

XPS 超薄薄膜分析

Ultra-Thin Film Analysis by Angled Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy

潘扶民

Fu-Ming Pan

隨著半導體科技進入奈米的範疇，下一代半導體製程技術已進入 < 3 nm 的二氧化矽薄膜製程或採用新一代的 MOS 閘級介電材料。精確測量這些超薄薄膜的厚度及分析薄膜之間界面的化態組成對半導體量測分析技術成了嚴苛的挑戰。本文介紹 X 光光電子儀在超薄薄膜界面分析與厚度測量的原理及應用方法，包括了 XPS 的基本表面分析原理、角度解析光電子分析技術，及薄膜厚度的分析。

The rapid scale-down of IC technology has made most contemporary analytical techniques difficult for the IC industry to meet the requirements of high spatial resolution and sensitivity at atomic levels. One of the critical metrology tasks is to measure the thickness of the ultra-thin silicon oxide dielectric layer of MOSFET devices and to characterize the interface property between novel high- k dielectric materials and the silicon substrate. In the article, the principle of thin film thickness measurement by angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) is described in detail. The relation between the film thickness and the XPS analysis angle is derived based on the inelastic mean free path of electrons traveling in solids. A few examples of interface characterization for nitrided silicon oxides and hafnium oxides are given to demonstrate the analytical potential of ARXPS for the sub-100 nm IC technology.

一、前言

半導體積體電路工業產品迅速地邁入 130 nm 以下的製程技術，對新材料與新製程的開發有著迫切的需求，依照國際半導體技術藍圖 (ITRS) 「The International Technology Roadmap for Semiconductors 2001」的建議⁽¹⁾，在西元 2002 年線幅為 130 nm

(DRAM half-pitch)，而在 2005 年線幅縮減為 100 nm，此 ITRS 技術藍圖內所述及之最遠時程為西元 2014 年，屆時線幅更將小至 35 nm。基本上，微電子元件結構是許多的薄膜結構堆疊而成，一般積體電路製程包括了許多不同方法生長的薄膜，依著經過精密設計的次序、位置逐層成膜，薄膜厚度由金氧半元件 (MOSFET) 的閘極氧化層的二、三十

埃、金屬連線的數百奈米，至最外層的鈍化保護膜的數微米厚，以 130 nm 的線幅技術來說，其閘極介電質層的氧化矽等效厚度 (equivalent oxide thickness) 約為 2 - 3 nm，接觸接面的 *p-n* 界面深度則為 50 - 100 nm，汲極延伸區的界面深度更在 26 - 52 nm 之間，至於積體電路內的導線層數則為 3 - 4 層 (動態記憶體, DRAM) 或是高達 7 - 8 層以上 (邏輯產品)。由於積體電路內部薄膜結構的尺寸越趨微細淺薄，薄膜界面物理化學特性及薄膜厚度影響元件電特性越加顯著，確切控制薄膜厚度與界面特性成了發展奈米級積體電路技術極為重要的課題。以 MOS 的閘極氧化層厚度量測為例，傳統上，閘極氧化層厚度的量測多以橢圓測厚儀為之，但是當氧化層小於 2 nm，界面過渡層所佔整體的閘極介電層厚度比例將會增加，若是界面化學組成發生變異，橢圓測厚儀量測膜厚的誤差會因有效介電係數的改變而提高。利用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析閘極介電層厚度固然是很精準的方法，但是 TEM 分析是一種破壞式的分析方法，而且技術上較為費時困難。此外，就材料特性方面來考量，當二氧化矽層厚度小於 2 nm 時，漏電流會顯著增加，使得二氧化矽無法繼續被有效地作為閘極介電層材料，故研製更高介電常數的新介電材料作為閘極介電層已是目前半導體技術上的熱門研究課題。在研發取代二氧化矽之新介電材料的做法上，短程方法是進行既有二氧化矽的成分改質，以改善漏電流的狀況，如應用氮化氧化矽薄膜，長期的解

決方案則為尋求具有高於 SiO₂ 介電常數 ($k_{\text{SiO}_2} = 3.9$) 的新材料。目前已知具有此特性且適合於 100 nm 製程的材料有 ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃ 等薄膜材料。至於適合下一代 50 nm 製程的可能新材料則有 LaAlO₃、BaZrO₃、(Ba,Sr)TiO₃ (BST)、SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)、La₂O₃、Y₂O₃ 等化合物。由於新材料與矽晶基材間之界面的相容性必然與傳統之二氧化矽不同，瞭解並調製高介電材料與矽晶界面的物化特性是成功整合新介電材料於積體電路技術的必要條件，因此除了厚度量測外，分析高介電材料與矽晶界面化學組成變化亦是極為重要的工作。X 光光電子儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是一種檢測縱深小於 10 nm 的表面分析儀器，它除了可被用來分析表面與界面的化學組成外，亦可估量超薄薄膜的厚度，因此 XPS 是一種極適合用來進行高介電薄膜開發與厚度監測的分析工具。本文將就 XPS 在超薄薄膜厚度量測與界面分析的原理與應用作簡單的介紹，以供從事相關研究或製程工作者的參考。

二、X 光光電子儀原理⁽²⁻⁴⁾

當 X 光束照射物質時，物質原子的內層電子會被激發游離，接近物體表面的游離電子可逃逸進入真空中，此即為一般人所熟知的光電效應，其產生原理示意圖請參考圖 1。當原子受到電磁波照射，如果電磁波能量大於內層 *Z* 軌域電子束縛

