

# 整合式表面分析系統簡介

## An Introduction to Integrated Surface Analysis System

林景崎、鄭文達

Jing-Chie Lin, Wern-Dar Jehng

本文介紹最新發展之整合式 AES/ESCA/UPS 表面分析系統，文中除個別針對三種表面分析系統之原理、特性、適用領域及使用限制等進行比較與說明，並以實例闡述此三種表面分析系統整合後應用之優勢所在。

A novel surface analysis system integrated by AES/ESCA/UPS was introduced in this work. The principles, characteristics, applicable fields and limitations of this new system were discussed concisely. A few examples were given to demonstrate the advantages of the integrated system.

### 一、前言

表面分析在半導體、催化劑、腐蝕及鍍層方面的成分解析扮演極重要的角色。因試片的型態與特性不同，發展出各具特色的表面分析儀器，如歐傑電子能譜儀 (Auger electron spectrometer, AES)、ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)、UPS (ultra-violet photoelectron spectroscopy) 及二次離子質譜儀 (secondary ion mass spectrometer, SIMS) 等。一般而言，這些儀器都是昂貴的獨立系統，各有其適用領域，但由於儀器的原理與架構相近，便有技術成熟的廠商將之開發成整合式系統，使大多數試片的表面分析都可藉由同一儀器完成<sup>(1)</sup>。另一方面，試片也可在同一環境下，藉由不同的偵測系統，求得不同的表面資訊後，進行交叉比對整合，

而獲取正確的表面成分解析。本文將就整合式 AES/ESCA/UPS 表面分析系統作完整的介紹。

### 二、原理介紹

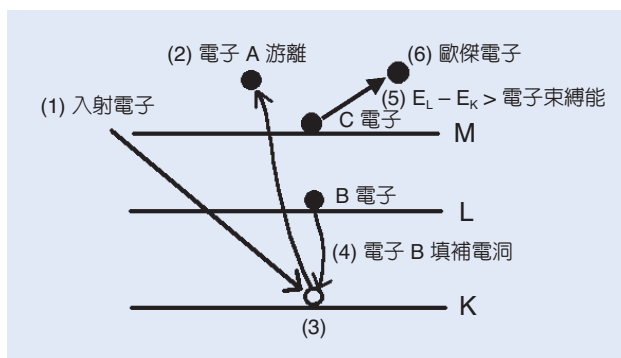


圖 1. AES 能量關係圖。

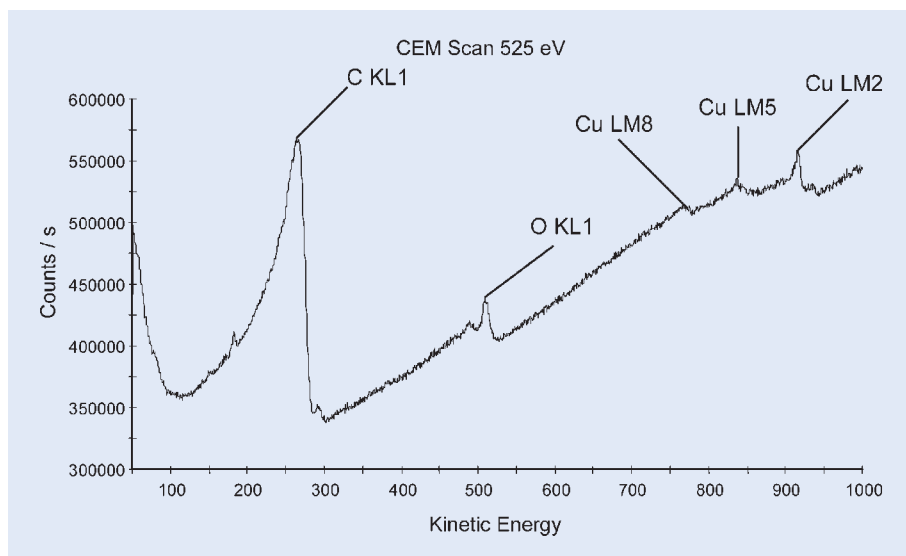


圖 2. AES 測量銅製程的微區銅膜電子能階。

## 1. AES 原理

圖 1 顯示 AES 的基本原理<sup>(2-4)</sup>，當有一高能量的電子束照射試片，使內層軌域的電子 A 受激發而游離，留下一空洞。在較高能階的電子 B 將會填補此一電洞，由於填補的過程會多出  $E_L - E_K$  的能量差，當此能量差大於 M 層電子的束縛能時，會使 C 電子脫離原子核的束縛，成為自由電子，此自由電子即為歐傑電子。它所帶的能量為  $E_K - E_L - E_M$ 。藉著偵測不同歐傑電子的能量，可以判斷不同的元素種類。由於只有極薄表面的歐傑電子可逃逸出來而被測得，故 AES 適用在深度 20–50 Å (2–5 nm)、範圍在 30–50 nm 的微區偵測上，尤其適合微電子材料元件的分析。圖 2 所示為在微電子元件的銅製程下，利用 AES 測得的微區銅膜電子能譜圖<sup>(5,6)</sup>。

