

輕元素吸收低能量X光不可不察

精準奈米區域成分分析優化製程

鮑忠興

隨著半導體技術的不斷演進，奈米區域成分分析在新製程開發中的重要性日益突顯。透過透射電子顯微鏡/能量分散光譜(TEM/EDS)技術，研究人員能夠深入鑑定奈米區域的成分資訊。然而，在進行TEM/EDS成分分析時，特別是涉及碳、氮、氧等輕元素時，低能量X光被吸收的效應仍然相當明顯，而且被吸收的量會隨著試片厚度的變化而改變。

非常恰巧的是，這些輕元素的化合物都是製造半導體元件常用的材料。因此，用TEM/EDS做半導體元件成分定量分析時，如果有碳、氮、氧等任何元素牽涉在內時，不準度將會提升，必須藉由某些特殊的校正技術，才能重新拉回準確度。

EDS成分分析

EDS成分分析儀可架設於TEM和SEM兩種電子顯微鏡上，本文探討的成分分析技術專注在TEM/EDS中。做EDS成分分析的人都知道在SEM/EDS系統中，輕元素的X光吸收效應非常顯著，所以定量成分分析時，必須使用ZAF法

修正。Z指原子序數(Atomic Number)，A指吸收(Absorption)，F指螢光性(Fluorescence)。

也就是說在SEM/EDS中，吸收效應非常顯著。相對於SEM使用塊材當樣品，TEM使用薄片(Thin Foil)型試片。因此很多人認為在TEM/EDS分析中，吸收效應可忽略。在很多材料系統，例如金屬材料，即可忽略吸收效應。

但是從數以百計的TEM/EDS分析案例中，可以發現特別是碳、氮、氧等這些常見於半導體元件中的輕元素，所產生的低能量X光被吸收的效應不但相當顯著，而且被吸收的量還會隨著試片厚度改變。導致運用TEM/EDS做半導體元件成分定量分析時，如果牽涉到碳、氮、氧等輕元素在內時，材料組成分析結果將失準，這對於半導體新製程開發，是相當不利的。

圖1顯示二組含氮化物和氧化物的TEM/EDS能譜。圖1(a)分析區域包含氮化鈦(TiN)和二氧化矽(SiO₂)二相(如右上角TEM影像的橘色圓圈標示)，是半導體元件的基本結構的部分。圖1(b)分析區域為氮化鎵(GaN)層(如右上角TEM

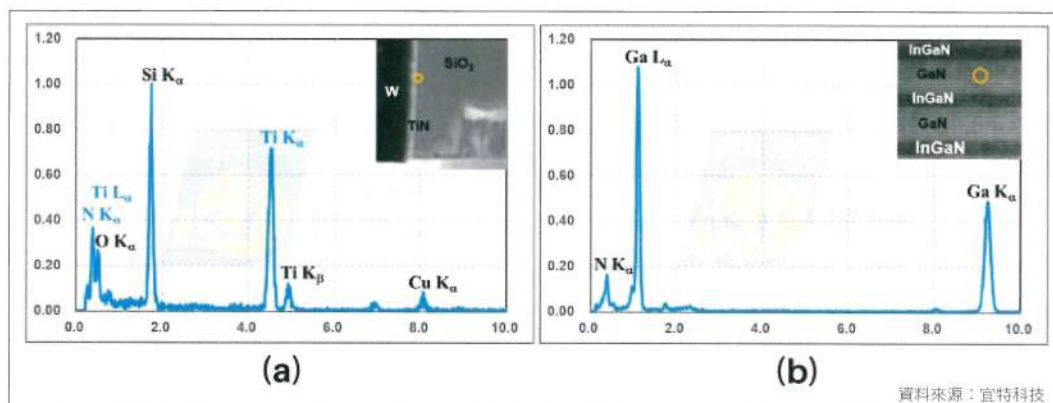


圖1 含有N、O輕元素化合物的TEM/EDS能譜。(a) $\text{SiO}_2 + \text{TiN}$; (b) GaN

影像的橘色圓圈標示)。 SiO_2 、TiN、和GaN都是定組成化合物(Stoichiometric Compounds)，二氧化矽中原子數比二個氧原子對一個矽原子，二個氮化物都是一個氮原子對一個金屬原子。