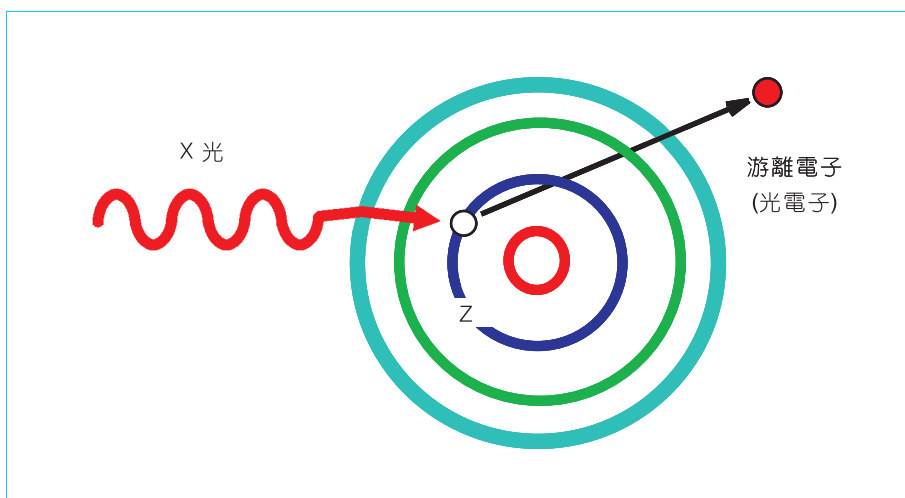


圖 1. 光電子發生原理示意圖。

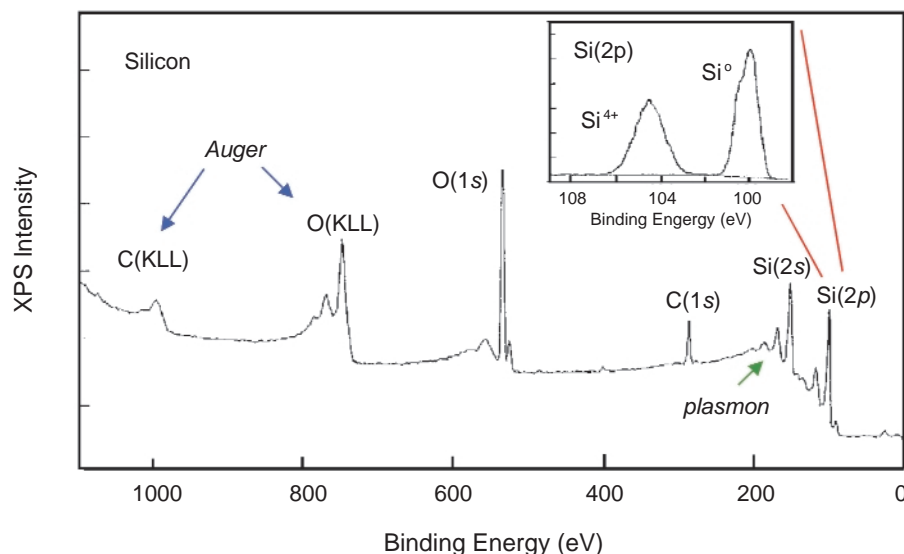


圖 2. 矽晶的 XPS 能譜圖，插圖為 Si(2p) 電子能譜視窗。

能， E_z ，則 Z 電子可被游離成為自由電子，此即是光電子 (photoelectron)。當利用 X 光做為激發光源以擷取光電子能譜，此分析系統即稱之為 X 光光電子儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)；基於能量守衡的原理，光電子動能， E_k ，可用下式表示：

$$E_k = h\nu - E_z \quad (1)$$

h 及 ν 分別為 Planck 常數及 X 光頻率，將 E_k 與 E_z 互調，則 $E_z = h\nu - E_k$ 。若是光電子發射自固態表面，則必須將電子脫離固體表面位能束縛的功函數 (work function)， ω ，考慮進去，於是

$$E_z = h\nu - E_k - \omega \quad (2)$$

由於各元素有不同的特定電子束縛能， E_z 會因元素種類的變化而不同，所以檢測分析光電子的動能可以鑑定試品的元素種類。圖 2 為矽的 XPS 能譜圖，其中橫座標以電子束縛能表示，除了矽元素外，同時出現於圖 2 之元素成分還有氧與碳，其來源分別為自生氧化矽薄層與表面污染。由於化合物中的原子因價電子參與造鍵而有電子交互傳輸的現象，進而導致原子電荷改變，內層電子會感受到電荷改變所造成的靜電場變化，電子能階因此發生改變。當原子被氧化，原子上的正電荷會增加光電子

脫離原子的能障，導致光電子動能的減少，換言之，量測到的光電子束縛能會較原子態的電子束縛能為高，這種原子氧化態變化的現象可由 XPS 能譜輕易觀察得到，由於可以分析材料表面的化學態 (或氧化態)，XPS 又泛稱為化學分析電子儀 (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)。在圖 2 的插圖中，Si(2p) 電子訊號一在 99.6 eV 左右，一在 103.8 eV 左右，前者是純矽的訊號，後者則由二氧化矽產生。圖 3 則為矽晶 (100) 表面經高溫輕微氧化之 Si(2p_{3/2}) 的 XPS 能譜⁽⁵⁾，此一能譜是以同步輻射光源測得，矽元素之 Si(2p_{3/2}) 與 Si(2p_{1/2}) 電子之束縛能差約為 0.6 eV，Si(2p_{1/2}) 電子訊號已經由數據處理方法自此能譜中移除，~99.2 eV 處是元素矽訊號，而 103.4 eV 處為 SiO₂ 的訊號，中間區域則是矽原子 +1、+2 與 +3 價之氧化態，這分析結果顯示 MOS 閘極氧化層與矽晶基質界面處有一過渡層，自元素矽與 SiO_x 的 Si(2p) 電子訊號強度比可大略估算此過渡層約有 0.5 nm 左右的厚度。

