

# 掃描式軟 X 光光電子能譜顯微儀之原理及應用

具有次微米空間鑑別率以及良好能譜解析度之掃描式軟 X 光光電子能譜顯微儀可以同時提供材料中各元素不同化學態之二維分佈以及表面形貌之相互關係。而且由於結合了高亮度同步輻射光源的波長連續可調性，使得許多無法利用傳統顯微方法進行研究之實驗，可以得到有利的分析工具。

洪一弘、李德輝、殷廣鈞、王世杰、柯陸詩、曾金榮、莊東榮

## 一、前言

隨著奈米科技的發展<sup>(1)</sup>，材料的結構尺寸不斷地愈趨淺薄細微，使得其表面與界面特性的影響程

洪一弘先生為國立清華大學物理博士，現任國科會同步輻射研究中心籌備處助理研究員。

李德輝先生為國立臺灣大學醫學院生理所碩士，現任國科會同步輻射研究中心籌備處助理研究員。

殷廣鈞先生為國立交通大學光電所碩士，現任國科會同步輻射研究中心籌備處助理研究員。

王世杰先生為國立中山大學化學所碩士，現任中央研究院原子分子研究所研究助理。

柯陸詩女士為德國柏林科技大學物理博士，現任國科會同步輻射研究中心籌備處副研究員。

曾金榮先生為美國阿拉巴馬州立大學物理博士，現任國科會同步輻射研究中心籌備處研究員及光束線組組長。

莊東榮先生為美國柏克萊大學化學博士，現任國立臺灣大學凝態科學研究中心主任。

度相對地大幅提高。因此精確量測及分析奈米材料的表面及界面的物理化學特性是加速奈米材料的研發與改進產品良率不可或缺的工作。

X 光光電子能譜術 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 或稱之為化學分析電子能譜術, electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)<sup>(2)</sup> 為材料表面的電子結構與化學成份之重要分析方法之一。除了有較高的表面靈敏度以及較佳的化學分析能力，另外最重要的是光子對於物質的破壞性較低以及輕微的電荷累積效應。尤其廣泛地應用於微電子元件及高分子催化劑的研究，如薄膜間因不同製程階段的材質交互反應所引發的蕭基能障 (Schottky barrier) 的高度變化、能帶差位 (band offset)，以及各化合物的化學態位移 (chemical state shift) 等物理量的量測<sup>(3)</sup>。然而目前具有改良式電子透鏡的 ESCA 偵測系統只能分析 5 微米大小的區域，故對於表面異質性小於 5 微米之材質則無法進行表面材質分佈特性的顯微探測。為了克服此一重大缺點，使光電子能譜術能探測更細微的表面特

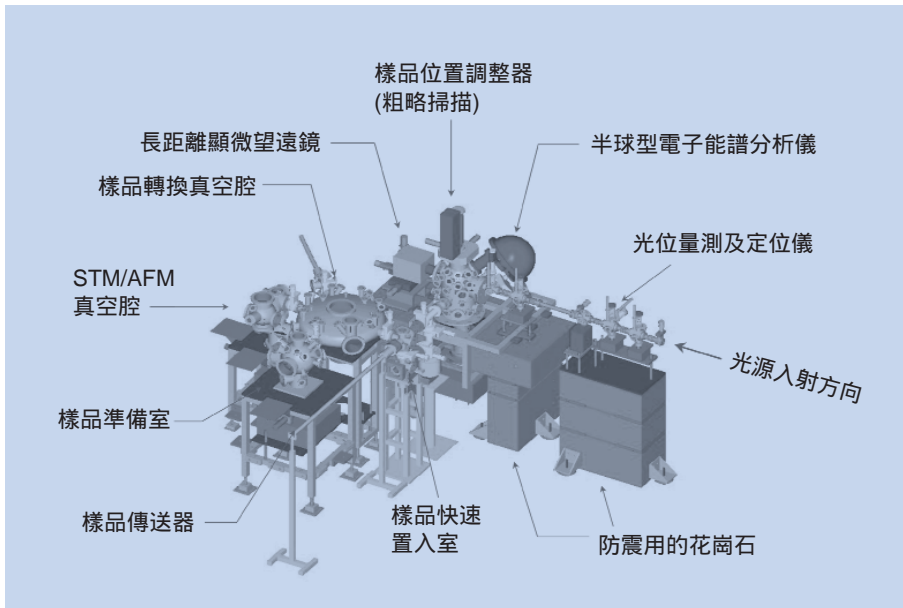


圖 1. U5-SPEM 實驗站之全貌。

性，美國 Brookhaven 國家實驗室的 NSLS (National Synchrotron Light Source) 同步輻射光源中心於 1990 年研發出第一套具有次微米解析度 (約 0.1 微米) 的掃描式光電子能譜顯微儀 (scanning photoemission microscope, SPEM, 或 scanning photoelectron spectromicroscope, SPESM)<sup>(4)</sup>。此儀器成功地結合光電子能譜分析技術與先進 X 光聚焦顯微技術，來進行材質表面化學顯微分析。

近年來第三代同步輻射光源結合優良的球面光柵分光儀 (spherical grating monochromator, SGM)<sup>(5)</sup>，可提供高光通量、高能量解析度及良好聚焦點的軟 X 光光束 (能量範圍約在 100 - 1500 eV)，非常適合高空間鑑別率、高能量解析度的光電子能譜顯微術的需求。因此使得世界各先進之同步輻射光源中心皆積極地建造各種型式的光電子能譜顯微儀，如美國的 ALS (Advanced Light Source)<sup>(6)</sup>、義大利的 Elettra<sup>(7)</sup>、德國的 BESSY II<sup>(8)</sup>、韓國的 PLS (Pohang Light Source)<sup>(9)</sup> 以及日本的 Photon Factory<sup>(10)</sup> 等，以從事研究具有奈米結構的半導體元件、多層磁性薄膜及超分子化學 (supermolecular chemistry) 的自組裝 (self-assembled) 薄膜等尖端的科學實驗。藉由瞭解奈米材料界面反應之基本原理與機制，進而達到有效地控制其化學反應步驟及功能。

鑑於此重要性，同步輻射研究中心與中央研究

院原子分子科學研究所便於五年前計劃合作建造一座掃描式光電子能譜顯微儀，由同步輻射研究中心主導研發設計<sup>(11)</sup>，以提供國內學術界及工業界在奈米材料的電子結構與表面化學顯微分析的研究。目前掃描式光電子能譜顯微儀實驗站已經建造完成 (如圖 1)<sup>(12)</sup>，並且安裝在 U5 聚頻磁鐵 (undulator) 的光束線上，即 U5 球面光柵分光儀光束線<sup>(13)</sup>。經過半年的初步測試，證實我們的掃描式光電子能譜顯微儀已具有 0.3 微米的空間解析能力，而且能譜解析度也優於 0.3 eV。此儀器的功能已優於美國 ALS 光源中心所建造 SPEM 的水準。本實驗站之建造目標是期望能達成即時現場 (*in situ*) 的奈米結構之製作及其材質反應的化學能譜顯微分析。所以本實驗站除了顯微成像系統外，亦配置有樣品轉換傳輸系統與樣品準備系統。因此所有實驗都是全程在超高真空下進行，以防止樣品被污染並單純化薄膜的製程。預計將來亦可以連接掃描穿隧顯微儀 (scanning tunneling microscope, STM) 與原子力顯微儀 (atomic force microscope, AFM) 等表面分析系統，使整套實驗站的空間解析度可自 0.1 奈米至次微米，以便可以觀測各不同階段的薄膜磊晶過程。本文將簡述筆者自行建造研發的掃描式光電子能譜顯微儀的設計概念，以及初步的測試結果與最近的研究成果。