## 2. ESCA 原理

如圖 3 所示，若以 Al  $K\alpha$  或 Mg  $K\alpha$  激發的 X 光來照射試片，藉光電效應將某一能階的電子 (其束縛能為  $E_{BE}$ ) 激發出來，成為光電子逸入真空，此光電子之動能 ( $E_{KE}$ ) 可由偵測器測得。由能量守恒定律得知  $h\nu = E_{BE} + E_{KE}$ ，移項得  $E_{BE} = h\nu - E_{KE}$ ，此公式可求得光電子在試片中的電子束縛能 ( $E_{BE}$  值)，其中  $h\nu$  為激發光源能量 (在 Al  $K\alpha$  為 1486.6 eV、在 Mg  $K\alpha$  為 1254.6 eV)，若將光電子訊號強度對  $E_{BE}$  作圖即得 ESCA 能譜圖<sup>(7)</sup>。ESCA 最主要的功用是進行各種元素間化學狀態的分析，例如當

數個原子鍵結成一化合物時，其原子能階重組成分子能階，導致能量改變。對某一能階的電子而言，其在化合物狀態下的結合能顯然與原子狀態時不同，因此造成 ESCA 能譜的位移，利用 ESCA 能譜位移可鑑定化合物的氧化態。圖 4 顯示金屬鋁與其表層的氧化狀態所形成的氧化鋁，可藉 ESCA 分辨出來<sup>(8,9)</sup>，此 ESCA 電子能譜圖顯示 Al 與  $Al_2O_3$  的電子束縛能差約為 5 eV。圖 4(a) 起飛角 (take-off angle；光電子進入能量分析器的夾角) 為 90°、圖 4(b) 起飛角為 30°，由於分析角度越小於直角，會使越接近表面所產生的光電子有較大機會逃離試品表面，以致圖 4(b) 的氧化鋁光電子訊號強度相對的比圖 4(a) 大。

