

整合三維電子斷層與原子針尖分析技術的針狀樣品製備方式

Needle-shaped Specimen Preparation for Integrating 3D Electron Tomography and Atom Probe Analysis

彭裕庭、劉宇倫、蕭素淳、蕭健男、陳健群

Yu-Ting Peng, Yu-Lun Liu, Su-Chun Hsiao, Chien-Nan Hsiao, Chien-Chun Chen

近年來，隨著三維原子級斷層顯微技術 (three-dimensional atomic-scale tomography) 的發展，對試片製備技術的要求日益提升。高品質的三維斷層影像重建依賴於精確的樣品形貌，無論是原子級電子斷層顯微技術 (atomic electron tomography, AET) 或原子針尖斷層影像技術 (atom probe tomography, APT)，針狀試片 (needle-shaped) 皆被視為最適合的設計。在 AET 中，針狀試片可確保觀測區域於不同投影角度下不受遮蔽，且厚度與尺寸可以保持一致，以提升三維影像重構的精確度。APT 仰賴高電場蒸發機制，針狀試片可確保最大電場集中於針尖，從而提高元素解析的準確性。針狀試片的製備與傳統穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 的薄片形試片 (lamella) 製作方法相比有所不同，本文將描述針狀試片的製備流程，並探討其與傳統 TEM 試片製備方法的差異，以提升三維原子級顯微分析的精度與可靠性。

With the development of three-dimensional atomic-scale tomography, the requirements for specimen preparation technology have been increasing in recent years. High-quality 3D tomographic reconstruction depends on precise sample morphology. Whether it is atomic electron tomography (AET) or atom probe tomography (APT), needle-shaped specimen are considered the most suitable design. In AET, the needle-shaped specimen can ensure that the observation area is not barred in different projection angles and maintain consistency in thickness and size to improve reconstruction accuracy. APT leans on a high electric field evaporation mechanism. The needle-shaped specimen ensures that the maximum electric field is concentrated at the needle tip, and improving the accuracy of element analysis. The needle-shaped specimen's fabrication differs from the traditional lamella fabrication method for transmission electron microscopy (TEM). This article will describe the fabrication process of needle-shaped specimen and explore the differences between the traditional lamella specimen to improve the accuracy and reliability of 3D atomic-level microscopic analysis.

一、前言

三維原原子級電子斷層顯微技術與原子針尖斷層影像技術是現今材料科學領域中非常先進的技術⁽¹⁻⁴⁾，它們使研究人員能夠在原子尺度上詳細分析材料的結構與組成。AET 技術結合了高解析度電子顯微鏡成像和斷層重建技術，能夠為各種材料 (包括晶體和非晶材料) 提供精確的三維原子級結構數據⁽⁴⁻¹⁰⁾；而 APT 則利用原子量分析來獲取材料中各元素的精確位置，並重建其三維元素分佈^(11, 12)。然而，有了這些檢測技術的進展，仍然存在幾個挑戰。其中一個主要的難題是樣品準備技術的需求，必須能夠在成像過程中保持原子結構的完整性。雖然傳統上，使用聚焦離子束顯微鏡 (focused ion beam, FIB) 加工薄片試片 (lamella) 製作的技術上已相當成熟，且有不少方式可以解決過去離子束對材料造成物理或化學損傷，但其片狀形貌並不適合做為三維影像分析的試片，例如：樣品在不同角度下的投影是否皆為厚度、大小一致以及在不同角度下是否會被自身或是載具遮蔽到；又或者是在 APT 實驗中進行場蒸發時，是否可以確定最大電場是我們欲觀測的區域。綜合以上幾個問題，過去 lamella 試片雖然已經發展成熟，但其實並不適合做為三維原子級斷層顯微技術所使用之試片。為了適應三維原子級斷層顯微技術的需求，試片必須相應調整為最適合的形貌：針狀試片 (needle-shaped) 又或稱為針狀試片⁽¹⁰⁾。在本文中，將會提到傳統 lamella 試片以及針狀試片的製作過程及其差異，並會呈現一組使用針狀試片做出來的 AET 與 APT 的實驗結果，透過 TEM 影像與 APT 分析結果的交叉比對互相驗證，結果顯示，針狀試片能有效減少傳統 lamella 在高傾角成像時的遮蔽問題，並提供三維原子級斷層顯微技術可靠的試片製備方案。