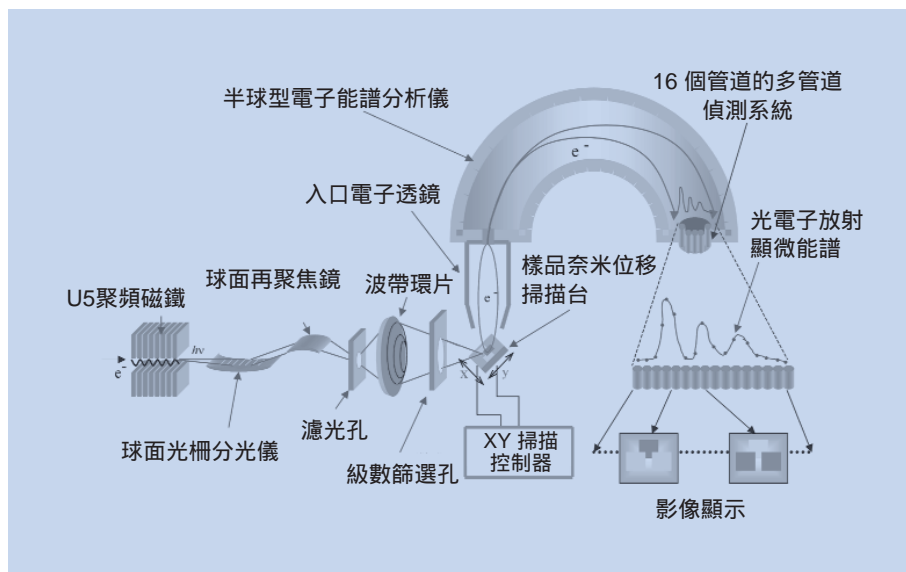


圖 2. U5-SPEM 之工作原理示意圖。

## 二、儀器簡介

軟 X 光聚焦技術目前不外以掠角入射之弧形鏡面、波帶環片 (zone plate)<sup>(6,7,9)</sup> 或是以多層膜的反射鏡 (Schwarzschild objective)<sup>(10)</sup> 為主。但是只有波帶環片可以連續聚焦能量介於 200 至 800 eV 之間的光束，適合分析各種材料之化性，故採用波帶環片將第三代同步輻射的 U5 聚頻磁鐵光源聚焦成奈米級的光點。掃描式光電子能譜顯微儀便基於此理念將軟 X 光聚焦至材料表面的微小區域 (約奈米尺寸的大小)，然後利用半球型的電子能譜分析儀擷取由此光點所激發的光電子能譜，再以奈米位移掃

描台 (nanopositioning scanner) 進行樣品的二維空間微動掃描。組合樣品上所掃描的每一個像素 (pixel) 而得到之能譜訊號進行二維成像。因此要建造一套具有次微米解析率的掃描式光電子能譜顯微儀，必須具備下列四項設備：(1) 高亮度的聚頻磁鐵光源、(2) 奈米聚焦的軟 X 光光學元件、(3) 奈米位移樣品掃描台，以及 (4) 高能譜解析度之半球型的電子能譜分析儀。圖 2 所示即為 U5-SPEM 系統的設備裝置圖。整套 U5-SPEM 系統是架在三層具有被動式阻尼效應的巨大花崗石上，以防止震動影響到空間解析率，參見圖 1。

### 1. U5 球面光柵分光儀 (U5-SGM) 光束線

U5-SGM 光束線可提供軟 X 光光源能量從 60 到 1300 eV 的範圍，其光通量可達  $10^{14} - 10^{11}$  光子 / 秒 (在入口狹縫及出口狹縫的大小皆為 60 微米)。而能量解析力在入口狹縫及出口狹縫的大小為 15 微米時至少為 10000<sup>(14)</sup>。被球面光柵分光儀單頻化的 U5 光源會經由球面再聚焦鏡進行初步聚焦。初步聚焦後的光點直徑大約在 250 微米左右，然後經過直徑為 300 微米的濾孔，最後再進一步被波帶環片做奈米級的聚焦，如圖 2 所示。

### 2. 奈米聚焦的軟 X 光光學元件

波帶環片是一種繞射式聚焦的光學元件<sup>(15)</sup>。它

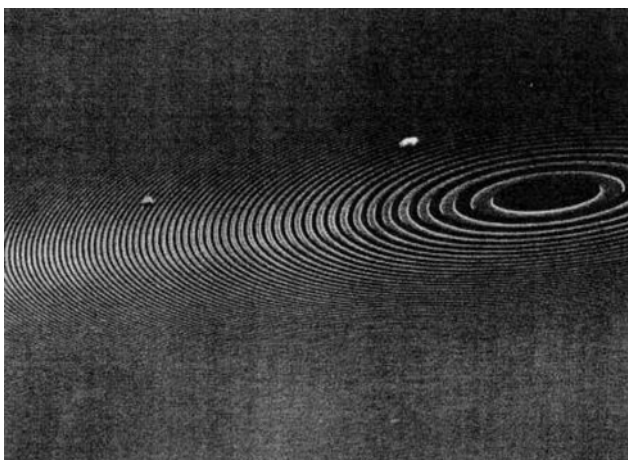


圖 3. 波帶環片的電子顯微鏡照片。

是由透光與不透光之同心環帶交互向外徑排列，環帶間隔與寬度愈往外愈窄小，如圖 3 所示。一般大多用金薄膜（厚度約為 150 奈米）做為不透光材質，而環片基板為 100 奈米厚的氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )。由於金薄膜的反射率及氮化矽的穿透率導致波帶環片的最佳透光率只限於光束能量介於 200 至 800 eV，且只有約 5%，但由於高亮度的第三代同步輻射光源使得聚焦光點之亮度仍為傳統 X 光產生機的特徵光（鋁  $K_\alpha = 1486.7$  eV）亮度的一百萬倍以上，非常適合做奈米結構的微量元素之分析。其主要的聚焦原理是利用環形狹縫的繞射形成光徑的偏折進，加上建設性干涉之作用使光束匯聚於一點，藉此達到聚焦的作用。但是必須同時使用級數篩選孔 (order sorting aperture, OSA) 來選擇所要的繞射級數 (通常是選取亮度最強且焦距  $f$  最長的第一級數)。其 OSA 的孔徑大小約為波帶環片的中央擋片 (central stop) 的一半。圖 4 為波帶環片聚焦光徑的示意圖。波帶環片的光學鑑別率與最外一圈環帶 (寬度最窄的一環) 的寬度有以下的關係：

$$\delta(\text{空間解析率}) = 1.22 \times dr_N$$

$dr_N$  為最外圈環帶的寬度

以目前的電子束微影製造技術而言，最小環帶寬度可做到 20 奈米左右，亦即空間解析率可達 25 奈米左右<sup>(15)</sup>。但是由於 SPEM 系統的光電子偵測角度受限於 OSA 與樣品之間的距離 ( $\approx 1/4 f < 1$  釐米)，即與焦距  $f$  有關。而焦距  $f = 2r_N \times dr_N / \lambda$  ( $r_N$  為波帶環片半徑， $\lambda$  為入射光波長)。因此當使用越高空間解析率的波帶環片，OSA 與樣品之間的距離也就會越靠近，而導致能譜分析儀偵測不到光電子訊號。故目前世界上 SPEM 的最好空間解析率只能達到 90 奈米<sup>(7)</sup>。如果將來波帶環片的設計規格可以改善，即增大  $r_N$ ，使其不隨  $dr_N$  變小，以致焦距  $f$  不會太小，而防礙光電子的偵測。並且如能再縮小中央擋片的直徑，以提高波帶環片的透光通量之效率 ( $> 40\%$ )，則 SPEM 的空間解析率有可能達到 50 奈米。目前我們在測試階段所使用的波帶環片其繞射極限之空間解析率大約為 150 奈米。