圖 4 為 XPS 的儀器原理示意圖，XPS 分析的檢測目標物是光電子動能，激發源為 X 光光束，當 X 光光束照射在試品表面上，光電子會自試片表面游離發散出來，利用電子能量分析器分析光電子的動能，並在能量分析器出口閘縫後方以電子檢測器來計測通過的電子數量，從而研判試片表面的元素種類與濃度，整個光電子的激發、分析及檢測過程都必須在超高真空系統中進行，以避免外來污

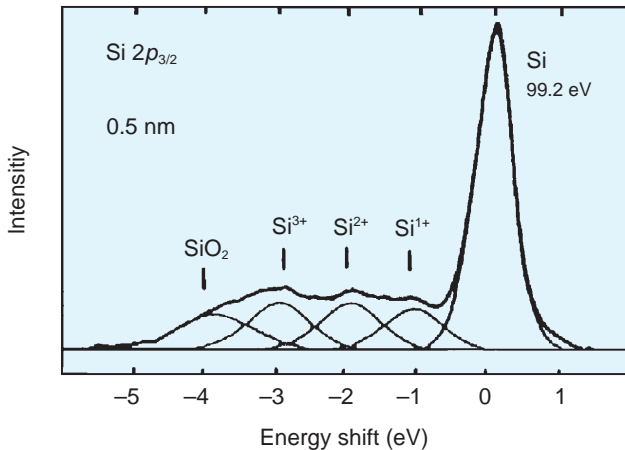


圖 3. 矽晶 (100) 表面經高溫輕微氧化之 Si(2P_{3/2}) XPS 能譜。(資料來源：G. Hollinger *et al*, Appl. Phys. Lett. (1984))

染物的干擾。一般 XPS 系統所用的 X 光光源為 Mg 或 Al 的 K_α 光束，它們的能量分別為 1253.6 及 1486.6 eV，因此一般 XPS 所能測得的電子束縛能皆不大於此二能量，欲測得更大的電子束縛能，必須使用 K_α 光子能量更高的 X 光光束。由於檢測的光電子動能範圍一般在 50 - 2000 eV 上下，此一能量範圍的電子在試片內的運動距離很短，只有發生在表面區域的光電子才有機會散射出試片，因此 XPS 光電子儀是一種對試片表面特性很靈敏的分析工具，其原因將於下節中說明。X 光探束不若電子束容易聚焦，一般 XPS 分析的試片面積約在 5

- 10 mm，利用傳統石英晶體單色分光器過濾之 X 光束則可分析小於 200 μm 的區域，不過即使如此，XPS 的微區分析能力仍然遠不及利用電子束作激發源的歐傑電子顯微鏡。目前有商業化的 XPS 系統利用改良之電子光學透鏡分析系統，可將分析面積縮小至 5 μm 以下，如此便適合較小結構體的分析。XPS 對於半導體技術的發展有相當大的貢獻，例如閘極氧化層表面與界面的研究、乾蝕刻矽晶表面殘留物分析、PVD 與 CVD 薄膜化學分析、氧化層厚度分析。

三、非彈性自由行程

當電子在固態材料運動時，該電子會與固體內原子發生碰撞，引發各種的交互作用，如造成原子內電子的能態遷移或激發固體晶格的電漿子 (plasmon) 振盪，這運動電子會因此而逐漸損失動能，這種非彈性碰撞所造成的電子能量損失機率與運動電子的動能大小有密切的關係。我們可以利用運動電子發生連續兩次非彈性碰撞期間所行經之距離長短做為電子能損機率大小的指標，這距離愈小，能損機率就愈大。不過固態材料內為數以億計的電子群中，這種非彈性碰撞的距離並非是唯一的固定值，於是我們定義出一物理量，即非彈性自由行程 (inelastic mean free path, IMFP)，其定義為：當一群具有特定動能之電子，在行經一距離，

