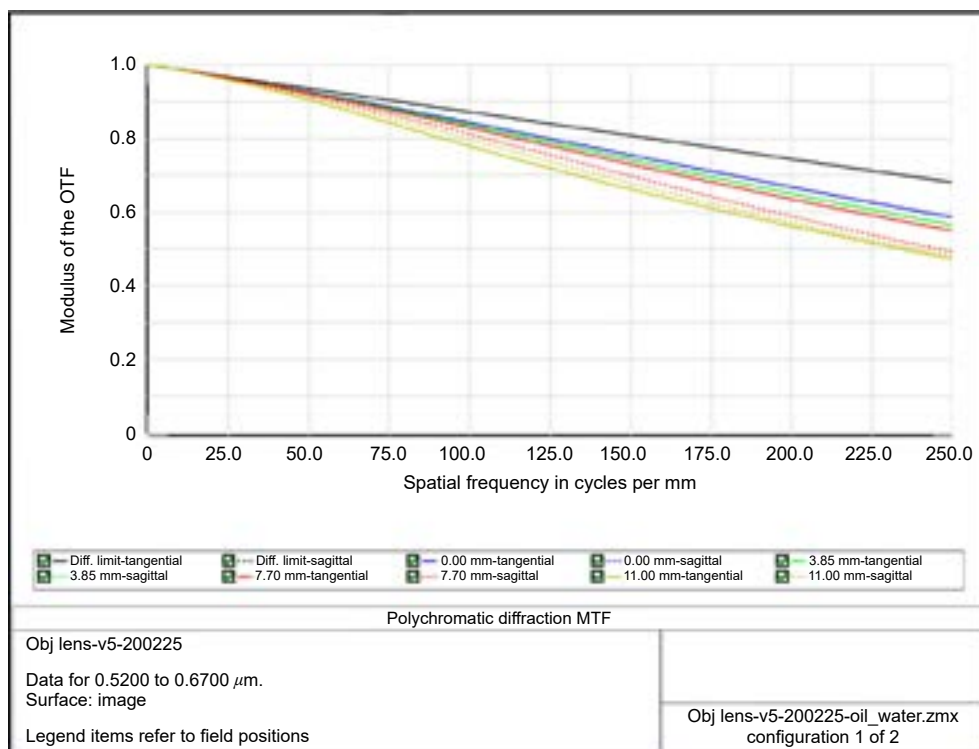


圖 10. 油浸物鏡的 MTF 圖。

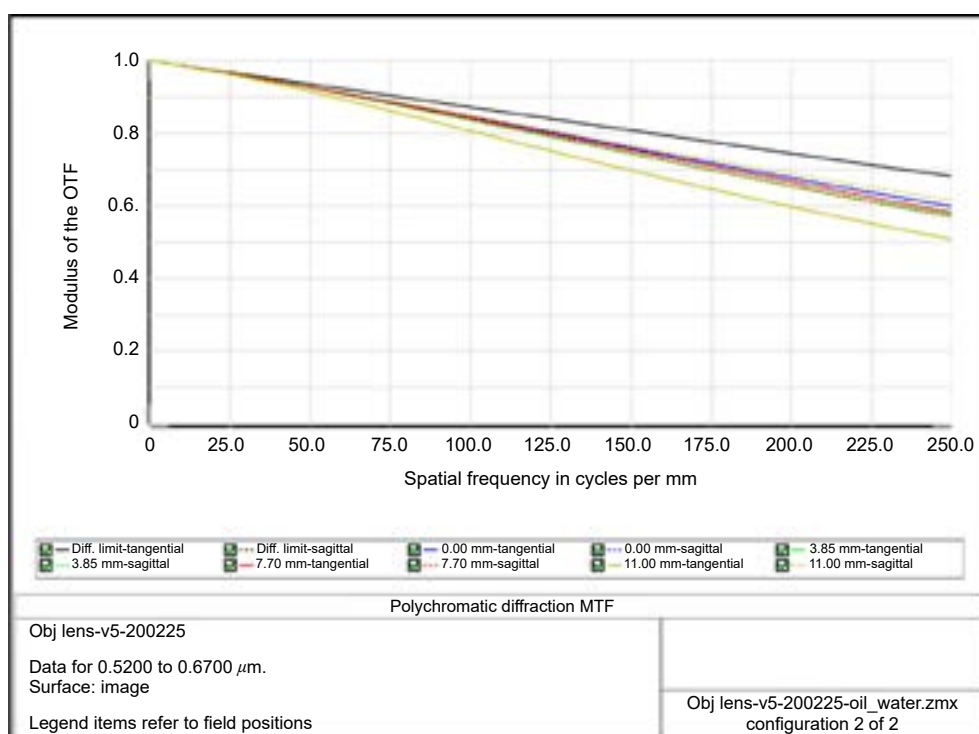


圖 11. 水浸物鏡的 MTF 圖。

四、顯微物鏡色差修正

顯微物鏡一般以軸上色差 (longitudinal chromatic shift) 校正程度與場平坦度 (field flatness) 作分級⁽¹³⁾。判斷軸上色差的修正程度，一般會與焦深 (depth of focus, DOF) 作比較，焦深公式如公式 (5) 所示⁽²⁶⁾：