二、掃描穿透式電子顯微鏡與薄片試片

在常見的掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) 分析中，試片通常採用薄片狀形貌，以確保電子束能夠順利穿透並獲得高品質影像。若需進行原子級高解析度成像 (high-resolution STEM, HR-STEM)，試片厚度通常需控制在 100 nm 以下，以降低電子散射效應並提升影像對比。

目前，薄片試片的製備方法主要包括機械研磨、電解拋光以及使用聚焦離子束顯微鏡等方式加工。其中，聚焦離子束顯微鏡已成為最常見且最具效率的技術，因其具備高精度材料去除能力，能夠精確定位並製備特定區域的超薄試片，特別適用於半導體、金屬及奈米材料等領域的高解析度結構分析^(13, 14)。

使用 聚焦離子束顯微鏡製備 TEM 試片的流程大致遵循以下步驟：

1. 保護層沉積

在試片的目標區域 (即需要進行分析的部位，region of interest, ROI) 使用氣體注入系統 (gas injection system, GIS)⁽¹⁴⁾，先在試片表面鍍上一層厚度約 1 微米之保護層，以降低後續離子束加工過程中對樣品表面造成的損傷。由於離子束沉積 (ion beam deposition, IBD) 的鍍率 (deposition rate) 遠高於電子束沉積 (electron beam deposition, EBD)，因此為了減短試片製作的時間，通常會分為兩個步驟鍍上。先使用電子束沉積鍍上約 100 奈米，減緩離子束對焦與沉積過程中對試片表面產生的損傷，再使用鍍率較高的離子束沉積將總厚度補足。常見的保護層材料通常有鉑 (Pt)、碳 (C) 或鎢 (W)，可根據需求選用適合的材料作為注入氣體搭配電子束或離子束鍍在樣品表面。

2. 粗切

此步驟是為了快速去除多餘材料，如圖 1(a)，並確保試片具有適當的尺寸，因此會先使用較高的離子束電流 (約 10 nA) 在樣品上進行初步切割，以獲得一塊厚度約 1.5 微米、深度約 5 微米的試片。

3. 試片提取與轉移

經過粗切把多兩側多餘的材料清除後，使用探針取出法 (如 omni-probe 或 micro-probing system)，在圖 1(b) 及 (c) 中將試片從樣品基板中提取、轉移至 TEM 銅網上，並透過 GIS 焊接固定，以便後續減薄處理。

4. 減薄並定位

如圖 1(d) 所示，試片固定至 TEM 銅網後，使用較小的離子束電流 (1–3 nA) 對試片進行減薄。此過程從試片的兩面開始切削，使其厚度逐漸降低，且確保待觀察區域有保持在試片的中心，最終減薄至小於 100 奈米。