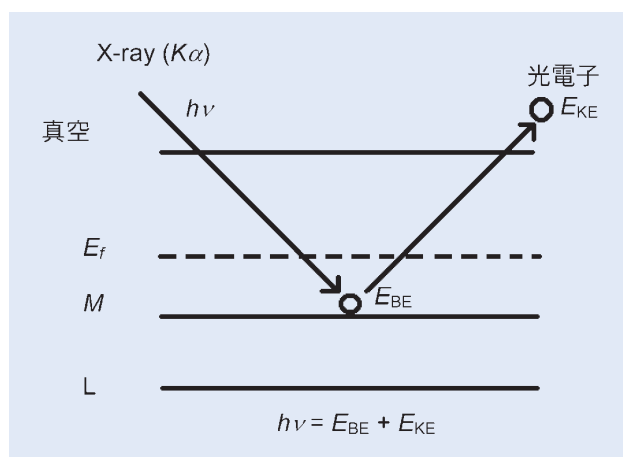


圖 3. ESCA 能量關係圖。

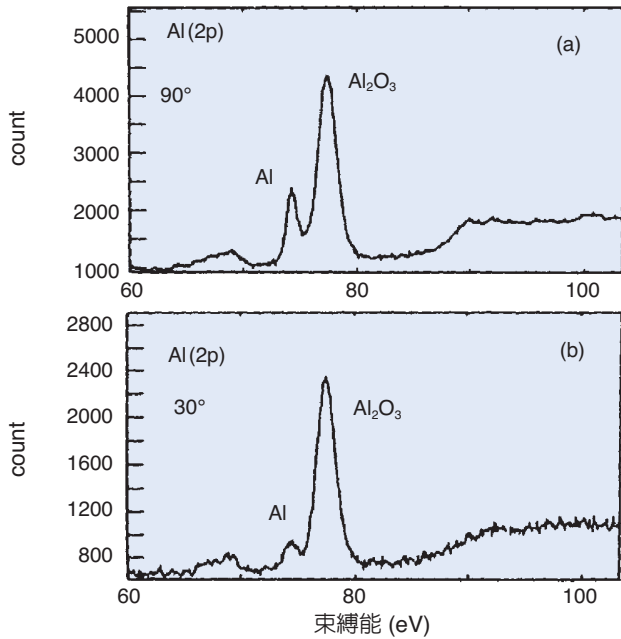


圖 4. Al 與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ESCA 電子能譜圖。

### 3. UPS 原理

圖 5 顯示以紫外光作為入射源 ( $h\nu$ )，將價帶上的電子激出成為自由光電子，由能量分析器量得光電子動能 ( $E_{KE}$ )，並轉換成束縛能 ( $E_{BE}$ ) 大小，可畫出如 ESCA 的能譜圖。但由於價電子能帶遠比主層電子軌道複雜，故依偵測所得的能譜圖解析，至今仍未建立如 AES/ESCA 般簡單且一致的標準，而需針對不同的材料作適當的解析。不過由於它提供的是最表層的價電子訊息，故在光電半導體的成分解析上為一大利器<sup>(10)</sup>。圖 6 所示為藍光二極體的 UPS 圖譜。

## 三、系統比較

表 1 將三種表面分析系統的設備、性能、適用條件等作詳細的歸納與比較<sup>(11)</sup>。

## 四、系統整合之利基

AES/ESCA/UPS 此三系統都是用來做材料表面分析，並依條件與特性不同，各有其適用範圍<sup>(13)</sup>。由於這三種儀器的設備技術相似，如真空系統、偵測系統、能量分析系統等主體設備都可以共

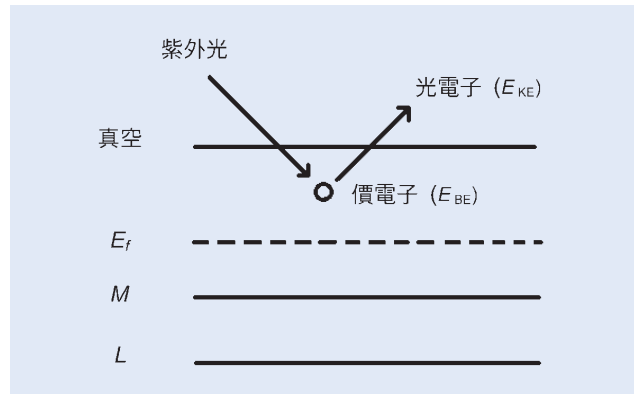


圖 5. UPS 原理能量關係圖。

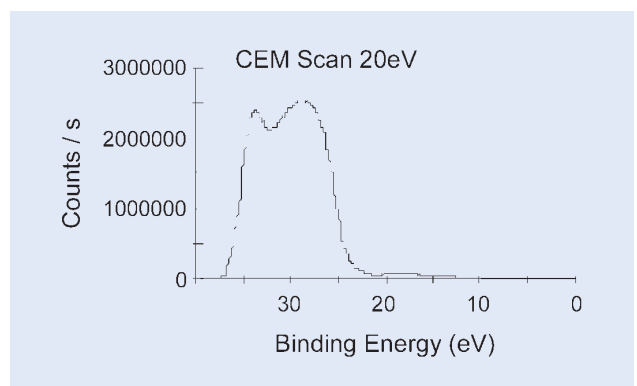


圖 6. 藍光二極體的 UPS 圖譜。

用，只有入射源是不同的，若能將此多元系統整合在一起 (見圖 7)，應可獲致極佳的成本效益 (每套系統都超過千萬台幣)。再者，在相同的操作環境下，試片不需多次進出真空系統，便可進行不同的表面分析檢測工作，經交叉比對後，可更精確的判讀數據訊號，瞭解材料表面狀態組成，也將使研究者節省大量的時間。甚至有些特殊材料須在真空腔體內通入氣體，與其反應產生新化合物，然後再檢測分析該化合物，分析結果再與原先未反應前的數據比對確認。相形之下，如果系統未經整合，除了得花費較長的時間來進行不同的儀器分析外，材料成分的控制也不可能會百分之百一樣。因此，多元系統整合是個很方便的做法。