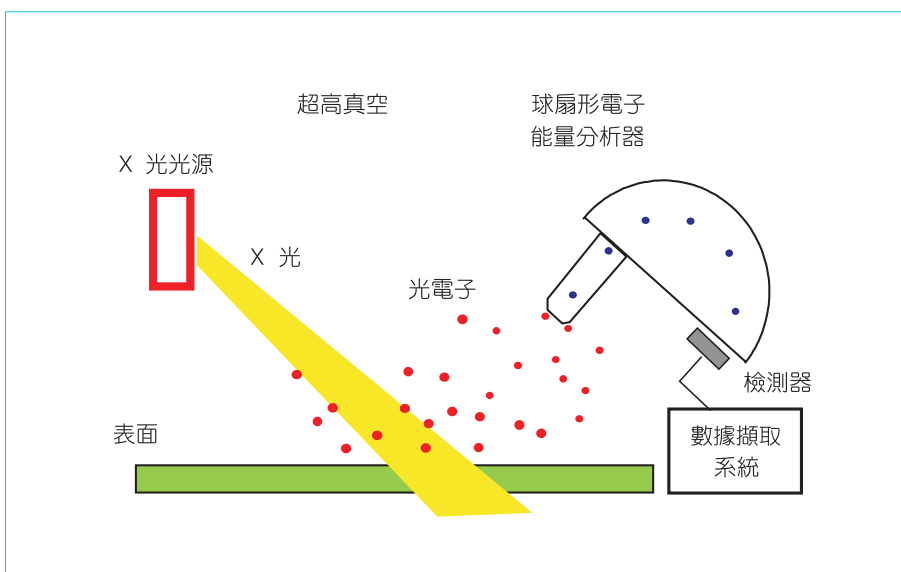


圖 4. 儀器原理示意圖。

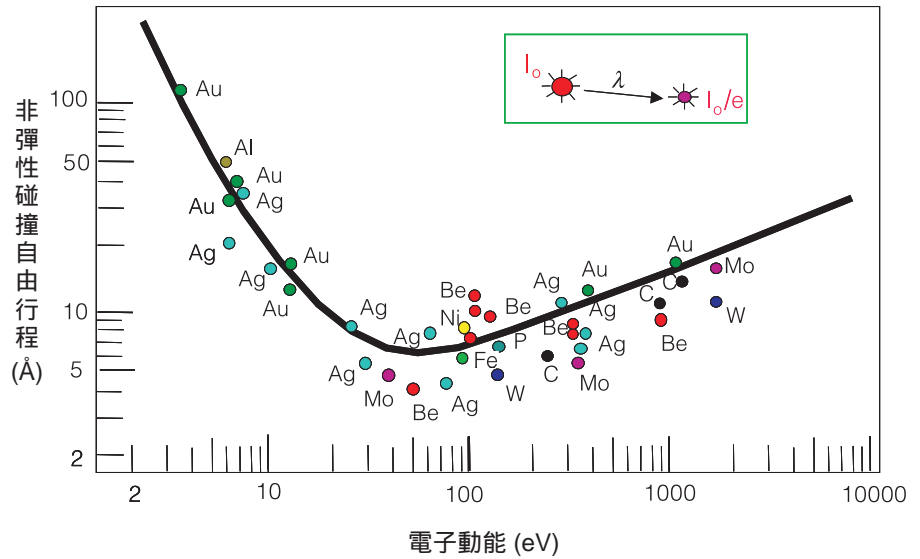


圖 5. 電子在多種金屬材料中之非彈性自由行程與電子動能的關係圖，插圖為非彈性自由行程定義示意圖。

d ，後，仍然保持原始動能之電子數目衰減為原來數量之自然指數的倒數， $1/e$ ，時， d 即稱之為非彈性自由行程，如圖 5 插圖所示，其符號以 λ 表示；此定義可以用下式表示：

$$I = I_0 e^{-d/\lambda} \quad (3)$$

其中 I 是在運動 d 距離後，未損失任何動能的電子訊號亮度（換言之，即電子數量）， I_0 則為初始的電子訊號亮度，當 $d = \lambda$ 時， $I = I_0/e$ 。此一公式與敘述物質吸收光子現象的畢爾定律（Beer's law）相似，因為兩者的物理意義相類似，光子被物質吸收的現象與材料內的各種電子態受光激發變動有關，這與運動電子在固體材料內激發各種態而造成動能損失是相似的道理。

雖然電子非彈性自由行程大小與材質屬性有關（如金屬、無機物或高分子聚合物），不過主要還是決定於運動電子本身的動能大小，而材質種類對非彈性自由行程大小的影響主要來自原子密度的高低。大體而言，電子在高能區域與低能區域有較大的非彈性自由行程，當電子動能在 50 - 60 eV 左右時，非彈性自由行程最小，以金屬材料為例，此時的電子 λ 值約為 5 Å，當電子能量小於 40 eV 以下， λ 值迅速增加，另一方面，當電子能量大於 60 eV 以上， λ 值緩慢上升。圖 5 的曲線為電子在多種金屬材料中的非彈性自由行程與電子動能的關

係圖，這形狀的關係曲線出現在各種的材質上，一般表面分析電子儀所分析的電子能量多在 50 - 2000 eV 的範圍內，依照圖 5 所顯示，此一能量範圍之電子的 λ 值約在 20 Å 內，我們現在利用 λ 的物理意義來討論為甚麼 X 光電子儀是一種靈敏的表面分析工具。

假設吾人檢測之光電子的發射軌跡與物體表面呈直角，如圖 6 所示，依照 IMFP 定義，某一單位體積內，電子亮度為 I_0 之電子訊號在行經 l 距離後，單位體積內仍然具有原始動能的電子亮度會衰減為：

$$I_l = I_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \quad (4)$$

則來自厚度為 d 之薄層內的全部電子亮度應為上式對 l 之積分，積分區域由 d 至表面位置 ($d = 0$)，

$$\int_d^0 dI_l = \int_d^0 I_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) dl \quad (5)$$

$$I_d = I_0 \lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)\right] \quad (6)$$

在 X 光光電子儀分析中，X 光穿透材質的縱深遠大於光電子所能脫逃的距離，因此在淺薄的分析縱深範圍內，X 光在每單位體積內的通量可視為固定

值，於是在單位體積內被游離之光電子訊號強度可假設是相同的，所以 I_0 為一常數。 I_0 的大小與材質、激發源條件有關，但在 XPS 分析所考慮的檢測縱深範圍裡，可假設與 d 沒有關係。若檢測之試片的元素組成均勻，且為無限厚之平板，全部被檢驗到的電子訊號亮度為 (假設 $\theta = 0^\circ$)：

$$I_\infty = I_b = I_0 \lambda, (d \rightarrow \infty) \quad (7)$$

當 $d = 1\lambda$ 時， $I_d = I_0 \lambda (1 - 1/e) = 63\% I_b$

當 $d = 5\lambda$ 時， $I_d = 99.3\% I_b$

由此一推導，99% 以上的電子訊號是來自於 5λ 區域內的電子所貢獻。以 Si(2p) 光電子為例，若是 X 光光源能量為 1253.6 eV 之 Mg K_α 光束，則 Si(2p) 光電子的動能為 1154 eV，(X 光能量減光電子束縛能)，其對應之 λ 值約在 15 Å 左右，所以光電子分析的深度在 75 Å 上下，光電子儀之所以能成為靈敏的表面分析儀器，即是這個道理。

四、角度解析光電子分析 (Angle Resolved XPS, ARXPS)