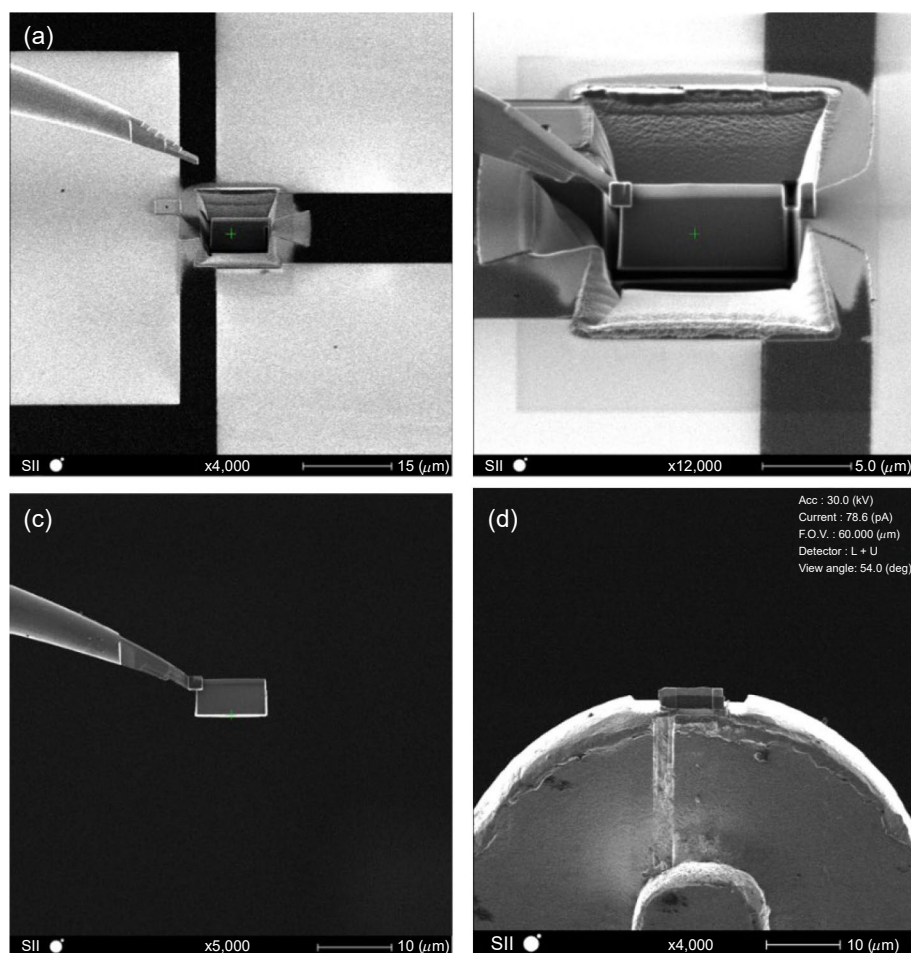


圖 1. (a) 使用大電流快速將試片兩側多餘的材料去除，只保留厚度約 1.5 微米。(b) 將探針焊接至試片上方，並把試片與基板切開分離。(c) 用探針將試片挑起離開基板，並轉移至銅網上。(d) 將挑起的試片焊接在銅網上並分離探針，最後將試片修薄至符合 TEM 可以觀測之 lamella 規格。

5. 低電壓拋光

當試片厚度達到預定的厚度後，為進一步去除離子束加工過程中在表面產生的損傷，需將離子束電壓降低至 5 kV 或 2 kV，進行低電壓拋光 (low-kv polishing)。將高能離子束造成的晶格損傷及表面污染去除，提升試片品質，確保 TEM 影像具有更高的信噪比與解析度。

根據上述的方式製作出來的 lamella 通常都有大面積的薄區可以進行 TEM 觀測，對於傳統二維檢測而言，可以快速且精確地獲得高品質的超薄試片，以滿足高分辨率透射電子顯微分析的需求。

三、三維斷層掃描與針狀樣品

製作 lamella 雖然已是非常成熟的技術，不過若是要進行三維原子級斷層顯微技術的話將會遇到幾個問題^(5, 10)：(1) 如圖 2(a)，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，因此僅能拍攝約正負 70 度。(2) 在圖 2(b) 中，樣品在傾轉時，也會因為自身的厚度投影的關係，在樣品旋轉時造成投影出來的影像受到影響。

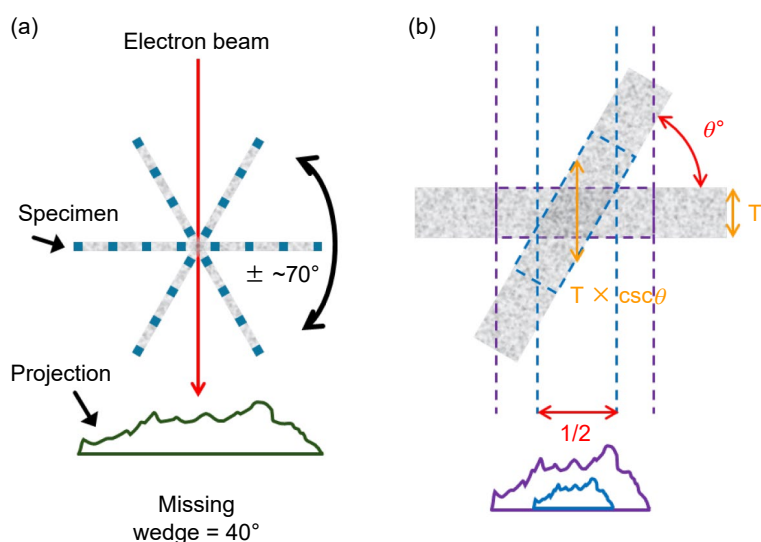


圖 2. (a) 網格型的 TEM 試片在傾轉到大概 70 度以上時之示意圖，圖中棕色部分為銅網，試片在高角度時可能會被銅網或是樣品桿本身遮蔽到。(b) 樣品在傾轉時，自身的厚度投影隨角度變化之關係。