為了得到最好的聚焦光點，必須使波帶環片與

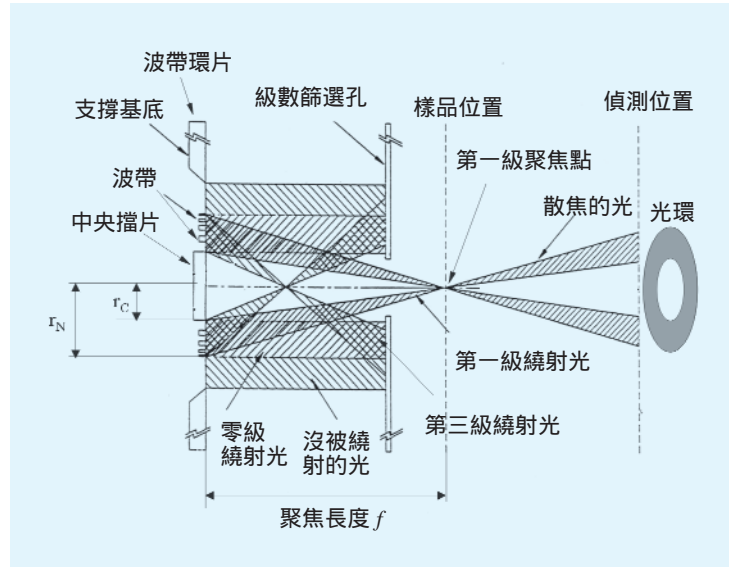


圖 4. 波帶環片聚焦光徑的示意圖。

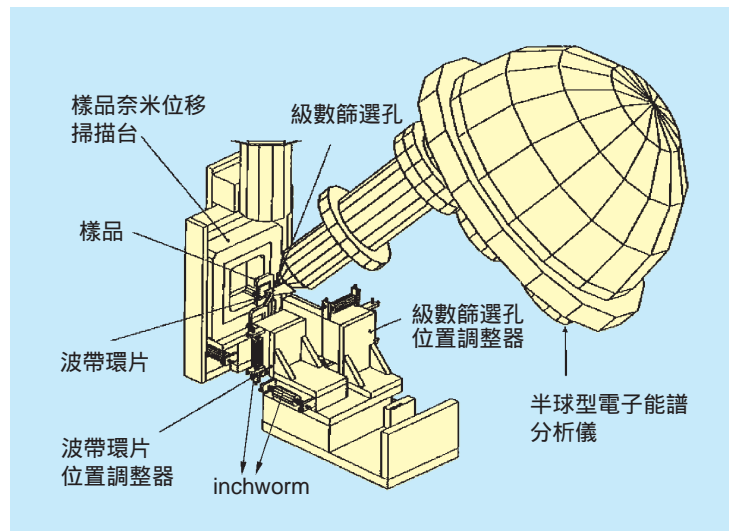


圖 5. U5-SPEM 的主要設備的實驗構造圖。

級數篩選孔的中心點能精確地對齊在 U5 光束的路徑。因此我們在 SPEM 超高真空腔內設計了一套可以個別操作波帶環片與級數篩選孔的 XYZ 三軸位置的奈米位置調整裝置，其主要組件是「inchworm」(Burleigh Instrum. Inc 所製造)，如圖 5。一旦波帶環片與級數篩選孔的中心點定位成功，將如圖 4 所示，在聚焦點後方可以看到像似甜甜圈形狀的光環。所以我們在樣品掃描台後方安裝了一片螢光板來觀測此甜甜圈形狀的光環。圖 6 所

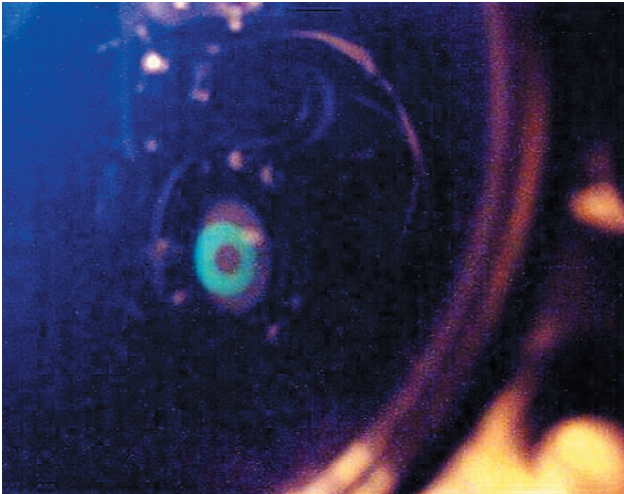


圖 6. 奈米聚焦光學元件定位成功後所看到的光環。

示即為定位成功所觀測到的光環照片。此奈米位置調整裝置亦具有另一項重要功能，即可以連續微調波帶環片的焦距，使得能量介於 200 至 800 eV 的光束都能聚焦成次微米尺寸大小的光點（因為波帶環片的焦距與入射光波長成反比）。其 XYZ 三軸位置的微調皆由電腦程式控制。進而我們可以執行次微米級的定終態能階能譜（constant final state spectrum, CFS），以及定初態能階能譜（constant initial state spectrum, CIS）。例如 CFS 有以 Auger 電子為偵測訊號的 X 光吸收顯微能譜術<sup>(16)</sup> 與共振光電子放射能譜（resonant photoemission）顯微術，而 CIS 則有能量相關的光電子繞射（energy dependent photoelectron diffraction, EDPD）<sup>(17)</sup>。此 ZP/OSA 的奈米位置調整裝置之設計也是全世界最優良的。因為 Elettra 的 SPEM 只能使用光能量大於 450 eV<sup>(7)</sup>，而 ALS 只能使用某些特定光能量<sup>(6)</sup>。

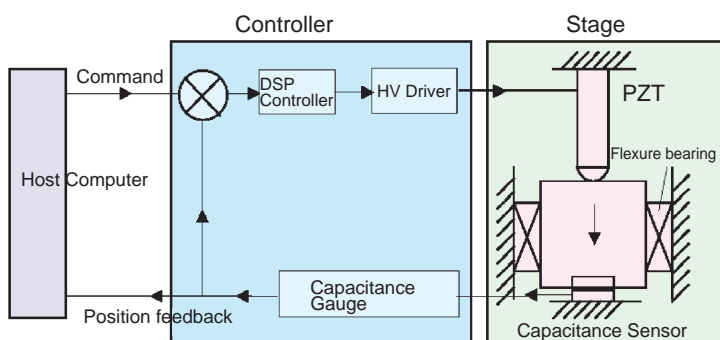


圖 7. 奈米位移掃描台的工作原理之示意圖。

### 3. 樣品掃描機制

樣品的掃描方式包括粗略掃描（coarse scan）與精細掃描（fine scan）。粗略掃描是由步進馬達執行，而精細掃描則是由壓電陶瓷棒組裝的伸縮平台（flexure stage）所執行（Physik Instrumente 製造），即奈米位移掃描台（見圖 7）。粗掃的精確度為 0.5 微米，而細掃的精確度為 15 奈米。由於精細掃描是直接經由數位類比轉換器輸出的直流電壓所控制，而且細掃的回授調整是由壓電陶瓷棒的精密電容感應器所控制，見圖 7，所以電腦只要輸入電壓改變壓電陶瓷棒的長度來移動伸縮平台的掃描位置，然後讀取電容感應器傳回的位移量。如此就可以執行「飛行掃描（flying scan）」的模式，以增加掃描速度，其最大掃描範圍為 80 × 80 微米。

### 4. 光電子能譜分析儀

當單頻化的光束聚焦成次微米尺寸大小的光點，便可進行次微米級 XPS 的「點分析」。而「點」的分析範圍由聚焦的大小決定。由此「點」所激發出來的光電子經由一個半球型的電子能譜分析儀收集，然後測量出光電子能量分佈曲線，藉以標定出組成的元素及其化學態。能譜分析儀便可鎖定特定的元素所產生的光電子訊號，然後藉由電腦的控制進行樣品的平面掃描。如此所得到的二維影像即表示該元素在材料表面的分佈。同樣地，亦可以不同束縛能的化學態（主要是利用到譜線的化學位移）來成像，便可得到該特定元素的不同化學態在材質表面的二維分佈。

本儀器的另一主要特殊功能在於半球型的電子能譜分析儀十六個管道（channel）的多管道偵測系統（multi-channel detection, MCD），一次掃描可同時得到十六個不同動能的光電子影像，亦即可同時獲得該指定元素的不同化學態在材料表面的二維分佈，如圖 2 所示，此技術稱為「化學態平行成像術（parallel imaging for chemical state mapping）」<sup>(18)</sup>，是目前全世界唯一發展成功的一套。下一節將會展示此技術的測試結果。