當自試品發散之光電子進入能量分析器入口之方向與試品表面垂直線的夾角， θ ，為 0° 時 (或是起飛角，take-off angle，為 90°)，如前節所述，分析器所能偵測到由光電子發生源至試品表面之距離內， d ，的光電子訊號大小可以由 (6) 式表示：

$$I_d = I_0 \lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right]$$

其中 I_b 為一無限厚、材質均勻之試品所有受檢測的光電子訊號， λ 為光電子的非彈性碰撞自由行程。當 θ 變大時，受檢測之電子在試片中運動的距離將變長，因而導致電子產生非彈性散射的機率增加，於是越接近表面所產生的光電子會有較大機會逃離試品表面，如圖 6 所示。例如 θ 為 0° 時，動能為 ~ 300 eV 的電子 ($\lambda = \sim 10$ Å) 之檢測縱深約為 30 Å，但是當 θ 為 80° 時，可被檢測得到的電子來

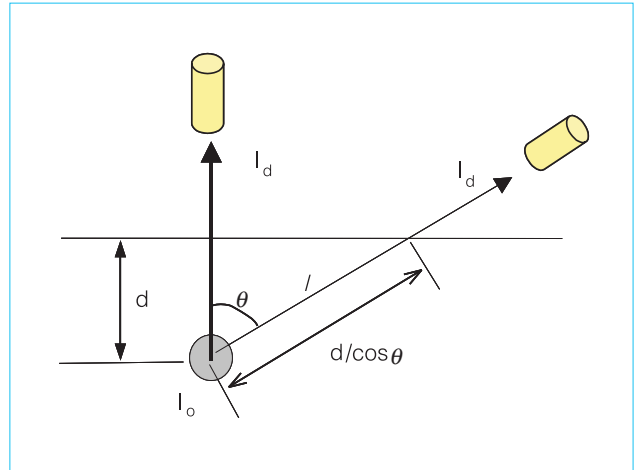


圖 6. 光電子的發射軌跡與能量分析器之幾何方位關係示意圖。

源深度範圍則約為 5 Å。藉著調大 θ 的角度，XPS 可以分析極表層的成份，其訊號大小以 (8) 式表示：

$$I_d = I_b \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) \right] \quad (8)$$

從公式 (8) 得之， θ 角越大，電子訊號衰減越快。圖 7 為金屬鋁上的自然氧化鋁層 Al(2p) 電子能譜，我們可以看到氧化鋁的 Al(2p) 電子束縛能較金屬鋁約高出 2 eV 左右，在分析角度為 60° 時，氧化鋁相對於金屬鋁的光電子訊號明顯增加，因為氧化鋁薄層在金屬鋁的上面，分析角度越傾斜，氧化鋁光電子訊號強度相對地就較大。當需要了解某物質是否為外來污染時，可以利用角度解析方法，量測該物質與基質元素的光電子訊號比值來判定。

進行角解析 XPS 分析時，最簡易的方法是改變試片傾斜角度，但固定 X 光光源與電子能量分析器，這種分析方式的缺點乃是 X 光照射在試片表面的投影面積會隨著角度改變而發生變化，不利於定點分析。如果固定試片，但改變 X 光或電子能量分析器相對於試片的角度，則會增加系統硬體設計組裝、儀器維護與分析調準的難度。

目前有 XPS 系統在擷取發散自試片表面的光電子時，利用電子光學透鏡原理，將光電子抽引至

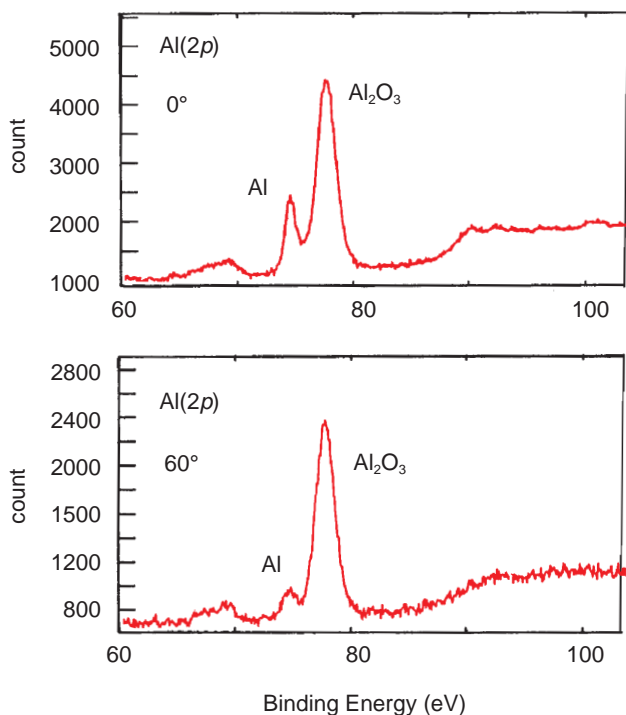


圖 7. 金屬鋁膜表面之 Al(2p) 電子能譜。

電子能量分析器進行擴散過濾後，仍可確實地將光電子在試片表面的空間分布訊息傳送至平行式電子偵測器，這空間分布訊息包括了電子發射角度與在試片表面的分布位置。圖 8 即是英國 VG Scientific

公司角解析 XPS 分析相關設備的示意圖。圖 9(a) 為氮化二氧化矽在分析角度 25° 時的 Si(2p) 電子能譜圖，純矽元素、氮化矽及二氧化矽的 Si(2p) 電子束縛能分別約在 99.6eV、102.6 eV 與 104 eV 左右，圖 9(b) 則為該試片在不同分析角度的 Si(2p) 電子能譜，在越小的分析角度，相較於二氧化矽，氮化矽的 Si(2p) 電子訊號逐漸增加，顯示氮化矽存在於 Si 與 SiO₂ 界面間。另外一個例子是高介電材料氧化鈦 (HfO₂) 薄膜的分析，圖 10 為生長在矽晶上 HfO₂ 薄膜加熱前後的化學組成變化之角解析 XPS 能譜圖，HfO₂ 的 Hf(4f) 電子束縛能發生在 18 eV 左右，從角解析能譜圖看來，HfO₂ 的 Hf(4f) 電子能譜加熱前後變化不大，表示加熱對 HfO₂ 薄膜的化學組成分布沒有明顯影響，但是 Si(2p) 的圖譜則有很大的差異，加熱前，SiO₂ 位於 104 eV 的 Si(2p) 電子訊號集中於低分析角度，幾乎與純矽元素 (99.6 eV) 同時產生，加熱後，Si(2p) 104 eV 電子訊號強度增加，而且在高分析角度區有顯著的訊號，此意味著矽晶圓加熱前，在 HfO₂ 與矽晶之間有一層很薄的 SiO₂ 層，而此 SiO₂ 層在加熱時，逐漸增厚，與 HfO₂ 層並存於表面層裡。這兩個應用分析的例子充分顯示 ARXP 在超薄薄膜的界面分析上有極優異的能力。