因此，為了適應三維原子級斷層顯微技術的需求，試片的形貌必須相應調整，而針狀形貌可確保在 AET 傾轉的過程中，在任何角度下，樣品的尺寸與厚度皆保持一致，從而提升影像重建的精確度。此外，針狀結構能有效降低傾轉時因遮蔽效應造成的視野受限問題，確保觀測區域不受傾轉角度影響，進一步提高三維影像的解析度與可靠性。在 APT 實驗中，也可以確保最大電場集中於針尖，避免樣品內部元素影響電場分佈，從而提高元素解析的準確性。

在使用 FIB 製備針狀試片時，相較於傳統 lamella 試片的製作流程，存在顯著差異。初始步驟與 lamella 製備相同，均需透過氣相沉積系統 (GIS) 在待分析區域沉積一層保護層，以減少離子束輻照損傷，隨後使用大電流離子束移除周圍多餘材料。然而，與 lamella 試片需要從樣品中提取一塊薄片不同，針狀試片的製作通常直接提取一塊底部呈三角形的小塊材⁽¹⁵⁾，並利用 GIS 將其焊接至 AET 或 APT 專用基座，如圖 3 及圖 4 中兩者的區別。

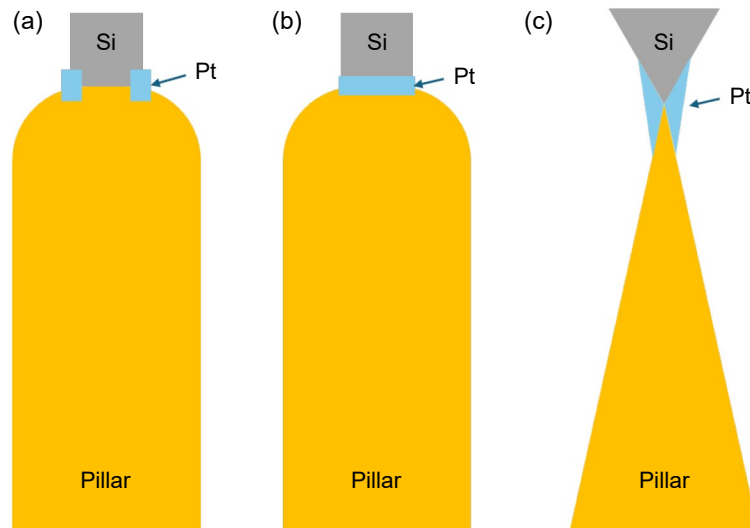


圖 3. (a)、(b) lamella 型 TEM 試片固定在銅網上的示意圖，圖中棕色部分為銅網，灰色部分為試片，淺藍色部分為使用 GIS 焊接時的 Pt 位置，可以看到 Pt 通常是鍍在樣品表面兩側或是底部表面，中間樣品與底座接觸的地方是沒有鍍材的。(c) 針狀試片固定在針狀底座示意圖，上面三角形的灰色為挑起的試片，試片下面的錐形尖端與底座尖端互相接觸，左右兩邊的空隙藉由 GIS 去沉積填滿空隙，這樣即使後續把外圍切削掉後仍保有部分 Pt 將兩者緊緊相黏。

