淺談 TEM 分析上常見的主要困 惑

A Short Summary of Some Typical Puzzles in TEM Analyses

鮑忠興 Jong-Shing Bow

本文簡短討論幾項在常用的 TEM/STEM 材料分析技術時遇見的典型困擾,包括調機 操作,成像技術的選擇,錯誤使用高分辨 TEM 影像,EDS 能譜中銅訊號真偽的判斷,和 TEM 模式的 EELS 元素映像技術等。

Some typical puzzles encountered in using routine TEM/STEM techniques for material analysis, such as TEM alignment, choice of imaging techniques, inadequate applications of HRTEM, false Cu signals in EDS analysis, and EELS mapping in TEM mode, are shortly discussed in this paper.

一、前言

回顧自 1982 年起開始在中山大學材料所學習 TEM 迄今,個人使用 TEM 做材料分析迄 今恰滿 40 年,期間使用過 JEOL, Philips, Topcon, Zeiss 等四種廠牌,十幾種型號的 TEM, 分析過的材料涵蓋金屬、精密陶瓷、半導體元件、生醫材料,以及玉石和汝窯等古物。 這 40 年期間,因為積體電路和機械精密加工等製作 TEM 軟硬體技術的世代跳躍進步, TEM的功能和操作已經產生巨幅的改變。1990 年以前,TEM 被分成三大類:傳統 TEM (CTEM, conventional TEM),分析式 TEM (AEM, analytic TEM),和高分辨 TEM (HRTEM, high-resolution TEM)⁽¹⁻⁵⁾,各類型 TEM 對應的主要分析技術如圖 1 所展示。CTEM 的物 鏡間距 (gap of polepieces) 較大,TEM 試片可大角度傾轉至數個適當的低指數極軸 (zone axis),分析晶體缺陷和析出物等在不同角度的形貌,同時拍攝對應的選區繞射圖案 (select area diffraction pattern, SADP)分析晶體結構⁽²⁾。分析穿透式電子顯微鏡 (analytical electron microscopy, AEM) 以掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM)形式為主,加裝 X 射線能量散布分析儀 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)和 電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS)分析試片的定點組成元素,直線 或區域元素分布狀態,甚至是化學鍵改變的分布狀態^(3,4)。HRTEM 則犧牲物鏡間距換取優於 0.2 奈米的原子級分辨率⁽⁵⁾。



圖 1.1990 年以前 TEM 的分類與對應的可用材料分析技術。粉紅色區塊的 TEM 分析技術只有少數國家級 TEM 實驗室能執行。

TEM 機台進化至今,一般商售的 TEM 機台基本上都同時有 STEM 的功能,分辨率和 解析度都優於 0.2 奈米,足夠解析許多晶體的晶格間距,也就是集 CTEM/AEM/HRTEM 於 一機。筆者傾向於稱這類的穿透式電鏡為 TEM/STEM 系統。整個電子顯微鏡磁透鏡系統的 控制從過去的微處理器控制進化至個人電腦控制,功能性大幅提升,因此能執行的材料分 析技術也進化至如圖 2 所示。一般常用的材料分析技術項目增加,至少有 11 種成像技術和 有 5 種繞射技術可選擇,而 EDS 和 EELS 成份分析都以能譜影像技術為主,在 STEM 模式 下,掃描試片局部區域,同時記錄每一像素的能譜,在操控軟體的視窗內先查看各元素的映 像圖,離線後再詳細分析某些特定點的組成和直線元素分佈狀態。



圖 2. 當代 TEM 的分類與對應的可用材料分析技術。粉紅色區塊的 TEM 分析技術只有少數國家級 TEM 實驗室能執行。

面對如此多的材料分析功能,除非是曾經接受足夠基本原理訓練,且長時間親身操作 TEM 的 TEM 使用者,大多數現代 TEM 使用者,尤其是一般的材料研究者或大量使用 TEM 資料的半導體製程工程師,面對 TEM 時都有許多的困惑。這些困惑大致上可歸類為二大類 型:(1)如何選擇哪一種分析技術,可以得到最適當的材料訊息。(2)如何判斷 TEM/STEM 獲得的材料訊息的真偽與可信度。本文中,筆者匯整幾項四十年來自身和諸多客戶最常遇到 的典型困惑,做一些重點說明,希望對後來的 TEM 初學者和 TEM 資料使用者有所助益。