### 5. 數據擷取及影像掃描的控制系統

除了可量測的光電子能譜外，此儀器亦配有其

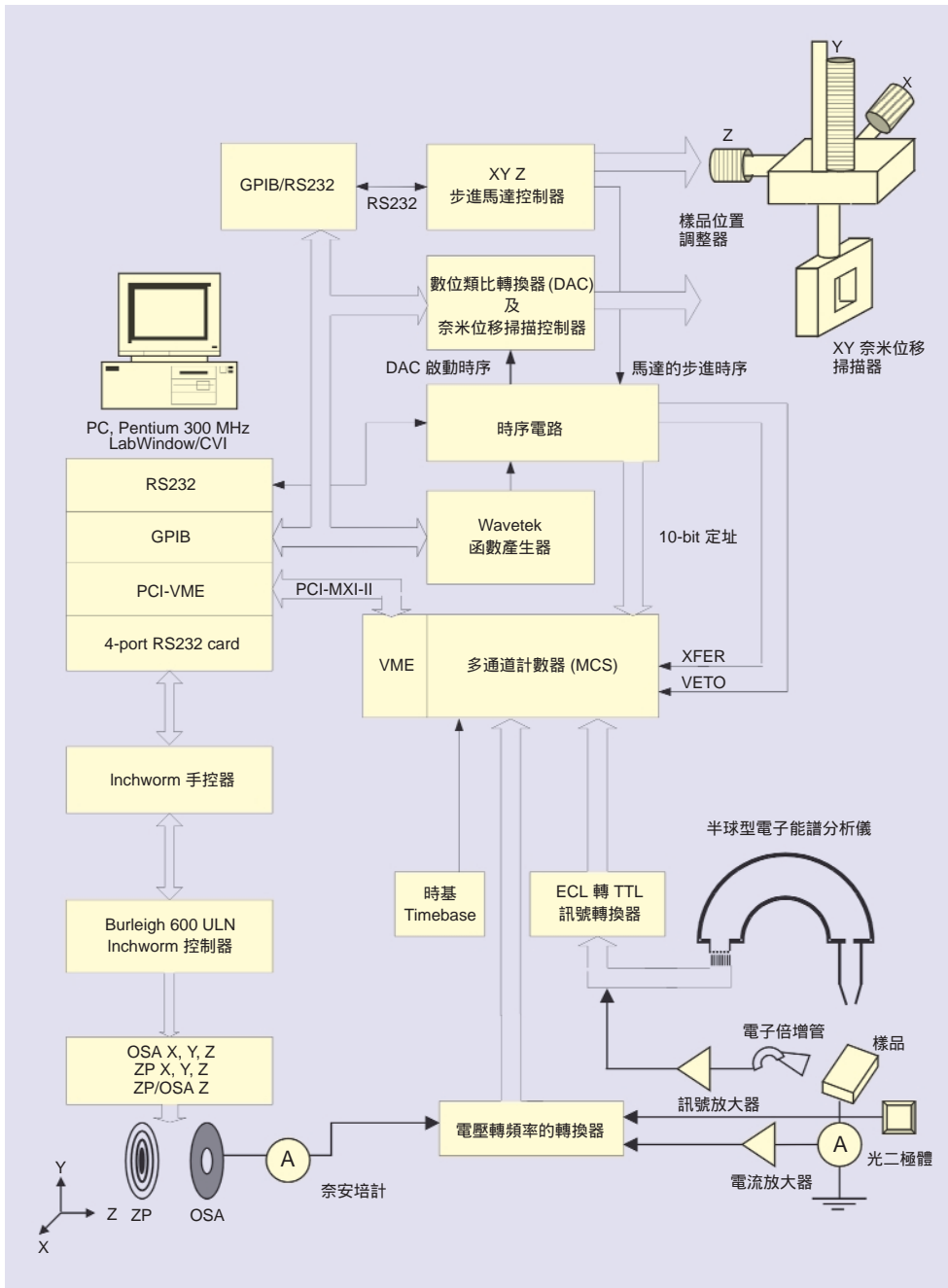


圖 8. U5-SPEM的數據擷取及影像掃描的控制系統之示意圖。

他偵測器測量不同的物理量，如可量測樣品吸引電流 (sample drain current)、全部電子放射量 (total electron yield)、穿透之光子通量 (transmitted photon flux)、X 光螢光 (fluorescence)、OSA 電流 (光通量正規化用) 以及時基 (time base, 訊號正規化用) 等。如此可以藉由各種不同物理量的影像來提供材料表面的不同訊息及資料，以便能更深入地分析材料的特性。例如可以同時觀測奈米材料形態結構的

變化以及薄膜與基底 (substrate) 表面層化學反應的平面分佈，進而瞭解其相對應之關係。

為了取得訊號的同步，本偵測系統之相關的訊號均轉換為 TTL 脈波訊號輸入。然後採用多通道計數器 (multichannel scaler) 來同時記錄所有偵測訊號的脈波數目，圖 8 所示即為 U5-SPEM 的數據擷取及影像掃描的控制系統。利用此多通道的訊號擷取技術，多項不同物理量的訊號可以同時成像。本

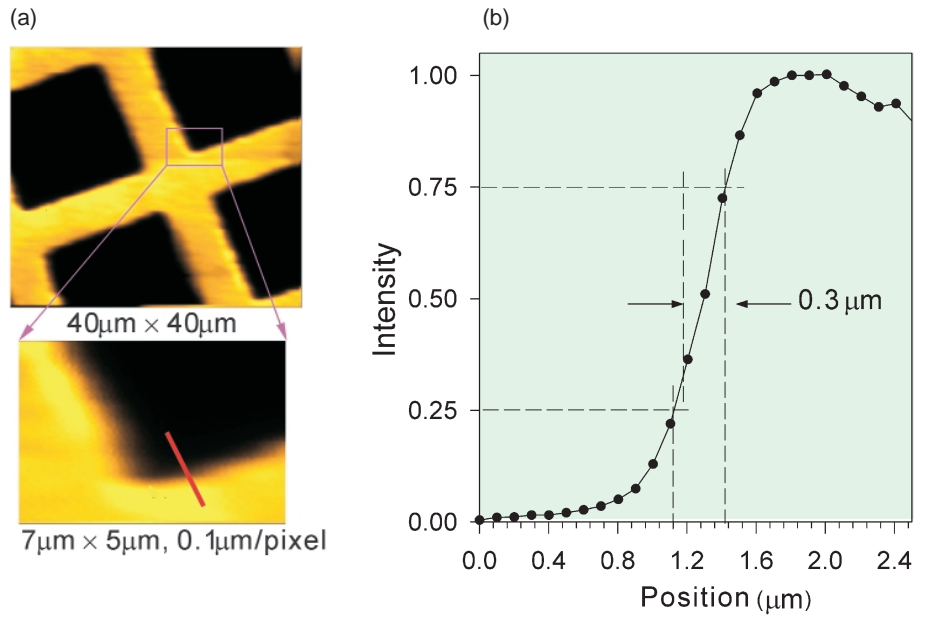


圖 9.  
 (a) 金網的 Au 4f 光電子影像；(b) 光電子影像中所測到金網邊緣的光電子強度分佈。

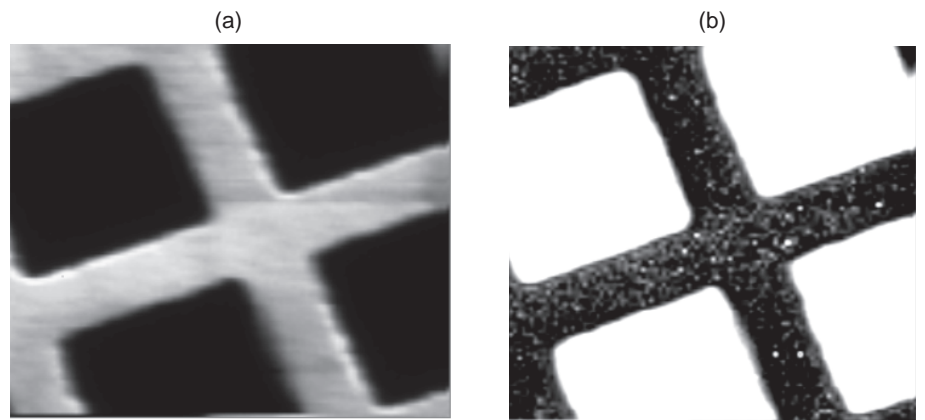


圖 10.  
 金網的 (a) 樣品電流影像及 (b) 光子穿透影像。

儀器之偵測系統最多可同時擷取 32 種不同物理量所形成的影像。

### 三、試 結果

目前 U5-SPEM 真空腔的基本氣壓已達  $2.0 \times 10^{-10}$  Torr。第一個 SPEM 影像是取自於線寬為 5 微米，洞寬為 20 微米的金網，見圖 9(a)。此影像是收集金網的 Au 4f 光電子的二維強度分佈，而所用的光源能量為 428 eV。其像素為  $100 \times 100$  點，像素大小為 0.4 微米，停留時間 (dwell time) 為  $10^{-3}$  秒。影像的擷取時間約為 7 分鐘。而由光電子影像中所測量到金網邊緣的光電子強度分佈，可得到空間鑑別率約為 0.3 微米，見圖 9(b)。圖 10 所示為

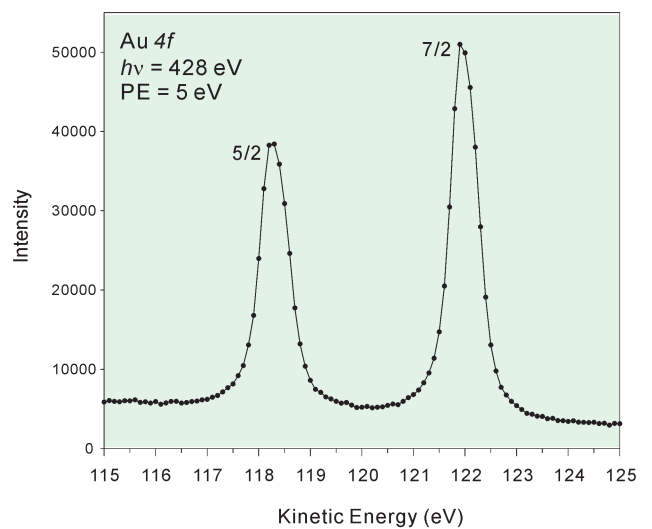


圖 11. Au 4f 光電子的顯微能譜。

與光電子影像同一時間所得到的樣品電流及光子穿透的影像。圖 11 為 Au 4f 光電子顯微能譜。其光電子的強度在過濾能量 (pass energy) 為 5 eV 以及分光儀的出入口狹縫為 100 微米之條件下可達 50 千計數 / 秒 (counts/s)。而量測時間為 2 分鐘。在同樣的條件下來量測金的費米能階 (Fermi level) 的光電子能譜，但是過濾能量為 11.75 eV，見圖 12。其中費米能階的寬度約為 0.3 eV。故除去室溫效應，可推算出儀器的能譜解析度約為 0.25 eV。