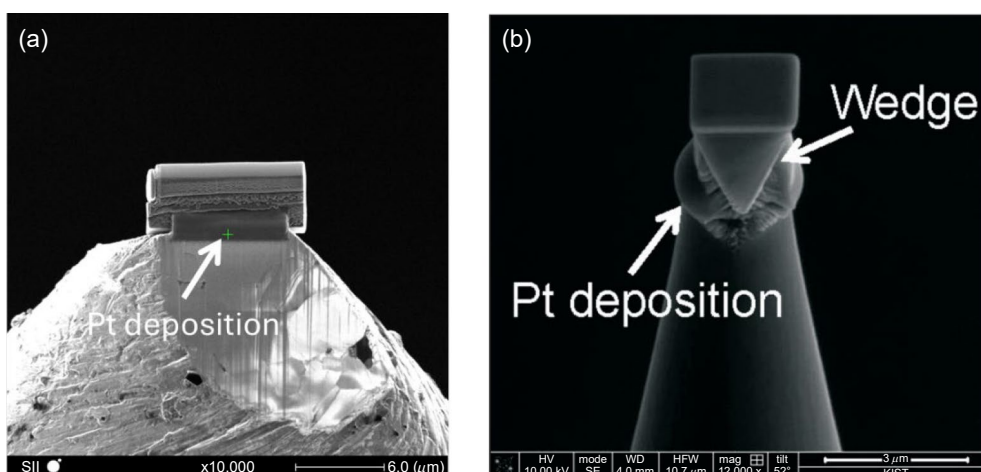


圖 4. (a) lamella 型 TEM 試片固定在銅底，可以看到 Pt 通常是鍍在樣品底部表面。(b) 針狀試片固定在底座，上面三角形的為挑起的試片，試片下面的錐形尖端與底座尖端互相接觸，左右兩邊的空隙藉由 GIS 去沉積填滿空隙，這樣即使後續把外圍切削掉後仍保有部分 Pt 將兩者緊緊相黏。

由於針狀試片的製備過程涉及環狀削除 (annular milling)，若僅依賴傳統 lamella 製程中的側向或表面焊接方式，在削除過程中固定點將會喪失，導致試片無法牢固附著於基座。因此，在製備初期即需提取底部呈三角形的試片，並利用 GIS 充分填補縫隙，以確保即使經過環狀削除，GIS 焊接點仍能穩固支撐試片，使待分析區域保持完整且牢固固定。

針狀試片會持續透過環狀削除將試片由外而內逼近至目標區域，切需搭配掃描式電子顯微鏡隨時注意樣品是否有維持在圓心，並根據當前的直徑調整離子束的距離及電流，最終將試片逼近至中心。

四、針狀樣品案例

此試片由國立清華大學工程與系統科學系 (NTHU) 吳永俊教授研究團隊提供，為一具有超晶格 (super lattice, SL) 結構的樣品。該 SL 試片由厚度僅約 5 奈米之矽 (Si) 與矽鍺 (SiGe) 交替堆疊，形成三週期的層狀排列⁽¹⁶⁾。由於其層狀結構清晰、元素分布均勻且穩定，能有效減少成分變異對分析結果的影響，因此特別適合作為 AET 與 APT 的對比與交叉驗證樣品。

我們透過上述之 FIB 針狀試片製作方法，將該 SL 結構保持在針尖上，由於 APT 是破壞性檢測，因此我們先使用位於國家實驗研究院國家儀器科技研究中心 (National Center for Instrumentation Research, NCIR) 之球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡 FEI Titan G2 80-200 ChemiSTEM 進行 STEM 的拍攝後，再與台灣清華大學工程與系統科學系朱鵬維教授研究團隊合作，使用財團法人國家實驗研究院台灣半導體研究中心 (Taiwan Semiconductor Research Institute, TSRI) 之原子針尖斷層影像儀 CEMECA LEAP 5000 XR 進行後續 APT 實驗及數據結果分析。

圖 5(a) 為 FIB 製程中透過 SEM 拍攝的影像，可清楚觀察到針狀試片的頂端待檢測區域約 60 nm，且周圍無任何遮蔽結構，確保後續 AET 與 APT 分析的視野不受影響。圖 5(b) 顯示 TEM 低倍 HAADF (high-angle annular dark field) 影像，其中可見試片與基座的銜接處呈