$$DOF = \frac{n\lambda}{NA^2} \quad (5)$$

其中 n 為浸泡介質的折射率， λ 為工作中心波長， NA 為數值孔徑。本案油浸狀態的 DOF 為 $9.7 \mu\text{m}$ ($1.45 \times 0.6 / 0.3^2$)，水浸狀態的 DOF 為 $8.9 \mu\text{m}$ ($1.33 \times 0.6 / 0.3^2$)。物鏡傳統上以色差作分類分別為消色差 (achromate)、螢石 (fluorite) 與複消色差 (apochromate) 物鏡三種⁽¹³⁾。消色差定義紅、藍的雙波段在 $2 \times DOF$ 內；螢石定義紅、綠、藍的三波段在 $2.5 \times DOF$ 內；複消色差則定義紅、綠、藍的三波段在 DOF 內。這裡的紅、綠、藍波段定義之光譜分別為 656 nm (C)、 588 nm (d)、 486 nm (F)。為了修正主要頻譜色差 (primary spectrum chromatic aberration)，於物鏡設計內使用了兩組消色差膠合鏡 (achromatic doublets) (L6/L7、L8/L9)，其膠合鏡分別以火石 (flint) 材料的凹透鏡及冠冕材料 (crown) 材料的凸透鏡所組成。根據複消色差理論，當兩種材料的部分色散 (partial dispersion) 差值愈小，則二次頻譜色差 (secondary spectrum chromatic aberration) 會愈小⁽²⁷⁾。為了達到二次頻譜色差的修正效果，超低色散材料 (ultra low dispersion material) Ohara S-FPL55 被使用於鏡片 L7 及 L8⁽¹⁸⁾。

圖 12 為 Ohara 材料的部分色散與色散係數 (Abbe number) 關係圖，部分色散 P_{gf} 可由公式 (6) 定義：

$$P_{gf} = \frac{n_g - n_F}{n_F - n_C} \quad (6)$$

其中 n_g 、 n_F 與 n_C 分別為折射率於 G-line (436 nm)、F-line (486 nm) 與 C-line (656 nm)。一般常用光學玻璃均位於 normal line 附近，為圖 12 的 PBM2 與 NSL7 的連線⁽¹⁸⁾。當兩個材料均在 normal line 附近時，則無法產生較小的部分色差的差值；因此當其中一個材料是超低色散材料如 S-FPL55，其色散係數大於 90 並遠離 normal line (如圖 12 左下紅圈處)，其對於二次頻譜色差的修正可產生極佳的修正效果。

經光學材料優化，油浸狀態的軸上色差修正為 $11.6 \mu\text{m}$ ，略大於 DOF $9.7 \mu\text{m}$ ，如圖 13 所示 (粉色區域為焦深範圍)，色差控制在 $1.2 \times DOF$ ，設計上介於複消色差與螢石之間；水浸狀態的軸上色差修正為 $6.8 \mu\text{m}$ ，色差低於 DOF $8.9 \mu\text{m}$ ，如圖 14 所示，設計上屬複消色差。

五、筒鏡設計

筒鏡 (tube lens) 的功能在於收集物鏡的光線、控制系統放大率並符合相機畫素的解析度需求。由前述章節的估算， NA 需設計為 0.16、成像圈設計為 $\Phi 40 \text{ mm}$ ，光學參數如表 2 所示。筒鏡設計為可共用於油浸與水浸物鏡，以節省成本。由於物鏡的焦距設計為 96.3 mm ，因此筒鏡的焦距設計為 175 mm ，以符合 1.82 倍的系統放大率，使影像能夠完整呈現於相機