理論上，訊號強度和組成元素的濃度成正比，所以氧能峰應該是矽能峰的兩倍高，氮能峰應該和鈦或鎵的能峰一樣高。但是在實際的EDS能譜中，氮和氧的能峰都低很多，如圖1中二個能譜所示。造成這種結果的機構主要有二，是本文接下來要討論的主題。

EDS偵測器靈敏度曲線

首先，EDS偵測器本身特性，對各能量的X光的偵測靈敏度並不相同。從0~30 KeV的EDS偵測器靈敏度曲線如圖2(a)所示^[1]，在3.0~19.0KeV之間偵測靈敏度為1。低於3.0KeV的低能量區，EDS偵測器的偵測靈敏度，隨能量降低迅速下降至零。

圖2(b)是低能量區域的放大圖^[1]，在高於19.0KeV的高能量區域，EDS偵測器的

偵測靈敏度也會隨能量增加而緩緩下降。偵測靈敏度降低的機構在低能量區和高能量區不同，當X光的能量過高時，會直接穿透偵測晶體而沒有產生電子—電洞對，導致偵測靈敏度下降；偵測靈敏度在低能量區下降的機構則是源自偵測器元件結構的衰減。

在偵測晶體前緣有三層結構會衰減低能量的X光，X光能量愈低，被衰減的量愈多，最後被完全阻絕進入偵測晶體。此三層結構分別為真空隔絕窗、金電極、失效層(Dead Layer)，標示在圖2(c)的偵測器簡易結構剖面示意圖內。

這三層結構中，最主要的衰減層是真空隔絕窗。最早期的真空隔絕窗材料使用厚度7~12微米的金屬鈹(Be)，此種EDS偵測器很耐用，但是無法偵測氧(含)以下的元素，改良成高分子超薄窗後，EDS可以偵測到碳，用無窗式的EDS偵測器則可偵測到硼(B)。雖然2010年後，EDS偵測器的效能和性能有大幅度的提升，也逐漸用矽漂移偵測器(Silicon Drift Detector, SDD)取代鋰漂移偵測器(Lithium-drifted

Silicon Detector, Si(Li)D)，再搭配無窗模式，對氧的靈敏度提高2.5倍以上^[3]。但是在低能量區偵測靈敏度迅速下滑的趨勢，仍然維持不變。

EDS能譜最後呈現的元素能峰高度，是所有進入EDS偵測器的X光，和EDS偵測器的靈敏度曲線卷積(Convolution)的結果。圖3簡易說明卷積運算的概念，圖3(a)中藍色虛線的能峰代表理想狀態下氧化鋁(Al_2O_3)，被電子束激發後產生的X光的強度，氧能峰的高度是鋁能峰的高度的1.5倍，橘色曲線是EDS靈敏度曲線。二者卷積後形成圖3(b)中的實際EDS能譜，氧能峰高度不到鋁能峰高度的一半。

因此定量分析推算二者的真正濃度時，必須先用元素的能峰強度(Peak Intensity)或能峰積分強度(Integrated Intensity)，除以該元素的靈敏係數。由於氧的靈敏係數遠小於1，所以些微的氧訊號強度變化，就會導致數據顯著的波動，增大運算結果的不準度。

X光吸收

第二個使氧和氮的能峰高度偏低的機構是吸收效應。在試片內產生的X光，必須先能夠逸出試片，才有機會進入EDS偵測器。X光在試片內行進時，X光的能量愈小，路徑愈長，逸出試片的機率就愈低。消失在試片內的X光稱之為被試片吸收，如圖4(a)所示，圖中箭頭的寬度代表訊號的強度，藍色箭頭代表高能量(>1KeV)的X光，橘色代表低能量(<0.6KeV)的X光。高能量X光能全部逸出