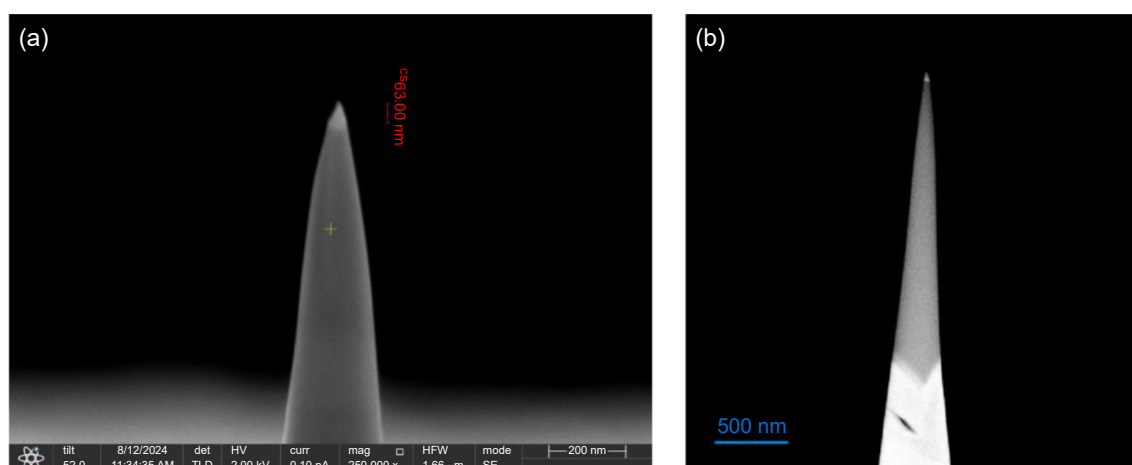


圖 5. (a) 為 FIB 製程中透過 SEM 拍攝的影像，可清楚觀察到針狀試片的頂端待檢測區域使用 FIB 切到僅剩約 60 nm 深度，且周圍無任何遮蔽，確保後續 AET 與 APT 分析的視野不受影響。(b) 為 TEM 中拍攝的低倍 HAADF 影像，可以清楚看到試片與基座的銜接處呈現錐形結構，且樣品確定沒有任何遮蔽。

現錐形結構。這是為了確保樣品能夠穩固焊接於基座上，避免試片在製程或分析過程中發生位移。此外，兩側填充部分為 GIS 沉積的鉑 (Pt)，進一步增強機械穩定性。

圖 6(a) 為該針狀試片的高倍 HAADF 影像，透過影像分析可精確測量每一層 SL 結構的厚度，並確認其層狀排列的均勻性。圖 6(b) 則為 APT 實驗所得的三維重建影像，可直觀顯示各元素在空間中的分布情況。透過 TEM 影像與 APT 分析結果的交叉比對，能夠確認各元素的位置互相對應，且各層的厚度相近，進一步驗證 AET 與 APT 所獲得的結構資訊具有高度一致性。