## 五、實例

Ag-In 銲球在界面處的表面成分，利用 ESCA

表 1. 三種表面成分分析系統的比較。

	AES	ESCA	UPS
激發源	利用電子束，易對試片造成某種化學變化 <sup>(12)</sup> 。	利用 X-ray，對試片大都不會造成化學效應，但對某些氧化態可能會造成還原效應。	利用紫外線
空間解析度	< 30 nm	> 10 μm	> 3 mm
深度	20–50 Å (2–5 nm)	20–50 Å (2–5 nm)	5 Å (0.5 nm)
電荷累積	容易累積電荷不易排除，所以不宜對非導體作解析。	因 X-ray 激發出的二次電子在打到真空腔體內的組件後會激發出更多的二次電子，返回試片表面而中和這些正電荷，故較不受電荷累積的影響。	因使用極低的激發能量，故電荷累積效應不大。
可偵測的物理性質	可分析元素的縱深分布	可分析元素在試片表面之鍵結狀態	可偵測得最表面的價電子鍵結狀態
可偵測的化學性質	獲知表面成分的元素組成	獲知元素組成與化學組成	獲知價電子差異導致的化學變化
應用範圍	半導體、觸媒、冶金等微區分析	腐蝕、吸附、冶金、高分子等介面分析	光電半導體、高分子
缺點	導電性差之材料不利於分析、有時使試片的化學成分改變。	因 X-ray 不易聚焦，偵測範圍較大，故無法作小範圍點分析。	訊息變化仍未有完整的標準資料庫。

(圖 8) 與 AES (圖 9) 所得的能譜圖，從彼此的交叉比對，可確定該界面處的成分。

為求取某成分在鍍球界面處的微區成分，先以

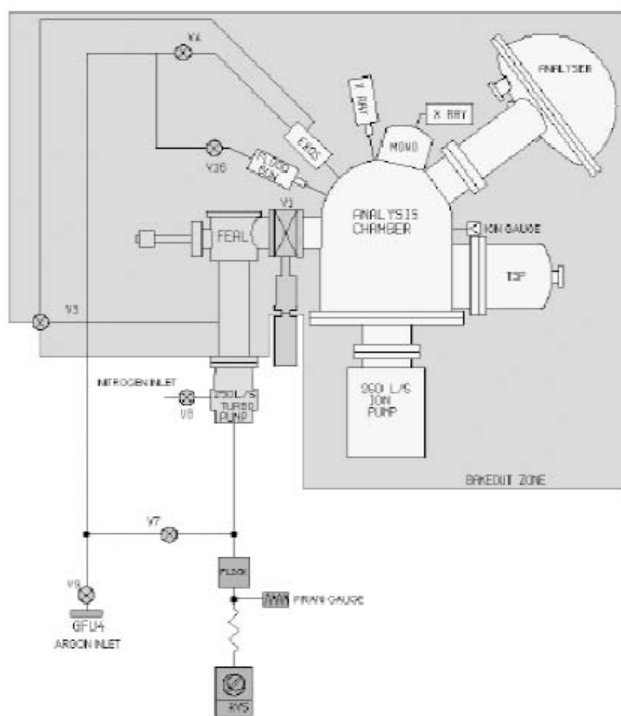


圖 7. 整合式系統結構圖。

AES (圖 8) 能譜圖判讀，直接確定的成分有 C、O、In，在 peak1 的成分有可能是「Pd」或「Ag」或「Sb」，在 peak2 有「O」或「Cr」或「Te」的可能性，所以無法完成準確的材料分析。再藉 ESCA (圖 9) 能譜圖判讀，它可確定的成分是 C、O、Ag，不確定的是 peak3，該處有「Os」或「In」或「Bi」的可能性。綜合 AES (圖 8) 與 ESCA (圖 9) 所得的能譜圖，將確定與不確定成分做交叉比對而完成該界面表面成分的確認，應為含 O、C 的 Ag-In 組成。

## 六、結語

表面分析方法與儀器有很多種，也各有所長，但其目的不外乎都是在檢測出材料表面組成與狀態。由於各種方法都有其不同的特性，相對的也有不同的限制，例如 AES 不宜作非導體檢測、ESCA 不宜作奈米級微區解析等。若能將 AES、ESCA、UPS 三種表面分析系統整合在一起，除可於性能上互補以減少受測試片的限制外，也可藉不同的測試訊息進行交叉比對，對材料表面組成作更精準的判讀。再者，因為主體系統的共用，將使儀器的單位成本大幅降低，有利於需求單位的購置。