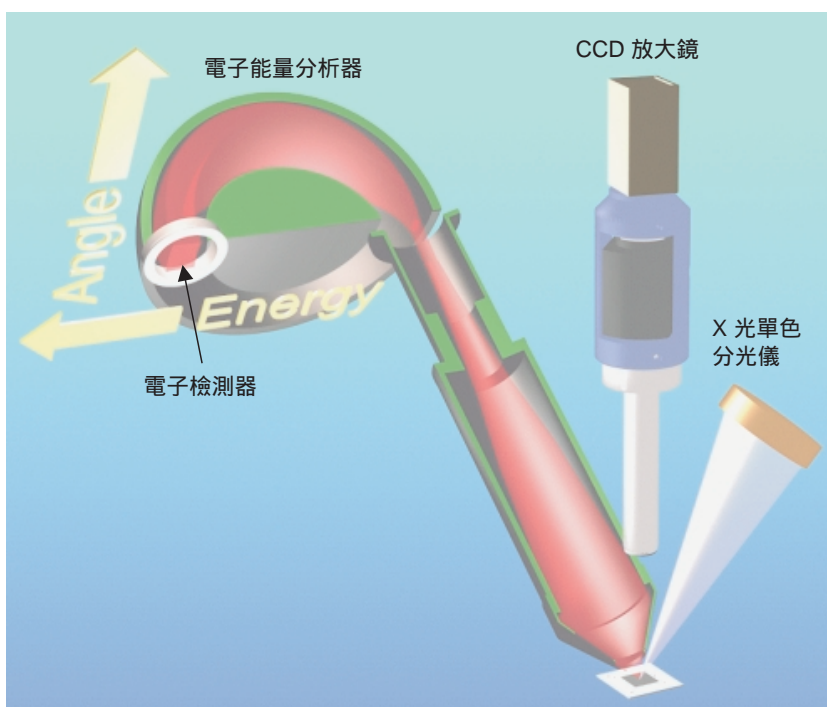


圖 8. 角解析 XPS 分析儀器原理示意圖。
(資料來源：VG Scientific)

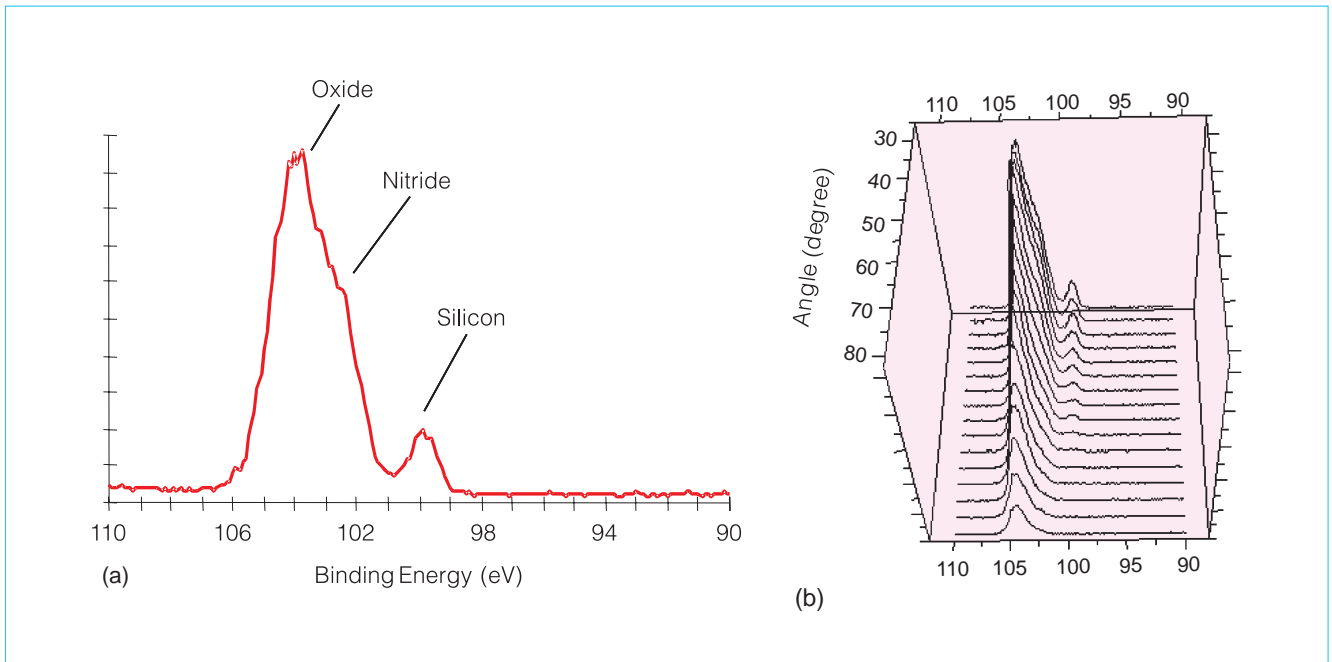


圖 9. (a) 氮化二氧化矽在分析角度 25° 時的 Si(2p) 電子能譜圖，(b) 同一試片在不同分析角度的 Si(2p) 電子能譜。(資料來源：VG Scientific)