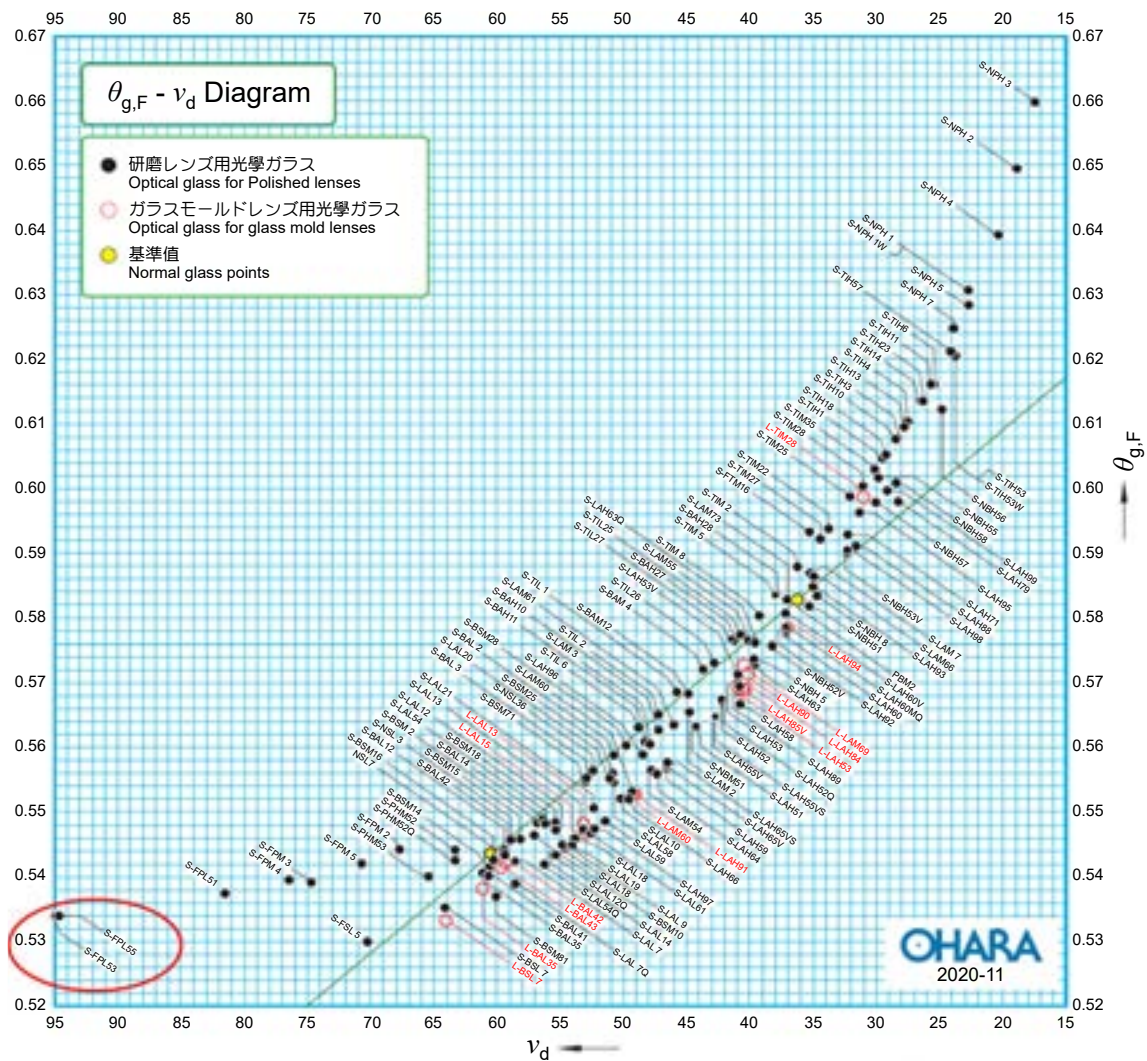


圖 12. Ohara 材料的部分色散與色散係數關係圖⁽¹⁸⁾。

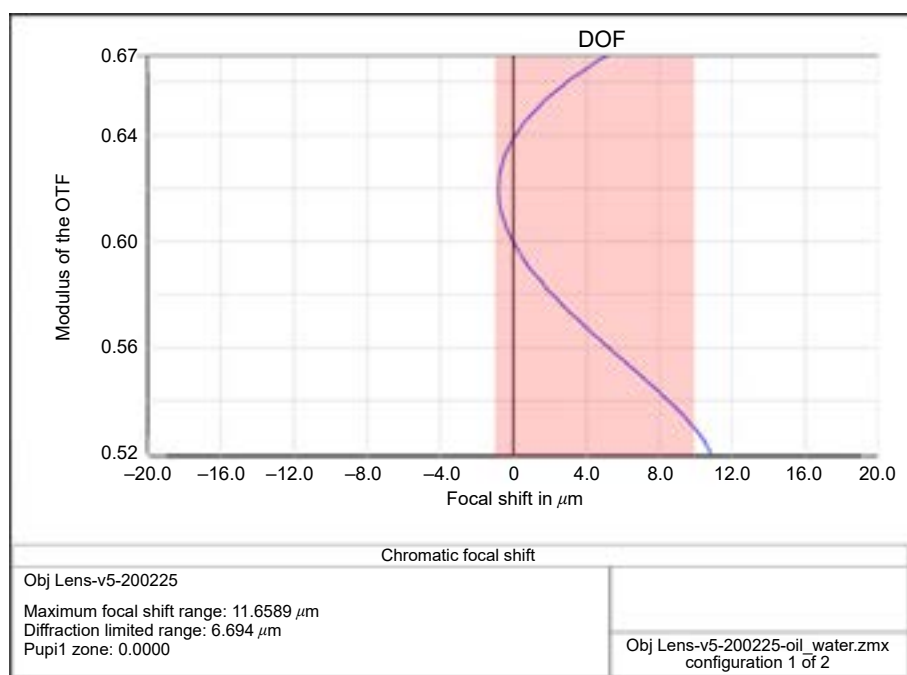


圖 13. 油浸狀態的軸上色差修正。

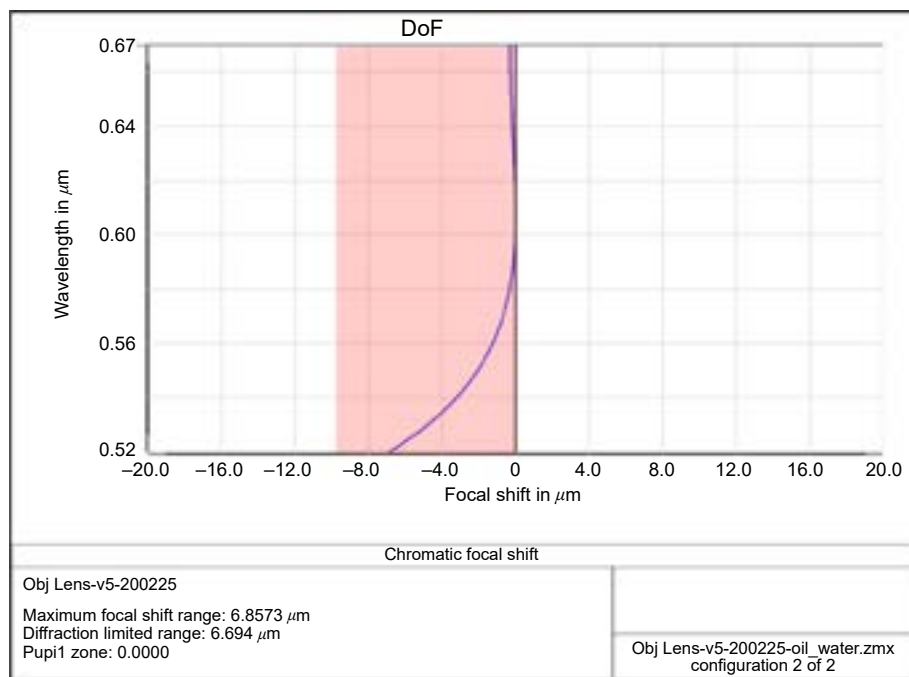


圖 14. 水浸狀態的軸上色差修正。

感測器。由於主要頻譜色差與焦距成正比，因此軸上色差的校正於更長焦距的筒鏡會變得更加困難。為此筒鏡設計內使用了一組三膠合鏡 (triplet lens)、兩組雙膠合鏡以消除色差，共由 11 組大口徑球面鏡片所組成，設計架構如圖 15 所示。因相機畫素尺寸 $3.76 \mu\text{m}$ ，其奈奎斯特頻率 (Nyquist frequency) 約 130 lp/mm ，此為相機的解析度極限，因此設定為筒鏡 MTF 評價的空間頻率。如圖 16 所示，中心視場 MTF 大於 0.6，最大視場 MTF 大於 0.4。

關於物鏡與筒鏡的對接，兩者的光瞳位置與口徑必須匹配，以避免光線遮蔽 (light shading) 問題，因此筒鏡的出瞳位置與口徑必須與物鏡的入瞳位置與口徑相匹配⁽²⁸⁾。物鏡的入瞳位置由物鏡第一片鏡片頂點往鏡頭內起算 180 mm，油浸物鏡的入瞳口徑為 $\Phi 58 \text{ mm}$ ，