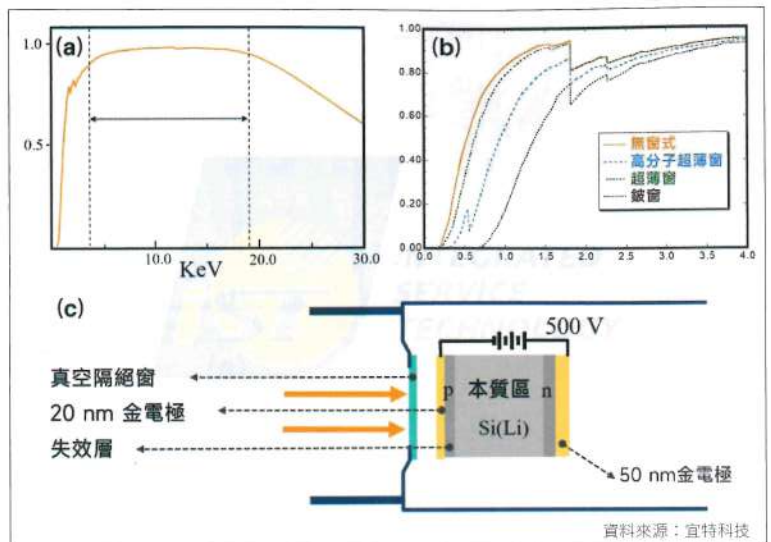


圖2 EDS偵測器。(a)靈敏度曲線圖；(b)靈敏度曲線圖低能量區域放大圖；(c)偵測器簡易結構剖面示意圖(ref. [1] & [2])

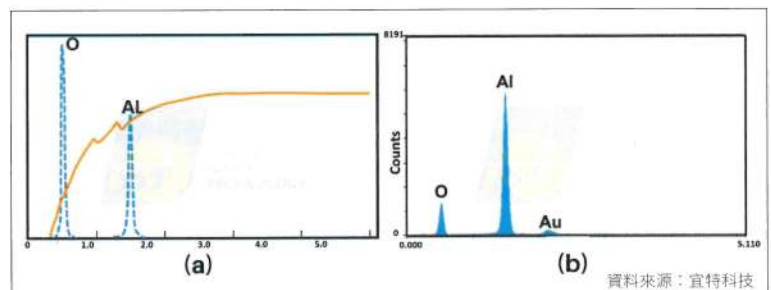


圖3 氧化鋁的EDS能譜示意圖(a)和實際EDS能譜圖(b)