為了測試 U5-SPEM 的「化學態平行成像術」的功能，以便可以顯微分析材料的化學組成的二維分佈，我們利用光子能量為 392 eV 來激發金氧半場效電晶體 (MOSFET) 的矽 2p 光電子，並收集其所涵蓋的 11.9 eV 能量視窗範圍內十六個不同動能的光電子強度二維分佈。圖 13 所示為 MOSFET 在不同放大倍率的光學顯微鏡照片及其相對應的矽 2p 光電子二維分佈顯微影像。而圖 14 所示為擷取自 MOSFET 的十六個不同動能的矽 2p 光電子的二維強度分佈。由圖 14 中，我們可以發現第八、第十一以及第十三等三個管道所得到的影像中，某些區域具有較亮的強度 (即淡黃色)。分析這三個管道的動能位置及其相對應的束縛能，便可以知道此三個管道的動能位置分別代表矽的不同化學態的能量

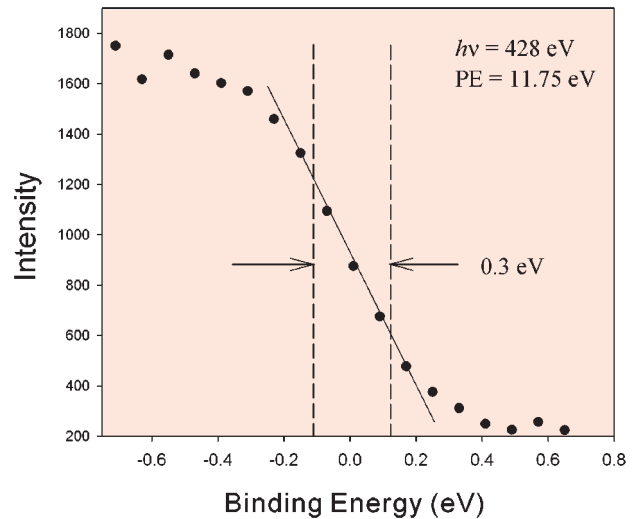


圖 12. 金的費米能階的光電子能譜。

位移，即氧化矽 (silicon oxide) - 281.0 eV、複晶矽 (poly silicon) - 283.8 eV，以及金屬矽化物 (silicide) - 285.7 eV。也就是說，此三個不同動能光電子影像中具有較亮強度的區域是分別來自於氧化矽、複晶矽，以及金屬矽化物的矽 2p 光電子。圖 15 所示為此三個不同化學態的更高放大倍率光電子影像。在此圖中，由上面的三個 30 μm × 30 μm 大小之矽 2p 光電子影像，我們發現在第八管道的氧化