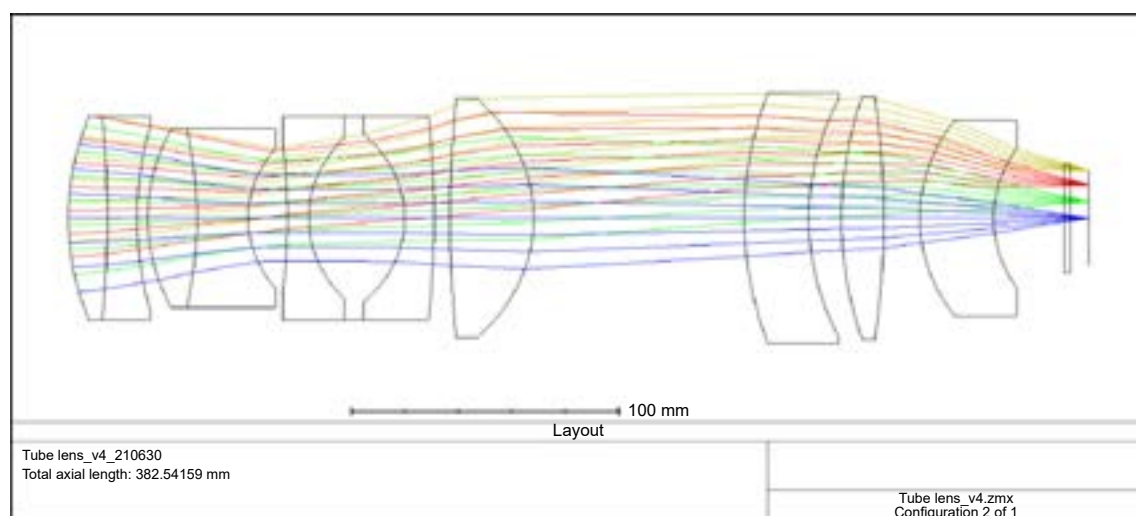


圖 15. 筒鏡設計架構。

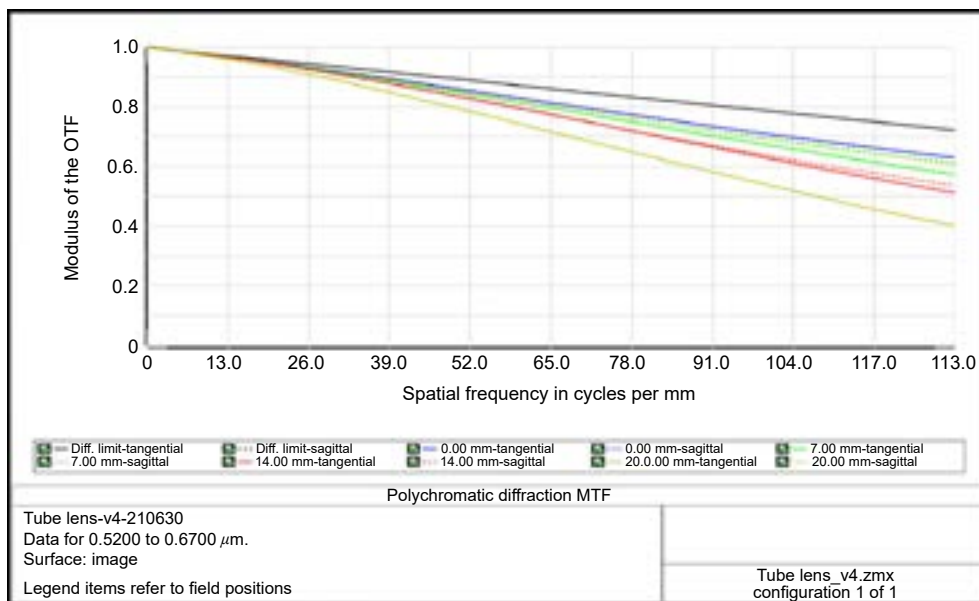


圖 16. 筒鏡的MTF圖。

水浸物鏡的入瞳口徑為 $\Phi 62\text{ mm}$ ；因此筒鏡的出瞳位置由筒鏡第一片鏡片頂點往鏡頭外起算設計為 220 mm (預留 40 mm 作為筒鏡與物鏡間的空氣間距)，筒鏡的出瞳口徑設計為 $\Phi 62\text{ mm}$ ，以涵蓋油浸與水浸物鏡的入瞳口徑，兩者光瞳相匹配以避免光線遮蔽，光瞳數據彙整如表 3 所示。圖 17 為組合物鏡與筒鏡之完整顯微物鏡系統光路圖。

表 3. 筒鏡與物鏡的光瞳數據。

項目		入瞳 (出瞳) 距離	入瞳 (出瞳) 口徑
物鏡	油浸	180 mm	$\Phi 58\text{ mm}$
	水浸	180 mm	$\Phi 62\text{ mm}$
筒鏡		220 mm (40 mm 作為空氣間距)	$\Phi 62\text{ mm}$