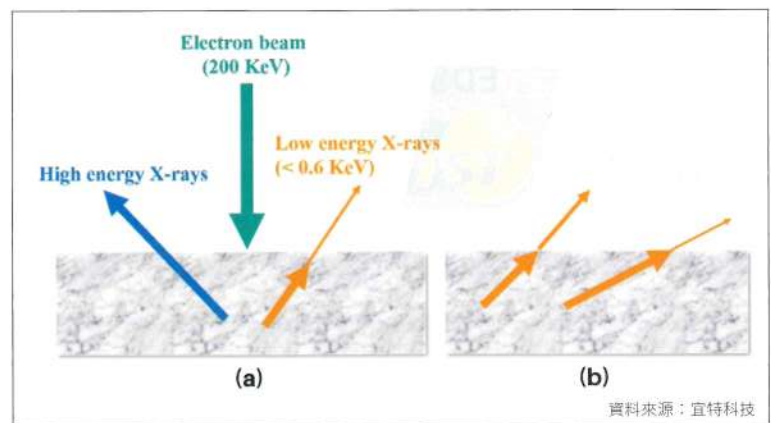


圖4 X光逸出試片示意圖，藍色箭頭代表高能量X光，橘色箭頭代表低能量X光。(a)高能量X光和低能量X光的逸出率；(b)低能量X光不同路徑的逸出率

試片，而低能量X光只有一部分能夠逸出試片。

從長期累積的TEM/EDS分析經驗發現，對於TEM試片而言，當X光的能量

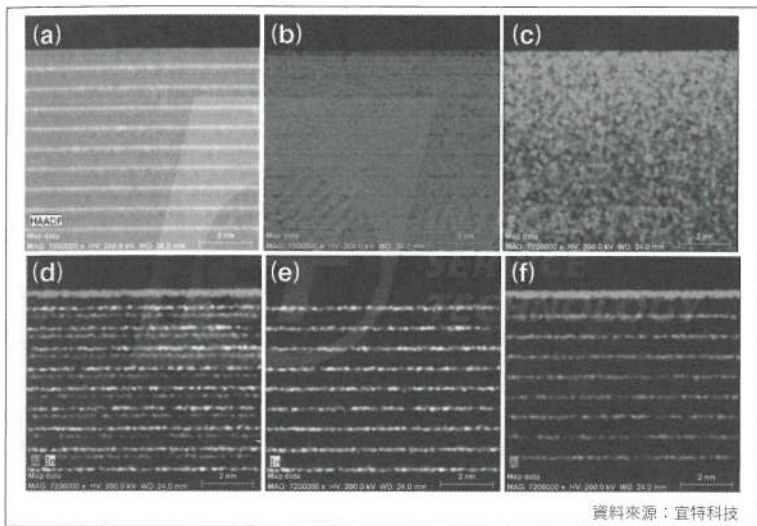
低於0.6KeV時，被吸收的效應就逐漸明顯，而且試片厚度愈大，吸收的效應就愈明顯。另外，從試片的原子釋出的X光的行進路徑是任意的，當X光的行進路徑和試片表面的夾角愈小時，它要離開試片的路徑就愈長，如圖4(b)所示，被吸收的機率就愈高。所以高角度型的EDS偵測器對輕元素有較佳的靈敏度。

相對於手工研磨拋光的TEM試片呈楔形，FIB製備的TEM試片一向被認為是等厚度。但是由於屏障效應，沒有特別傾轉角度修飾的話，FIB製備的TEM試片的厚度通常還是會逐漸往下增加。此厚度的增加幅度對TEM明場影像沒有影響，對HRTEM影像的影響也不顯著，但是對低能量X光的吸收卻有明顯的效果。

圖5是一組InGaN/AlGaIn/GaN多重量子阱的STEM/EDS分析結果，其中鎘、鋁、三者的元素映像圖的亮度全圖一致。代表在此分析區域內，這些元素被偵測到的X光強度一致，但是氮元素映像圖的亮度卻是逐漸往下降低，顯示EDS偵測器偵測到的氮含量逐漸往下變少。

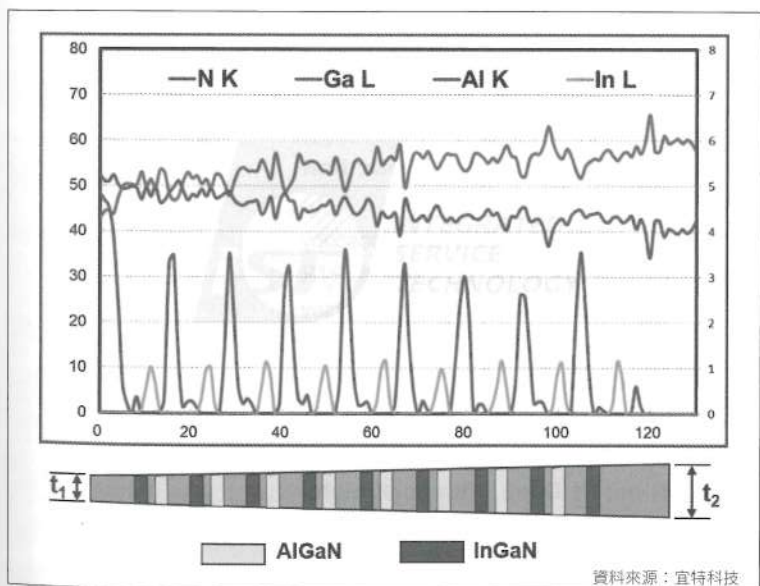
從能譜影像萃取出EDS直線濃度變化圖(圖6)，更清楚顯示此變化情形。樣品供應者確定在MOCVD製程中沒有改變氮和鎘的比例^[4]，所以圖6中氮的濃度逐漸變小的原因應該源自吸收效應。當TEM試片厚度逐漸變厚，只有0.392KeV的氮K軌域X光無法逸出試片的量愈來愈高，導致原子百分比下降。