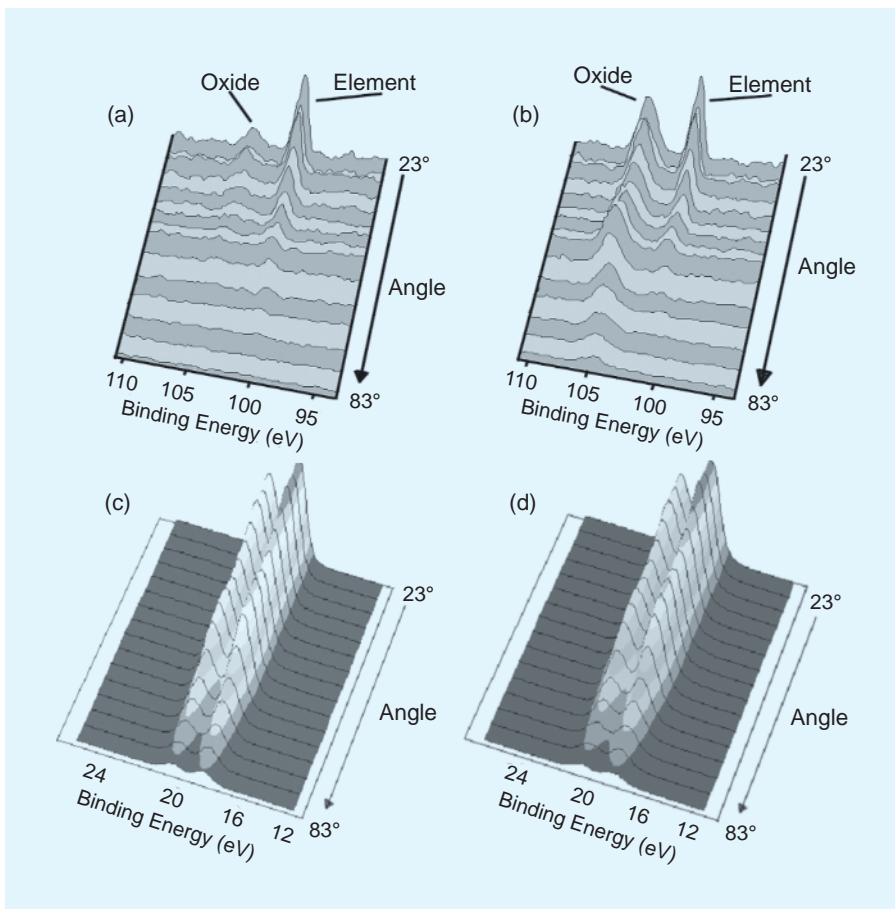


圖 10. 矽晶上 HfO₂ 薄膜在加熱前後之角解析 XPS 能譜圖；(a) Si(2p) 加熱前，(b) Si(2p) 加熱後，(c) Hf(4f) 加熱前，(d) Hf(4f) 加熱後。(資料來源：VG Scientific)

五、薄膜厚度分析

現在我們來說明如何利用 XPS 量測薄膜的厚度，這是一個由電子非彈性自由行程所衍生出來的有趣應用。我們以矽晶片上成長氧化矽層的薄膜結構作例子，假設氧化矽層厚度為 d ，如圖 11 所示，則矽晶基材內發散出來的光電子必須穿過這一層氧化矽薄膜後，才得以進入電子能量分析器內接受分析。由於這覆蓋的薄膜，矽晶基材的光電子訊號強度會受到減損，假設 I_b^{Si} 為沒有薄膜覆蓋 ($\theta = 0^\circ$) 時之 Si 晶基材的光電子訊號強度 (例如 Si(2p) 電子)，當在 SiO₂ 內運動 d 距離後， I_b^{Si} 衰減為 I_f^{Si} ，

$$I_f^{\text{Si}} = I_b^{\text{Si}} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)$$

而 $I_b^{\text{SiO}_2}$ 為無限厚 SiO₂ 薄膜應有的 Si(2p) 光電子訊號強度，依照公式 (6) 與 (7)，由厚度為 d 之 SiO₂ 薄膜本身所產生的光電子在逸出試片後的訊號強度 $I_f^{\text{SiO}_2}$ 應為

$$I_f^{\text{SiO}_2} = I_b^{\text{SiO}_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)\right]$$

由於分別自 Si 晶及 SiO₂ 產生之 Si(2p) 光電子動能

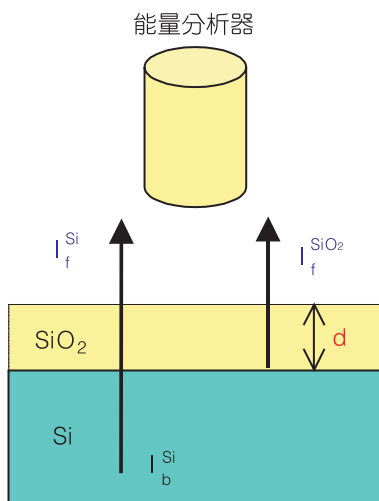


圖 11. 矽晶基材內發散出來的光電子必須穿過表面氧化矽薄膜後，才得以進入電子能量分析器內進行動能分析。

僅差 ~ 4 eV，可假設 Si(2p) 光電子在兩材質內運動之非彈性自由行程 (λ) 相同，於是

$$(I_f^{\text{SiO}_2} I_b^{\text{Si}}) / (I_f^{\text{Si}} I_b^{\text{SiO}_2}) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)}$$

$I_b^{\text{Si}} / I_b^{\text{SiO}_2}$ 為一常數， K ，近似於 Si 晶與 SiO₂ 內之 Si 原子密度比，假設 $R = I_f^{\text{SiO}_2} / I_f^{\text{Si}}$ ，則

$$\exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) (R \cdot K) = 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)$$