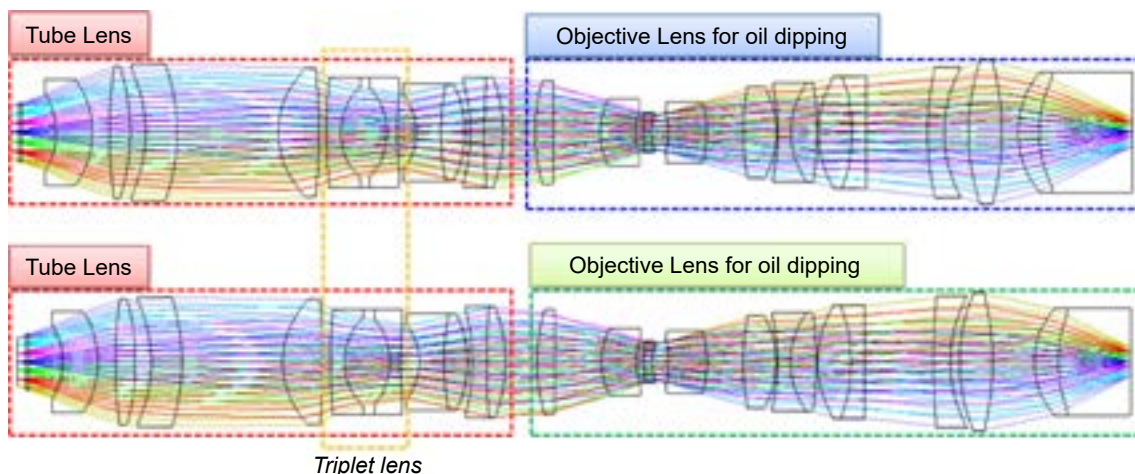


圖 17. 組合物鏡與筒鏡之完整顯微物鏡系統光路圖。

六、顯微物鏡系統工程體

物鏡的光機設計 (opto-mechanical design) 如圖 18 所示，係以邊緣承靠 (edge mounting) 作定位，使用投入式組裝 (drop-in assembly) 的方式達成。為了使光軸達到良好的同心度 (concentricity)，使用一個大套筒內含五個次套筒的方式進行光機設計⁽²⁹⁾。根據公差分析結果，鏡片 L10 作偏心補償 (de-center compensation) 可得到較佳的成像品質良率結果。因此 L10 被承靠於一個獨立的內套筒，與外圍套筒有一間隙可使用頂針以推動內套筒作偏心補償。此外鏡片 L12 與其次套筒間有環形槽，以便填入環氧樹脂 (epoxy) 膠以避免油或水的滲漏。所有的機構件以鋁合金 (Al 5056) 製造並作染黑處理以避免雜散光干擾。物鏡的機構總長度為 423 mm，最大外徑 $\Phi 170$ mm。

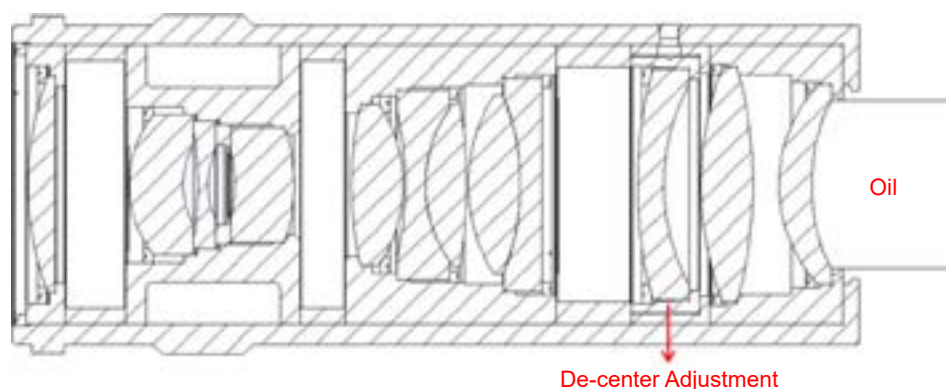


圖 18. 物鏡的光機設計。

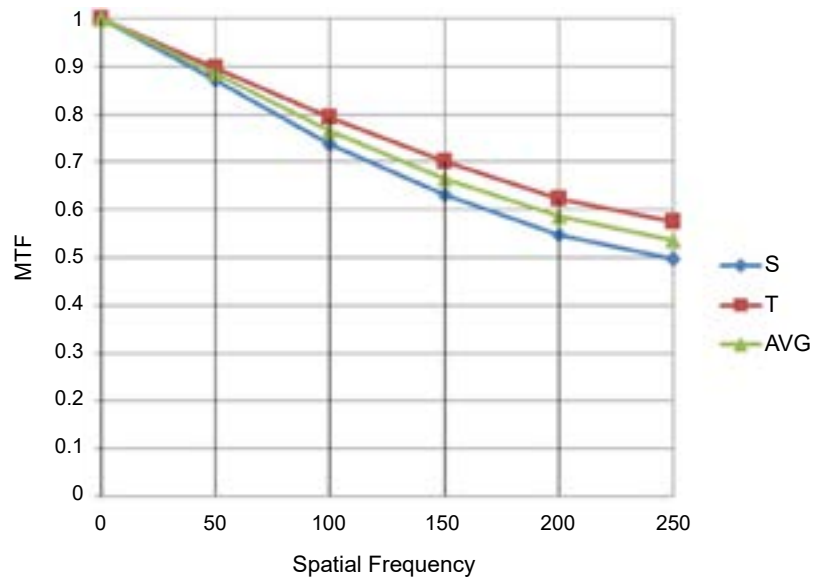
Trioptics Opticentric⁽¹⁵⁾ 被使用於此無限共軛物鏡的 MTF 檢測。然而光路的最後一段為液體，造成光學檢測的極大挑戰。若實際使用液體，除了治具製作不易，其液體的高度控制會是一大問題，經由公差分析得知，液體的高度公差如同鏡片厚度公差的等級，因此靈敏度高難以精準控制。為了解決此問題，我們使用折射率相近的鏡片 (index-matching lens) 取代液體作檢測⁽²³⁾。生物樣本使用的甘油 (Glycerol oil) 折射率為 1.455 (Nd)，與熔融石英 (fused silica) 的折射率 1.458 (Nd) 是接近的，因此我們製作熔融石英的平凸透鏡取代甘油作檢測。如圖 19 為 MTF 檢測架構，紅框處即為透鏡取代甘油的部分。