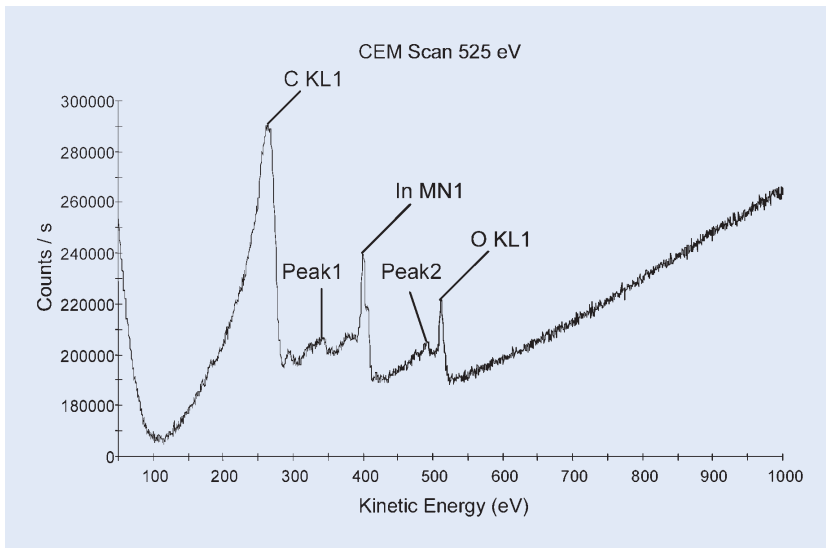


圖 8。  
銀－銅鐳球在界面處成分 AES 分析。

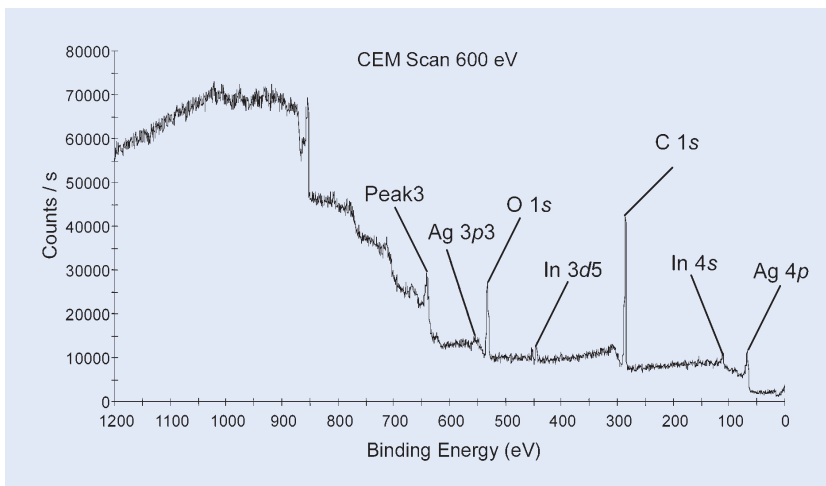


圖 9。  
銀－銅鐳球在界面處成分 ESCA 能譜。

## 參考文獻

1. *Sigma Probe Manuals*, Thermo VG Scientific (2002).
2. C. F. Jr. Windisch, D. R. Baer, M. H. Engelhard, and R. H. Jones, *JOM*, **53** (7), 37 (2001).
3. P. Atkins, *Physical Chemistry*, 3rd ed. (1983).
4. G. R. Sparrow *et al.*, *Industrial Research & Development*, 112, Aug. (1981).
5. A. Bukaluk, *Vacuum*, **54** (1-4), 279 (1999)
6. M. D. Thompson *et al.*, *Auger Electron Spectroscopy*, Academic (1985).
7. 陳文友, 愛斯卡表面分析儀 (ESCA), *科儀新知*, **2** (4), 29 (1982).
8. B. R. Strohmeier, *Surface and Interface Analysis*, **15** (1), 51 (1990).
9. H. Wang, Z. Yang, *Applied Surface Science*, **158** (3), 335 (2000).
10. 潘扶民, *科儀新知*, **11** (2), 8 (1989).
11. V. I. Nefedov and I. S. Fedorova, *Synchrotron and Neutron Techniques*, **13** (4-5), 587 (1998).
12. 蘇炎坤, *科儀新知*, **10** (6), 63 (1989).
13. 陳建瑞, *物理季刊*, **8** (4), 297 (1986).

林景崎先生為國立清華大學材料工程博士，現任國立中央大學機械工程研究所教授。

鄭文達先生為國立中央大學機械工程研究所博士班學生。  
Jing-Chie Lin received his Ph.D. in material science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently a professor in the Department of Mechanical Engineering at National Central University.

Wern-Dar Jehng is a Ph.D. candidate in the Departement of Mechanical Engineering at National Central University.