於是 SiO₂ 層厚度， d ，便可計算出：

$$d = \lambda \ln(R \cdot K + 1) \quad (8)$$

如果 λ 與 k 值為已知，量測 R 值便可估算出氧化矽薄層的厚度。當 θ 不為 0° ，便須將分析角度， θ ，考慮進去，公式 (8) 可改寫為：

$$\frac{d}{\cos\theta} = \lambda \ln(R \cdot K + 1) \quad (9)$$

$$d = \lambda \ln(R \cdot K + 1) \cos\theta$$

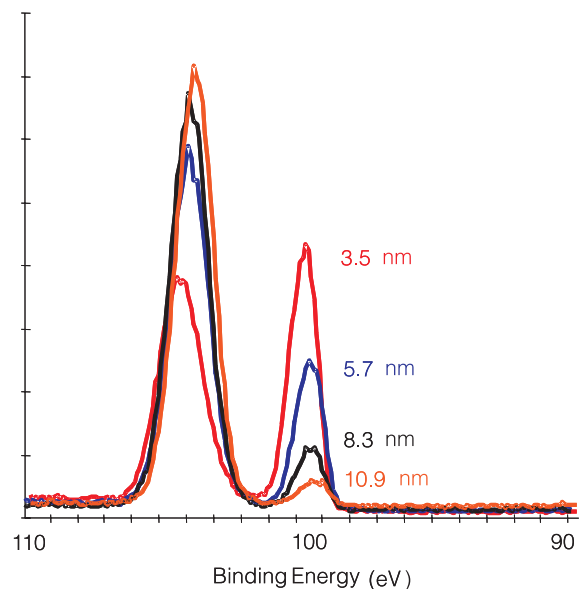


圖 12. 分析角度為 25° 時，不同厚度二氧化矽薄層之 Si(2p) 電子能譜圖。(資料來源：VG Scientific)

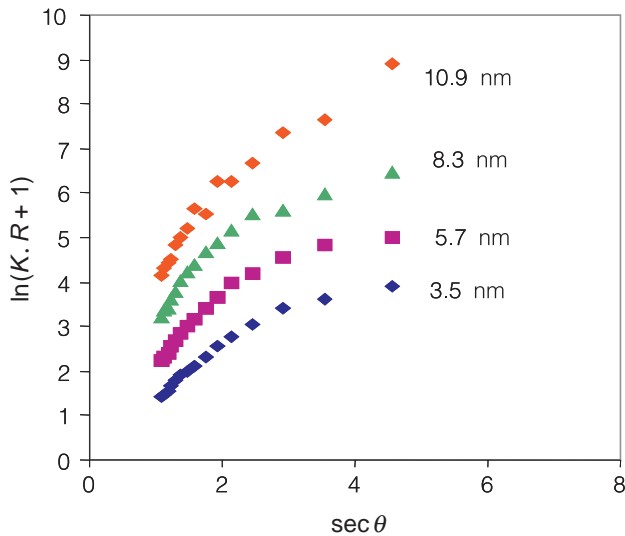


圖 13. $\ln(R \cdot K + 1)$ 對 $\sec \theta$ 的關係圖。(資料來源：VG Scientific)

依照公式 9，當將 $\ln(R \cdot K + 1)$ 對 $1/\cos \theta$ (或 $\sec \theta$) 作圖，可得斜率為 d/λ 的直線。圖 12 為不同厚度之二氧化矽薄層在分析角度為 25° 時的 Si(2p) 電子能譜圖，當二氧化矽厚度愈厚， SiO_2 與矽晶之 Si(2p) 電子訊號強度比 (R) 便愈大。圖 13 為 $\ln(R \cdot K + 1)$ 對 $\sec \theta$ 的關係圖，我們可以明顯觀察到在中低分析角度範圍，直線斜率隨二氧化矽薄膜厚度增加而變大，至於高角度區，曲線接近飽和，此部份可能是因為在高分析角度時，被檢測到的電子訊號微弱，導致由矽晶基材內以較大偏折角度脫離試片的彈性散射電子對整體電子訊號的貢獻比例提高，這會造成量測誤差值的增加，所以應避免選取此區的斜線估算氧化層厚度。在上例中，我們以二氧化矽薄膜作例子，當介電層材質改變時，厚度的估算依然可以採用相同的方法，如 HfO_2/Si 薄膜結構，不過此時的 K 值與 λ 值必須謹慎選擇，特別是 K 值與薄膜內 Hf 的原子密度有關，而原子密度又與薄膜製

程條件有密切關聯，不清楚薄膜組成或製程歷史，在利用 XPS 進行新材料薄膜厚度量測時會發生較大的誤差。

六、結語

在本文中，我們介紹了 X 光光電子儀在超薄薄膜界面的分析與薄膜厚度測量的原理與應用方法，其中包括了介紹 XPS 的基本原理、角度解析光電子分析技術，及薄膜厚度的分析。XPS 的檢測縱深小於 10 nm，我們利用非彈性碰撞自由行程的觀念來解釋 XPS 為甚麼是一種表面靈敏的分析工具。它除了可被用來分析表面與界面的化學組成外，亦可估量超薄薄膜的厚度，因此 XPS 是一種極適合用來進行高介電薄膜開發與厚度量測的分析工具。

參考文獻

1. *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (2001).
2. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1994).
3. 潘扶民, 材料分析, 第十三章, 中國材料科學學會 (1998).
4. F. K. Ghosh, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1983).
5. G. Hollinger and F. J. Himmpsel, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 93 (1984).

潘扶民先生為美國加州大學化學博士，現任國家奈米元件實驗室研究員兼副主任。

Fu-Ming Pan received his Ph.D. in physical chemistry from the University of California, Irvine, USA. He is currently the vice president of National Nano Device Laboratories.