MTF 調整流程：物鏡立於空氣軸承 (air bearing) 上，藉由旋轉調整至上下光路同軸心，再以 NA 匹配之物鏡於上方作收光量測 MTF，此時以頂針推動 L10 次套筒作偏心調整，過程中可得到最佳 MTF 結果。MTF 實測於空間頻率 250 lp/mm 的平均值約 0.54，可符合設計規格需求與公差分析預期 (如圖 19)。

至於筒鏡的製作與檢測方式，其與物鏡是接近的，在此就不做贅述。圖 20 為物鏡與筒鏡組裝結合之工程體，左方為筒鏡，右方為物鏡，中間段為連接環。筒鏡的機構總長度為 378 mm，最大外徑 $\Phi 180$ mm，整體物鏡系統機構總長度約 840 mm。

七、結論

適用於大生物樣本檢測之寬視場顯微物鏡系統的工程體已順利完成開發。利用無限共軛的原理，將系統拆分為物鏡與筒鏡，以利於鏡頭檢測、製作與使用彈性。此客製化顯微物鏡



Number	S 0 lp/mm	T 0 lp/mm	S 50 lp/mm	T 50 lp/mm	S 100 lp/mm	T 100 lp/mm	S 150 lp/mm	T 150 lp/mm	S 200 lp/mm	T 200 lp/mm	S 250 lp/mm	T 250 lp/mm
1	1.000	1.000	0.877	0.896	0.747	0.798	0.642	0.709	0.560	0.632	0.510	0.585
2	1.000	1.000	0.868	0.896	0.730	0.789	0.621	0.693	0.536	0.613	0.479	0.565
Average	1.000	1.000	0.873	0.896	0.738	0.794	0.631	0.701	0.548	0.623	0.495	0.575
Std. Dev.	0.000	0.000	0.006	0.000	0.012	0.006	0.015	0.011	0.017	0.013	0.022	0.014

圖 19. MTF檢測架構與其結果。



圖 20. 物鏡與筒鏡組裝結合之工程體。

可達到 $\Phi 22\text{ mm}$ 大視場、 72.3 mm 的油浸工作距離與 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的解析度。縱向色差則以超低色散材料修正二次頻譜色差，將物鏡的軸上色差控制在 $1.2\times\text{DOF}$ 。筒鏡設計則與物鏡匹配光瞳的位置與口徑，以避免兩者對接導致的光遮蔽問題。根據公差分析結果，以鏡片 L10 進行偏心補償可得到較佳之成像品質良率，實際於 MTF 檢測儀進行偏心調整與檢測，可得到符合需求規格之最佳化 MTF。最後物鏡與筒鏡的工程體皆已完成光學 MTF 檢測，並交由客戶進行後續的層光螢光顯微術取像。期待藉由本次的客製化顯微物鏡系統開發，能夠為國內層光螢光顯微技術的進展貢獻一份心力！