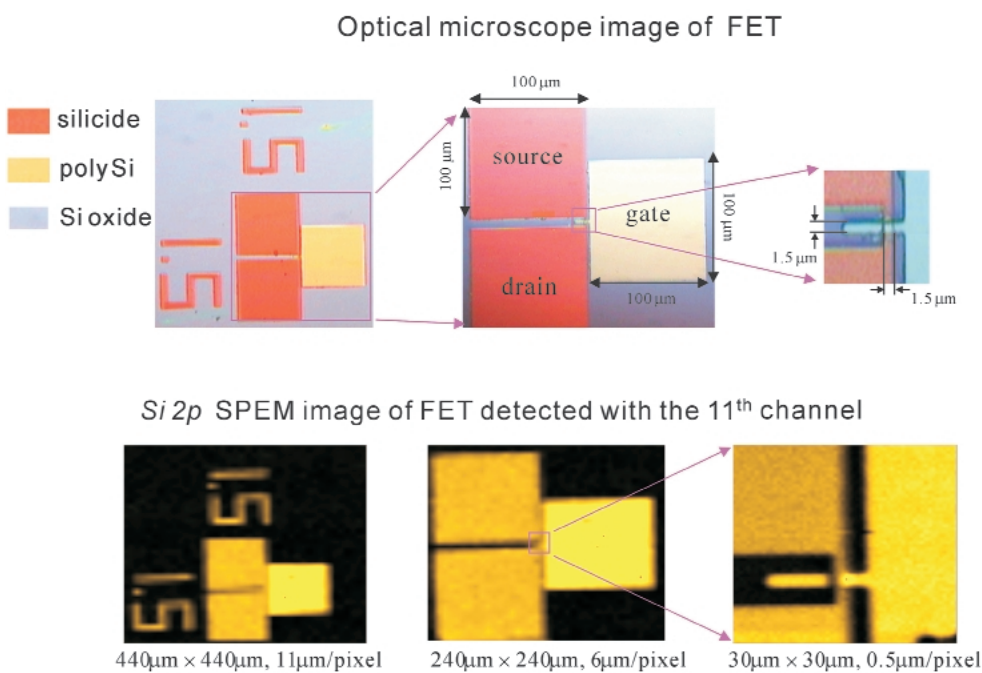


圖 13. 金氧半場效電晶體的不同放大倍率的光學顯微鏡照片及其所對應的矽 2p 光電子影像。

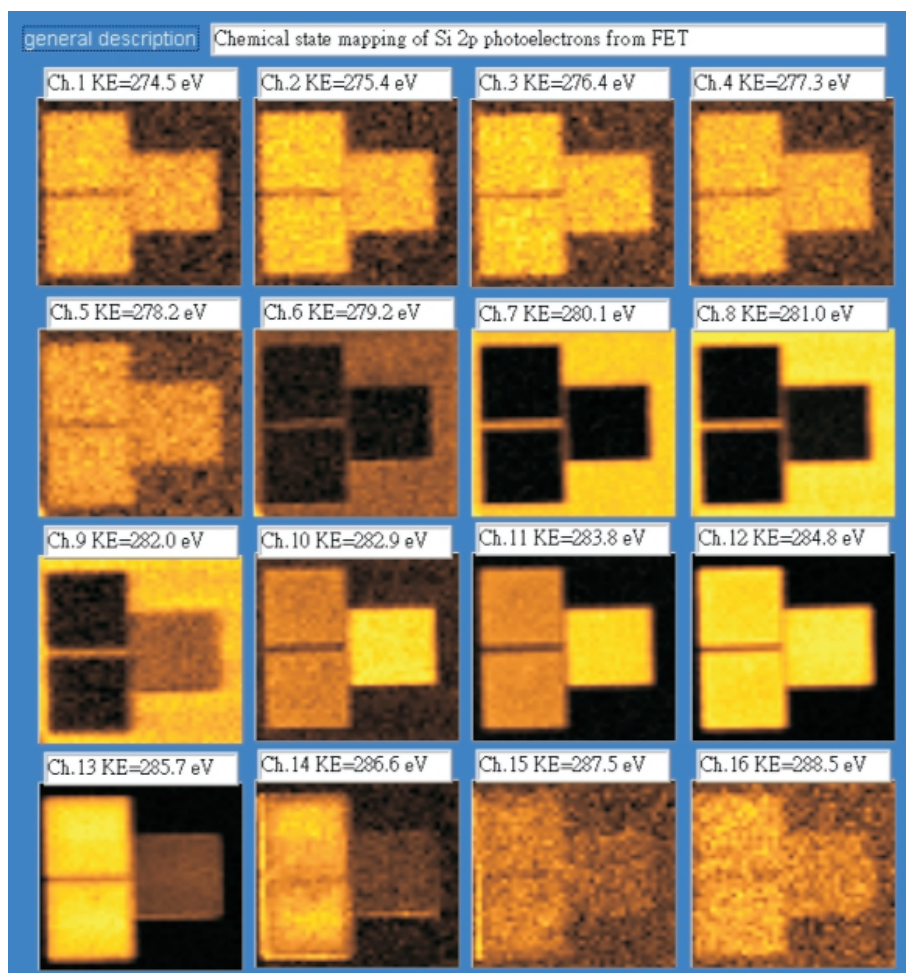


圖 14.  
同一時間自金氧半場效電晶體  
所擷取到的十六張不同動能的  
矽 2p 光電子影像。

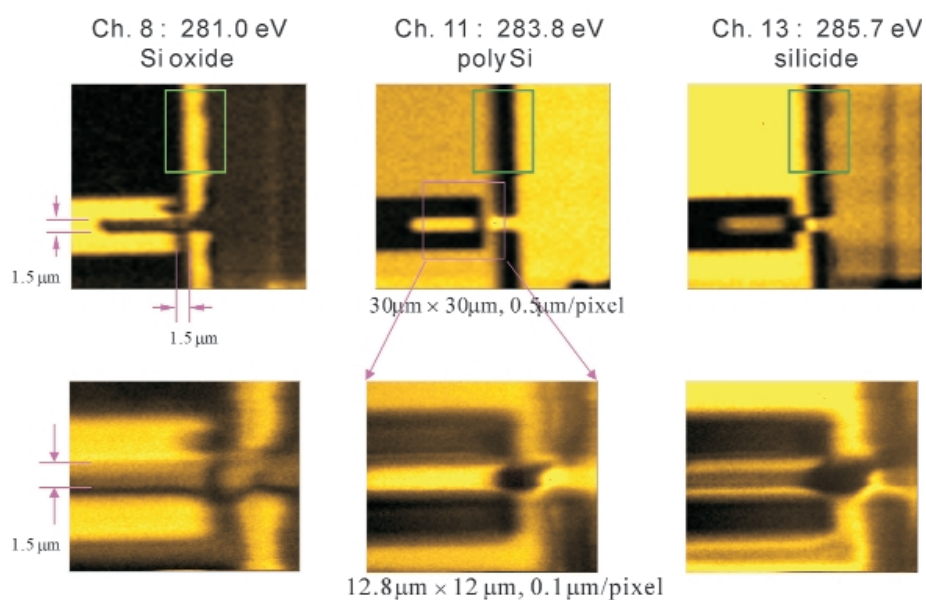


圖 15.  
來自金氧半場效電晶體的三個  
不同化學態的矽 2p 光電子影  
像。

矽化學態影像中被綠色框線標示的區域內氧化矽與複晶矽的界面有交互擴散現象，但是在第十一管道的複晶矽化學態影像中相同區域內並無此現象，此乃因為核心層光電子大部分來自材料表面 (< 50 微米)，所以在第十一管道的複晶矽化學態影像只量測到複晶矽的表層。而第八管道的氧化矽化學態影像是量測到比複晶矽表層低 2 微米的氧化矽基板表層，故可偵測到與複晶矽交界面的化學反應。至於第十三管道的金屬矽化物化學態影像中綠框區域內的界面交互擴散之形貌則是由於二次電子所成像，因此所觀察到之界面交互擴散現象應如圖 16 之說明。圖 17 所示為在不同位置被十六個管道的 MCD 偵測系統所量測到的矽 2p 光電子 MCD 能譜<sup>(18)</sup>。我們可以發現在各異質界面都會有兩個明顯的不同化學態。也就是在各異質界面都會有交互擴散而

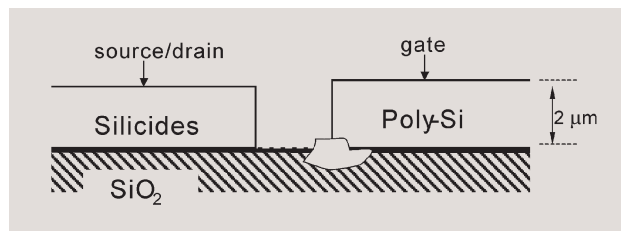


圖 16. 解釋在圖 15 中綠框區域的擴散現象之示意圖。

產生不同的化合物。所以由隨著不同位置而產生不同化學態位移之結果，可證明 U5-SPEM 的高化學顯微分析能力。預計未來會將 MCD 偵測系統中的 16 個管道增加到 114 個管道，以改善核心層光電子譜線分佈的準確度<sup>(19)</sup>。故利用 U5-SPEM 可以同時解析微電子元件中某特定元素的不同化學態

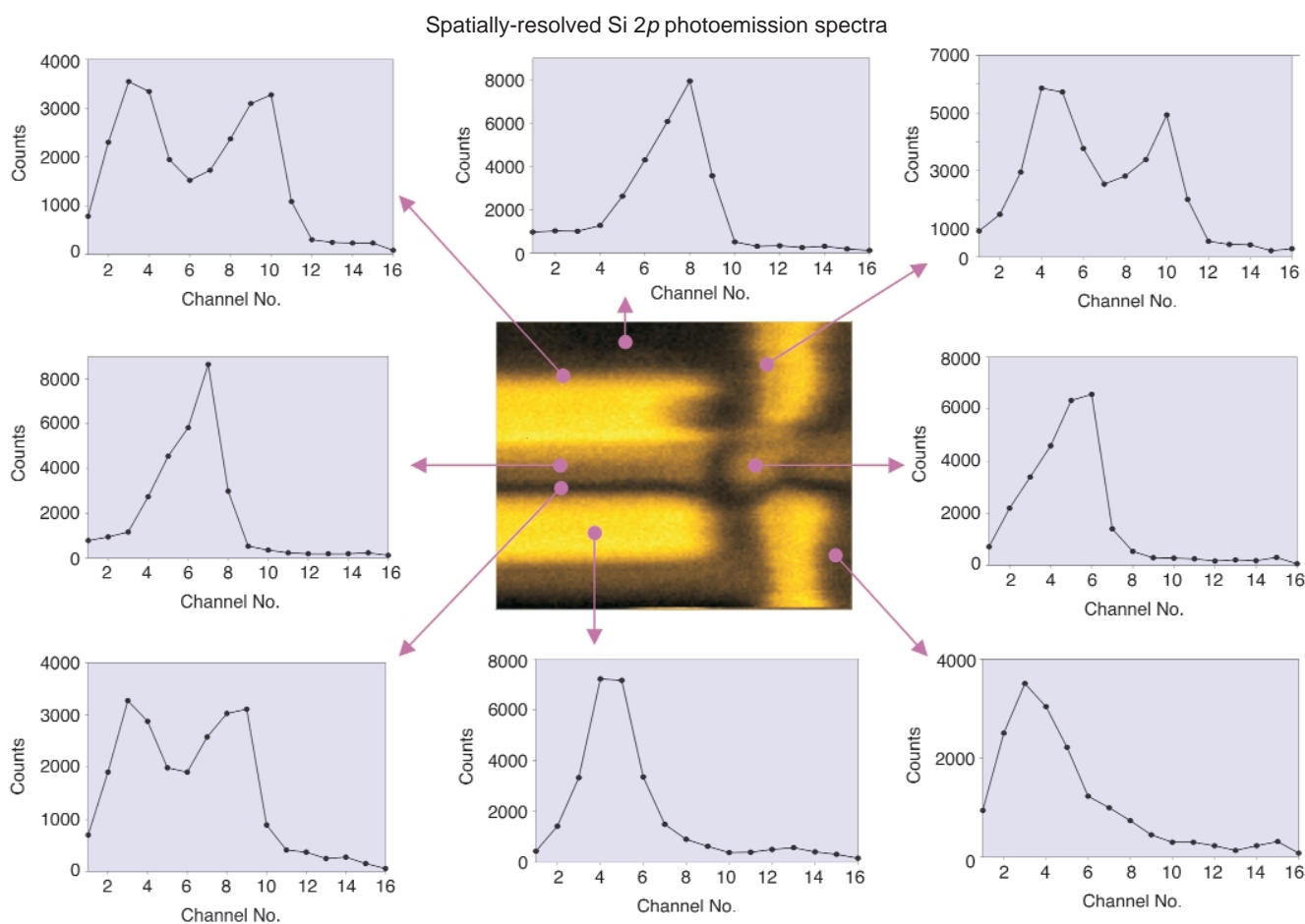


圖 17. 在 MOSFET 上不同位置所量測到的矽 2p 光電子 MCD 能譜。

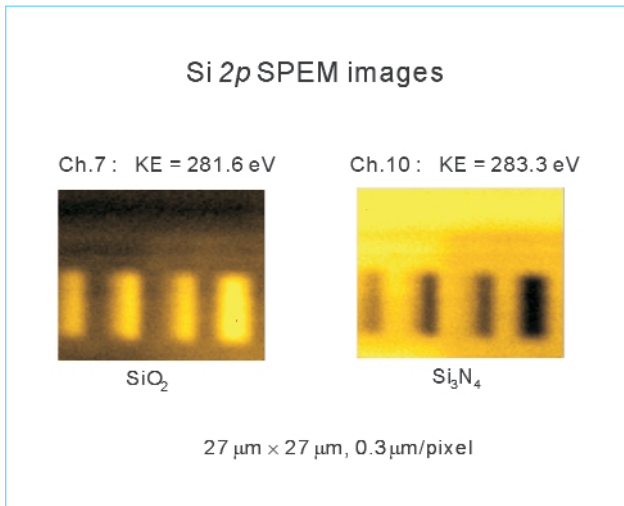


圖 18. 不同探針電壓 (由左至右為 7 到 10 V) 所製造的 SiO<sub>x</sub> 層在 SiO<sub>2</sub> 及 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 兩個化學態所量到的矽 2p 光電子影像。