為進一步確認圖6中氮濃度逐漸變小的原因，是來自TEM試片厚度逐漸變厚，



資料來源：宜特科技

圖5 InGaN/AlGaIn/GaN多重量子阱的STEM/EDS分析結果。(a)STEM HAADF影像；(b)Ga元素映像圖；(c)N元素映像圖；(d)Al + In元素映像圖；(e)In元素映像圖；(f)Al元素映像圖



資料來源：宜特科技

圖6 InGaN/AlGaIn/GaN多重量子阱直線成分分布圖(上)和TEM試片厚度示意圖(下)

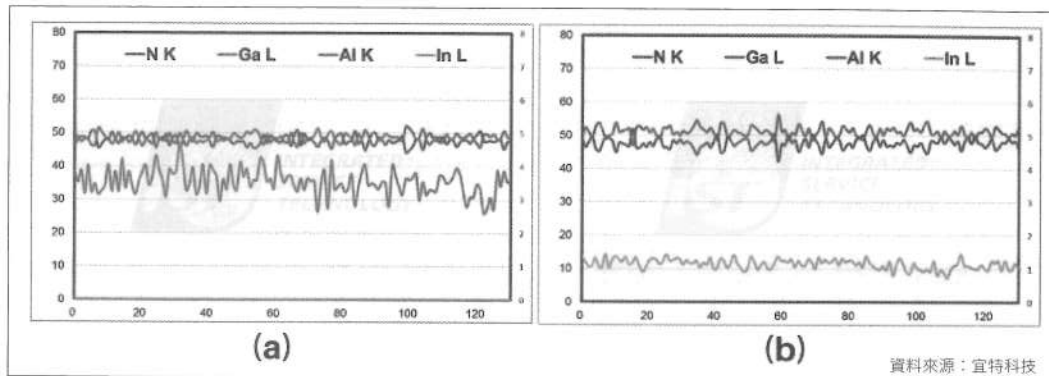


圖7 沿等厚度路徑的InGaN/AlGaIn/GaN多重量子阱直線成分分布圖

資料來源：宜特科技

以致吸收效應逐漸變大所致。沿水平方向(等厚度方向)拉取130nm(同垂直方向的距離)的EDS直線濃度變化圖，得到如圖7所示的結果。兩個位置的氮和鎵的比例雖然略有不同，但同一水平位置的比例都保持固定。由此確認TEM試片的厚度變化，確實會影響低能量X光的吸收情況。

TEM/EDS分析可鑑定奈米區域的成分資訊，是目前奈米半導體元件的主要成分分析技術，提供半導體新製程開發重要的材料組成訊息。TEM/EDS分析形式有兩大類型，定性分析和定量分析。前者檢測出分析區域有那些組成元素，以及大致相對含量的多寡，是目前EDS分析最常進行的工作。後者則進一步分析這些組成元素的比例到一定的準確度，從被分析物質的組成確認化合物種類，或合金組成。當訊號強度足夠時，例如最高能峰強度大於2,000時，TEM/EDS定量分析的準確度可達到2%。但是，當被分析的材料含有碳、氮、氧等輕元素時，由於EDS偵測器靈敏度和吸收效應

這兩個因素，組成準確度很容易劣化到50~10%。

如果被分析的區域附近，有可以參考的定組成材料或薄膜層。透過將這些參考材料的組成元素比例當成標準，執行系統性的校正，可以將準確度最佳化至5%或2%以內。

(本文作者為宜特科技材料分析專家)

參考資料

- [1] David B. Williams and C. Barry Carter, in *Transmission Electron Microscopy, Microscopy, part IV*, Plenum Press, New York (2007). ISBN: 0-471-122440-0
- [2] R. E. Lee, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, pp. 329-406, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1993). ISBN: 0-13-8137590-5
- [3] FEI DM (2012)
- [4] T. U. Wang, W. C. Lai, S. Y. Sie, S. P. Chang, C. H. Kuo, J. K. Sheu, J. S. Bow, "AlGaIn-based Deep Ultraviolet Light-emitting Diodes with Thermally Oxidized Al_xGa_{2-x}O₃ Sidewall," *J. ACS Omega*, (2022).