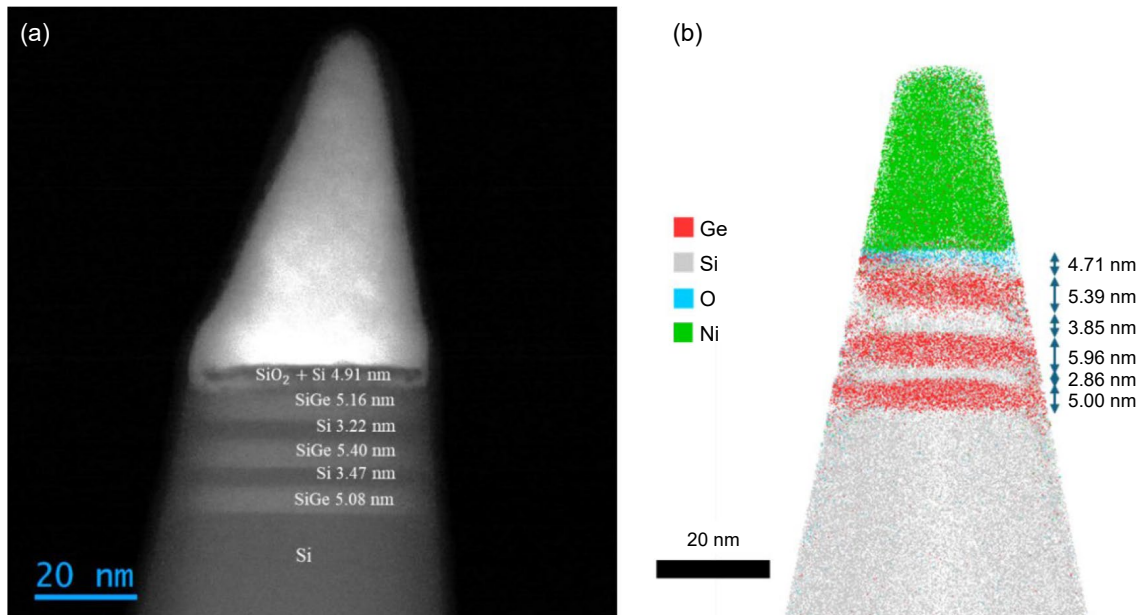


圖 6. (a) 為針狀試片的高倍 HAADF 影像，可以清楚看到 SL 每一層의影像，並量測出其厚度。(b) 為該針狀試片拍攝完後去做 APT 分析的結果。經由重組後，可以比對出各原子的空間分佈，厚度與位置皆與 TEM 中觀測到的結果有高度一致性。

本研究成功展示了高品質針狀試片的製備，其形貌須同時滿足 AET 與 APT 的試片要求，包括無遮蔽結構、確保樣品區域不受影響，且不得有比待測區域更突出的針尖，以避免場蒸發過程中的電場分布異常。這些條件的滿足使得 AET 和 APT 分析結果能夠互相驗證與比較，大幅提升試片的適用性與研究價值。

五、結論

透過 FIB 技術可以成功製備高品質的針狀試片，並結合 AET 及 APT 分析技術，驗證了試片在三維結構解析中的適用性與穩定性。結果顯示，針狀試片能有效減少傳統 lamella 在高傾角成像時的遮蔽問題，確保高解析度影像的獲取，並提升 APT 分析的精確度。此研究不僅為三維原子級斷層技術提供了可靠的試片製備方案，也為未來奈米材料的結構分析與元素分布研究奠定了重要基礎。

參考文獻

1. Miao, J., et al., *Microscopy and Microanalysis*, **26** (S2), 652 (2020).
2. Zhou, J., et al., *MRS Bulletin*, **45** (4), 290 (2020).
3. Kelly, T.F., et al., *Microscopy and Microanalysis*, **19** (3), 652 (2013).
4. Miao, J., P. Ercius, and S.J. Billinge, *Science*, **353** (6306), aaf2157 (2016).
5. 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, Springer International Publishing: Cham., pp.1279-1329 (2019).
6. Helveg, S., et al., *Nature*, **427** (6973), 426 (2004).
7. 陳健群, 科儀新知, **212**, 85 (2017).
8. Chen, C.-C., et al., *Three-dimensional imaging of dislocations in a nanoparticle at atomic resolution*. *Nature*, 2013. **496** (7443): p. 74-77.
9. Scott, M., et al., *Nature*, **483** (7390), 444 (2012).
10. 彭裕庭, 劉宇倫, 陳健群, 科儀新知, **232**, 48 (2022).
11. Miller, M.K., *Atom probe tomography: analysis at the atomic level*, Springer Science & Business Media, (2012).
12. Gault, B., et al., *Nature Reviews Methods Primers*, **1** (1), 51 (2021).
13. Melngailis, J., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, **5** (2), 469 (1987).
14. Volkert, C.A. and A.M. Minor, *MRS bulletin*, **32** (5), 389 (2007).
15. Lee, J.Y. and J.-P. Ahn, *Applied Microscopy*, **46** (1), 14 (2016).
16. Yao, Y.-J., et al., *Nanomaterials*, **13** (8), 1310 (2023).

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.

劉宇倫女士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.

蕭素淳女士為淡江大學銀行學系學士，現為國家實驗研究院國家儀器科技研究中心真空儀器與檢校技術組助理技術師。

Su-Chun Hsiao received her B.C. in the Department of Banking and Finance from Tamkang University. She is currently an Assistant Technologist of Vacuum Instrument and Metrology Division, National Center for Instrumentation Research, NIAR.

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，現為國家實驗研究院國家儀器科技研究中心真空儀器與檢校技術組研究員兼真空群技術副總監。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently a Research Fellow and Deputy Technology Director of Vacuum Instrument and Metrology Division, National Center for Instrumentation Research, NIAR.

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。

Chien-Chun Chen received his Ph.D. in the Department of Physics from University of California, Los Angeles. He is currently an Associate Professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.