的二度空間分佈以及在所掃描區域內不同位置的顯微光電子 MCD 能譜，進而能研究分析其異質材料界面擴散問題以及腐蝕缺陷的成因。

#### 四、科學研究

最近我們利用 U5-SPEM 去分析由掃描探針蝕刻術 (scanning probe lithography, SPL) 在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜 (25 Å) 上所製造出 SiO<sub>x</sub> (x ≤ 2) 層的氧化機制<sup>(20)</sup>。因為 SPL 可以容易地製作出奈米級的氧化圖案，所以探討掃描探針之參數與表面的氧化機制，將有助於提升 SPL 的可靠性及氧化層的品質，以便將來可以應用於半導體奈米微影技術。圖 18 是利用「化學態平行成像術」同時成像矽 2p 光電子在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及 SiO<sub>2</sub> 兩個不同化學態能階的二維強度分佈。圖中四條 10 μm × 5 μm 之長方形結構是分別利用不同探針電壓 (7 到 10 V) 在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜上所製造的 SiO<sub>x</sub> 層。由 SiO<sub>2</sub> 化學態影像中 (即在第七管道) 可以發現矽 2p 光電子的強度會隨著不同探針電壓而變化，也就是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜的 SiO<sub>x</sub> 長條構造的氧化程度是會隨探針電壓而變。而以 10 伏特所製造的氧化層具有最高的矽 2p 光電子強度，其相對應的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 化學態影像中四條 SiO<sub>x</sub> 長形構造也顯示

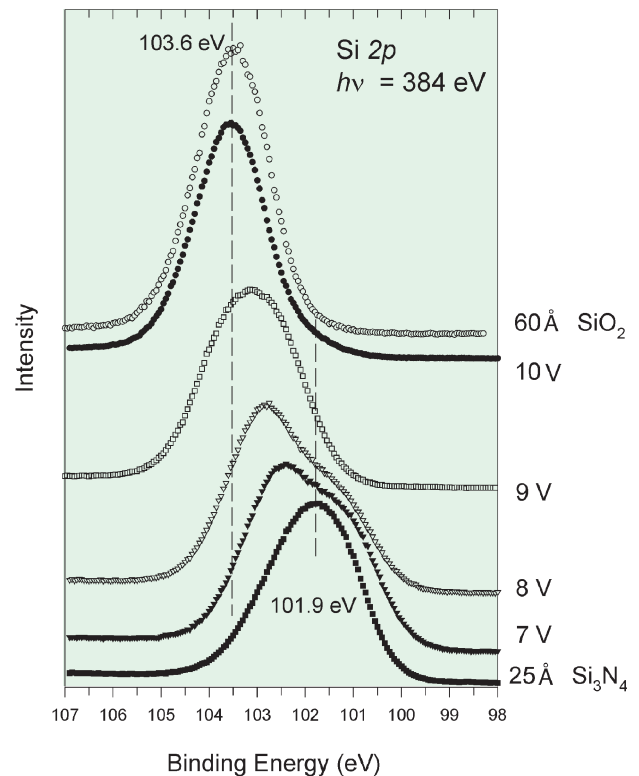


圖 19. 在各個不同探針電壓製造的 SiO<sub>x</sub> 長形構造上及 25 Å 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> CVD 薄膜上所量測的矽 2p μ-XPS。

出亮暗不同的強度變化。其中以在 10 伏特的氧化層所量到的矽 2p 光電子強度為最弱，即無 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 化學態或很微量。

圖 19 所示為分別在四條 SiO<sub>x</sub> 長形構造上及 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜上所量測的 Si 2p μ-XPS (光點 < 0.3 微米)，其光能量及分析儀之過濾能量分別為 384 eV 與 2.95 eV。從圖 19 中各個明顯的不同化學位移之 Si 2p μ-XPS 就可以證明不同探針電壓會影響在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜所產生的氧化機制。比較 10 伏特氧化層的 μ-XPS 與 60 Å SiO<sub>2</sub> CVD 薄膜的 μ-XPS，兩者的 Si 2p 核心層的束縛能與其譜線形狀皆完全相似，而且在 637 eV 光能量所得到的價電帶光電子放射能譜以及 O 1s μ-XPS 皆具有相似之譜線形狀 (見圖 20 及圖 21)，所以可知 10 伏特的探針電壓是可以產生高純度的 SiO<sub>2</sub> 氧化層。此結果亦可由在 10 伏特氧化層偵測不到 N 1s 光電子訊號之事實來加以證實。同樣地，這兩試片在 637 eV 光能量所量到

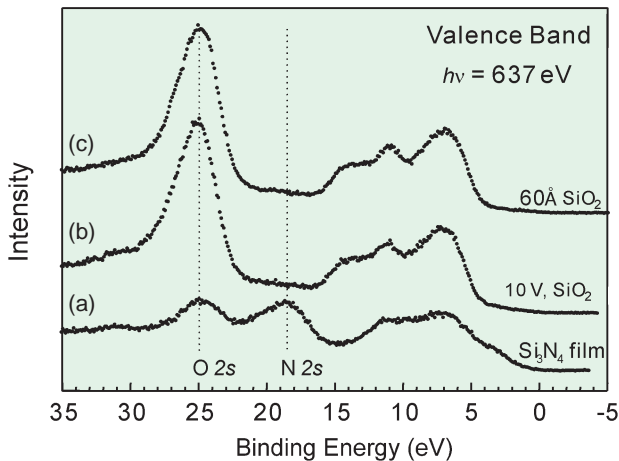


圖 20. 在 (a) 25 Å 厚的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  CVD 薄膜, (b) 10 V 電壓製造的  $\text{SiO}_2$  氧化層, 及 (c) 60 Å 厚的  $\text{SiO}_2$  CVD 薄膜所量測的價電帶光電子能譜。

的  $\text{Si } 2p$   $\mu$ -XPS 也具有相似的譜形, 見圖 22 所示。在此光能量所激發之  $\text{Si } 2p$  光電子具有較深的脫離深度 (escape depth)  $\lambda_e$ , 約 14 Å。而  $\text{SiO}_2$  氧化層的厚度  $d$  可由所測量到的  $\text{Si } 2p$  光電子強度依據下列關係式來估算<sup>(21)</sup>：

$$\frac{I_{\text{Si}2p}(d)}{I_{\text{Si}2p}(60\text{\AA})} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_e}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{60}{\lambda_e}\right)}$$

故由  $\text{Si } 2p$   $\mu$ -XPS 可推算出 10 伏特  $\text{SiO}_2$  氧化層的厚度  $d$  約為 40 Å。另外, 由價電帶光電子放射顯微能譜可推知  $\text{SiO}_2$  氧化層與  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜的能帶偏差 (band offset), 進而可探討在界面之間電子的傳輸現象。至於詳細的定性及定量之數據分析將需要進一步地做精確的譜線形狀解析 (line shape deconvolution)<sup>(21)</sup>。而其他探針電壓所產生的氧化層並不是完全為  $\text{SiO}_2$ , 並且氧化機制非常複雜<sup>(22)</sup>, 故其完整的分析需另文討論。

目前 U5-SPEM 亦有多項尖端研究計畫正在進行中, 如  $\text{SiCN}$  量子點 (quantum dots) 與奈米碳管在  $\text{Co/Si}$  薄膜的成長機制及其化學反應、 $\text{GaN}$  量子線 (quantum wires) 的形態與其價電帶電子結構之關係, 以及超分子化學的自組裝單原子層 (self-

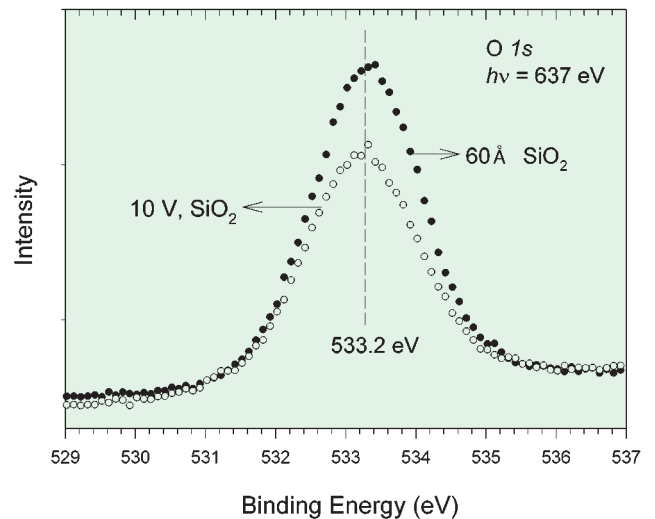


圖 21. 在 60 Å 厚的  $\text{SiO}_2$  CVD 薄膜及 10 V 電壓製造的  $\text{SiO}_2$  氧化層上所量測的  $\text{O } 1s$   $\mu$ -XPS。