誌謝

感謝中央研究院應用科學研究中心陳壁彰副研究員的委託研究客製案，讓我們得以進行此特規物鏡的研究與開發。

參考文獻

1. Christian J Niedworok, Inna Schwarz, Julia Ledderose, Gunter Giese, Karl-Klaus Conzelmann, Martin K Schwarz, *Cell reports*, **2** (5), 1375 (2012).
2. Pawłowska, M., Stefaniuk, M., Legutko, D., & Kaczmarek, L., Light-Sheet Microscopy for Whole-Brain Imaging, *Advanced Optical Methods for Brain Imaging*, pp. 69-81. Singapore: Springer (2019).
3. Zhouzhou Zhang, Xiao Yao, Xinxin Yin, Zhangcan Ding, Tianyi Huang, Yan Huo, Runan Ji, Hanchuan Peng, Zengcai V Guo, *Frontiers in neuroanatomy*, **63**, (2021).
4. Mariana Diales Rocha, Daniel Normen During, Philipp Bethge, Fabian F Voigt, Staffan Hildebrand, Fritjof Helmchen, Alexander Pfeifer, Richard Hans Robert Hahnloser, Manfred Gahr, *Frontiers in neuroanatomy*, **13**, (2019)
5. Christopher A Werley, Miao-Ping Chien, Adam E Cohen, *Biomedical optics express*, **8** (12), 5794 (2017).
6. Yu-Jui Fan, Han-Yun Hsieh, Yen-Ru Huang, Chieh Tsao, Chia-Ming Lee, Hidetoshi Tahara, Yi-Chun Wu, Horn-Jiunn Sheen and Bi-Chang Chen, *Lab on a Chip*, **22** (3), 584 (2022)
7. Po-Yen Lin, Sheng-Ping L. Hwang, Chi-Hon Lee, Bi-Chang Chen, *Journal of Biomedical Optics*, **26** (11), 116503 (2021).
8. Chia-Ming Lee, Xuejiao Tian, Chieh Tsao, Peilin Chen, Tzyy-Nan Huang, Yi-Ping Hsueh, and Bi-Chang Chen, *Discoveries*, **9** (3), (2021).
9. Chu, L. A., Chang, S. W., Tang, W. C., Tseng, Y. T., Chen, P., & Chen, B. C., *Current Opinion in Genetics & Development*, **67**, 77 (2021).
10. Fan, Y. J., Hsieh, H. Y., Tsai, S. F., Wu, C. H., Lee, C. M., Liu, Y. T., ... & Chen, B. C., *Lab on a Chip*, **21** (2), 344 (2021).
11. Chang, B. J., Tang, W. C., Liu, Y. T., Tsai, Y. C., Tsao, C., Chen, P., & Chen, B. C., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **53** (4), 044005 (2019).
12. Li-An Chu, Shu-Wei Chang, Wei-Chun Tang, Yu-Ting Tseng, Pei lin Chen, Bi-Chang Chen, *Nature communications*, **10** (1), 1(2019).
13. Yueqian Zhang and Herbert Gross, *Advanced Optical Technologies*, **8** (5), 313 (2019).
14. 林良平, 科儀新知, **22** (4), 6 (2001).
15. Please refer to the website: <https://trioptics.com/>
16. Please refer to the website: <https://www.zygo.com/>
17. Please refer to the website: <https://www.svs-vistek.com/en/index.php>
18. Please refer to the website: <https://www.oharacorp.com/>
19. Mark Jeffs, "Reduced manufacturing sensitivity in multi-element lens systems", *International Optical Design Conference*, December 23, (2002).
20. John R. Rogers, "Using global synthesis to find tolerance-insensitive design forms", *International Optical Design Conference*, June 4-8, (2006).
21. James P. McGuire, "Designing easily manufactured lenses using a global method", *International Optical Design Conference*, June 4-8 (2006).
22. David S. Grey, *Computer-Aided Optical Design*, **147**, 63 (1978).
23. Wei-Jei Peng, Wen-Lung Lin, Hui-Jean Kuo, Cheng-Fang Ho, Wei-Yao Hsu, *Optical Design and Testing VII*, **10021**, 378 (2016)
24. Jin Woo Kim, Jae Myung Ryu, and Young-Joo Kim, *Journal of the Optical Society of Korea*, **18** (6), 720 (2014).
25. Lucimara Cristina Nakata Scaduto, Jose Sasian, Mario Antonio Stefani, and Jarbas Caiado de Castro Neto, *Optics Express*, **21** (6), 6851 (2013).
26. Yueqian Zhang and Herbert Gross, *Advanced Optical Technologies*, **8** (5), 349 (2019).
27. Joseph M. Geary, *Introduction to lens design: with practical ZEMAX examples* Richmond, Va. : Willmann-Bell, 110 (2002).
28. Smith, G. Pupils and Stops, *Encyclopedia of Optical and Photonic Engineering*, Second Edition, New York: CRC, pp. 1-9 (2015).
29. Paul Yoder, Daniel Vukobratovich, *Opto-mechanical systems design*, New York: CRC, (2005)

作者簡介

彭偉捷先生為國立中央大學光電科學與工程碩士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心副研究員。

Wei-Jei Peng received his M.S. in the Department of Optics and Photonics from National Center University. He is currently an Associate Researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

陳志文先生為國立中央大學機械工程碩士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心副研究員。

Chih-Wen Chen received his M.S. in the Department of Mechanical Engineering from National Center University. He is currently an Associate Researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

陳銘福先生為國立臺灣大學機械工程碩士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員兼任組長。

Ming-Fu Chen received his M.S. in the Department of Mechanical Engineering from National Taiwan University. He is currently a Research fellow and Division Director at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.