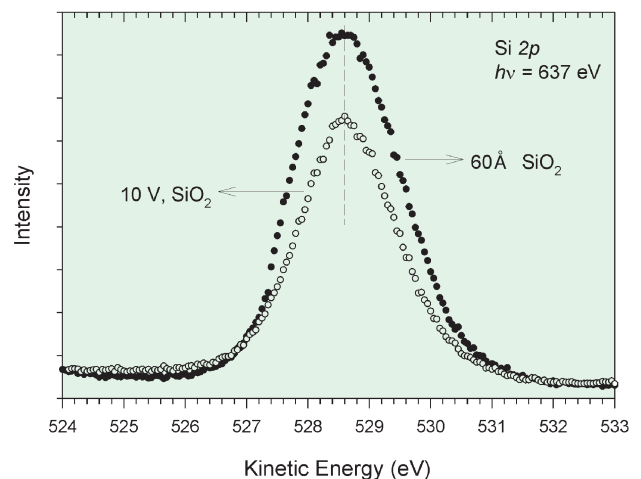


圖 22. 在 60 Å 厚的  $\text{SiO}_2$  CVD 薄膜及 10 V 電壓製造的  $\text{SiO}_2$  氧化層上所量測的矽  $2p$   $\mu$ -XPS。

assembled monolayer, SAM) 的化學鍵結軌域二維分佈。

## 五、結語與展望

U5-SPEM 為目前世界上第三台具備可連續聚焦光子能量為 200 eV 以上, 且空間解析度可達次微米 (約 0.3 微米) 之掃描式光電子能譜顯微儀。由於結合同步輻射光源的波長連續可調性, 使得許多

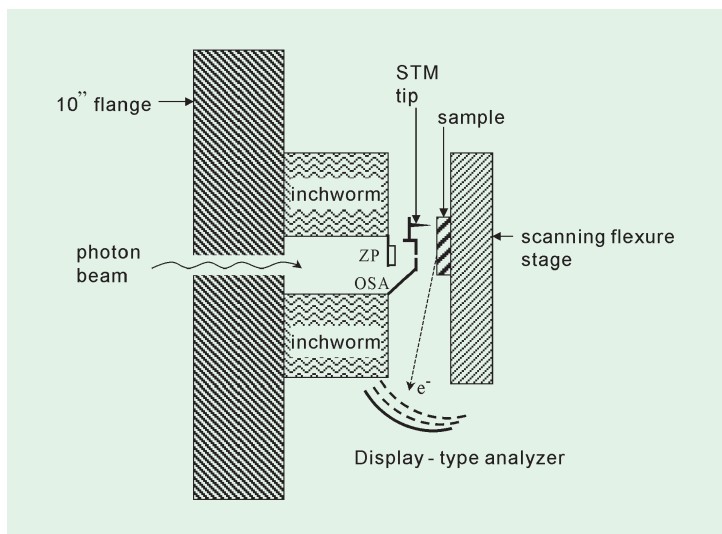


圖 23. 未來具有 STM 功能的 U5-SPEM 系統之實驗裝置示意圖。

無法利用傳統顯微方法進行研究之實驗，可以得到有利的分析工具。光電子能譜顯微鏡除了比電子顯微儀對物質的探測有較低的破壞性，在化學能譜以及電子結構分析上可以得到更多的訊息，因此能解決電子顯微鏡在材質化學成份及電子能態分析上無法解決的問題<sup>(23)</sup>。臺灣半導體產業已進入次微米的技術領域，所以製程技術的開發及更新將有賴於精密的表面顯微分析工具。同步輻射研究中心所研發的掃描式光電子能譜顯微儀可提供其有利的分析工具。我們會繼續改良此能譜顯微儀的空間鑑別率，如改善避震的效果以及掃描台的精確度與穩定度，以便將來可以達到 50 奈米的空間鑑別率，而進行更尖端的實驗研究。另外，亦將此掃描式光電子能譜顯微儀改良，使其具有掃描穿隧顯微儀的功能，即在 OSA 上加裝針尖，其概念如圖 23。利用 OSA 的奈米位置調整裝置的 inchworm，將探針逼近樣品，再進行樣品掃描。如此便可現場利用 SPEM 及 STM 觀察樣品上同一區域的化學與電子影像。而且也可以現場利用 OSA 上的針尖在樣品表面製造一些奈米尺寸的結構，再馬上利用 SPEM 來成像。如果能再加裝二維圖型顯示分析儀 (display type analyzer)，將可同時量測光電子全像術 (photoelectron holography) 以成像不同奈米結構的各

元素原子鍵結的三度空間構造<sup>(24)</sup>。屆時將可提升國內的奈米材料研發與分析，並且有助於臺灣微電子工業的發展。

## 誌謝

筆者要特別感謝柯正浩博士的原始設計理念以及在技術上的討論。本計畫承蒙國家科學委員會、中央研究院及同步輻射研究中心之補助及支持。另外還要感謝國立清華大學物理系果尚志教授所提供的 SPL 的 SiO<sub>x</sub> 樣品。

## 參考文獻

1. 牟中原, 陳家俊, 科學發展月刊, **28** (4), 281 (2000).
2. 皮敦文, 科學發展月刊, **28** (2), 114 (2000).
3. G. Le Lay, J. Derrien, and N. Boccarda, ed., *Semiconductor Interface: Formation and Properties*, Springer Proceeding in Physics 22, Springer-Verlag (1987).
4. H. Ade, J. Kirz, S. Hulbert, E. Johnson, E. Anderson, and D. Kern, *Nucl. Instrum. Methods*, **A291**, 126 (1990).
5. 陳建德, 同步輻射研究中心簡訊, **40**, 1 (1998).
6. J. Denlinger, E. Rotenberg, T. Warwick, G. Visser, J. Nordgren, J.-H. Guo, P. Skytt, S. D. Kevan, K. S. McCutcheon, D. Shuh, J. Bucher, N. Edelstein, J. G. Tobin, and B. P. Tonner, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1342 (1995).
7. L. Cassalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia, A. Abrami, C. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F.-Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, C. Gariazzo, P. Nataletti, and G. R. Morrison, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4870 (1995).
8. R. Fink, M.R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlogl, H.-J. Freund, A. M. Bradshaw, G. Lilienkamp, Th. Schmidt, E. Bauer, and G. Benner, *J. El. Spectr. Rel. Phen.*, **84**, 231 (1997).
9. H.-J. Shin, Y. Chung, and Bongsoo Kim, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **103**, 985 (1999).
10. T. Kiyokura, F. Maeda, Y. Watanabe, E. Shigemasa, A. Yagishita, M. Oshima, Y. Iketaki, and Y. Horikawa, *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 1111 (1998).
11. C.-H. Ko, Ruth Klauser, D.-H. Wei, H.-H. Chan, and T. J. Chuang, *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 299 (1998).
12. I.-H. Hong, T.-H. Lee, G.-C. Yin, D.-H. Wei, J.-M. Juang, T.-E. Dann, R. Klauser, T. J. Chuang, C. T. Chen, and K.-L. Tsang, *Nucl. Instrum. Methods A*, accepted (2000).
13. 洪一弘, 曾平忠, 曾金榮, 同步輻射研究中心簡訊, **43**, 17 (1999).

14. I.-H. Hong, P.-C. Tseng, S.-C. Chung, and K.-L. Tsang, *SRRC Annual Report*, 33 (1999).
15. (a) A. G. Michette, *Optical Systems for Soft X-rays* (1986).  
(b) D. Attwood, *Soft x-ray and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*, 337 (2000).
16. T. Warwick, H. Ade, S. Cerasari, J. Denlinger, K. Franck, A. Garcia, S. Hayakawa, E. Rotenberg, H.-J. Shin, W. F. Steele, and P. Tonner, *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 1090 (1998).
17. S. T. Kim, P. Soukiassian, L. Barbier, S. Kapoor, and Z. Hurych, *Phys. Rev.*, **B44**, 5622 (1991).
18. C.-H. Ko, J. Kirz, H. Ade, S. Hulbert, E. Johnson, E. Anderson, K. Maier, B. Winn, *Proc. SPIE*, **2516**, 150 (1995).
19. F. Maeda, Y. Watanabe, and M. Oshima, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4233 (1997).
20. F. S.-S. Chien, J.-W. Chang, S.-W. Lin, Y.-C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo, T.-S. Chao, and W.-F. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 360 (2000).
21. T.-W. Pi, I.-H. Hong, C.-P. Cheng, and G.K. Wertheim, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **107**, 163 (1999).
22. R. Klauser, I.-H. Hong, S.-C. Wang, H.-J. Su, T. T. Chen, S. Gwo, T. J. Chuang, and V. A. Gritsenk, in preparation.
23. 洪一弘, *光訊*, **89**, 40 (2001).
24. I. H. Hong, D. K. Liao, Y. C. Chou, C. M. Wei, and S. Y. Tong, *Phys. Rev.*, **B 54**, 4762 (1996).