二、調機的困惑

工欲善其事,必先利其器。TEM 結構非常複雜又精細,而且解析度可達到2埃(Å)以下,屬原子級的解析度。電子束從燈絲出發,經二或三組聚束透鏡組,進入物鏡,和試片交互作用後,穿過試片,再經過中間透鏡和投射透鏡,到達螢光屏或底片(現用數位影像偵測器取代),任一組電磁透鏡些微的失調(misalignment),都會影響影像的解析度和清晰度,甚至造成影像變形(distortion)。所以每次進行試片分析之前,都必須先正確地調整機台,使從燈絲出發的高能電子束盡可能沿TEM 機台的光軸前進,前進過程中,各組透鏡組的散光像差都要調整至最小。

筆者於 1996 年負責管理工研院材料所的 TEM 分析實驗室。基於日後易於教育訓練新 進人員的原則,決定編寫一本詳細的 TEM 中文操作手冊。第一個面對的問題就是日本原 廠的英文操作手冊內有 A、B、C 三種調機方法,每一種都有一些差異。在一番困惑和斟酌 之後,決定採用亞利桑那州立大學 (Arizona State University, ASU) 高分辨穿透式電鏡 (ASU HRTEM) 中心的 TEM 調機手法為骨幹,參酌日本原廠的英文操作手冊,再根據機台實際操 作步驟,編寫一份實驗室的 TEM 中文操作手冊。調機的基本手法是先將物鏡歸零,然後由 上到下,從電子鎗起、C1 透鏡、C2 透鏡、C2 透鏡光圈…等,一路調到投射透鏡。

大約在 2005 年前後,在台大校園陪同回國拜訪的 ASU 物理系教授鄭功榮老師 (輔大傑 出校友) 到凝態中心。路上,在 ASU HRTEM 中心工作的師母問到類似的問題,她提到電鏡 中心的二位經理,教 TEM 調機的手法有些差異,不知孰是正確。針對此問題,我特別請教 全台灣 TEM 調機經驗最豐富的廖福生先生。廖總的回覆是「這是很正常的事,每一個 TEM 做很久的人,調機手法都會根據個人的經驗做一些小調整」。TEM 材料分析技術和量產技 術不同,初階尚有固定的操作準則,進到高階之後,TEM 操作者從熟練的經驗逐漸領略一 些獨特的手法,就好像開車一般,轉方向盤/踩油門/踩剎車是基本操作,但是因應路況踩 油門與剎車的力道和轉動方向盤的角度與速度,卻因人、因時、因地而異,安全到達目的為 最高原則。同樣的,TEM 調機與後續分析操作,也會因人、因機型、因試片而有所差異, 得到正確與訊號充足的資料為 TEM 調機與分析操作的基本原則。

前面說過,TEM 是一複雜又精密的儀器設備,整個調機的過程需要按上、下、左、右四個機台面板上的數個按鈕,然後轉動對應的調節旋鈕。對於經常使用 TEM 的使用者,這些操作就如同開車一般,手指隨時可以移到正確的位置,但是對於初學者和偶而的使用者來說,則是一個記憶力的考驗。這個 TEM 調機操作上的基本困擾問題,在飛利浦 Tecnai TEM/STEM^(6,7) 問世後,總算大幅度改進。從電腦螢幕上的操作視窗內,選取一命名為「直接調機 (direct align)」的控制板 (panel),用滑鼠點選第一項調整項目,然後轉動桌上左右控

制板上的多功能旋鈕做調機,調整完畢後再用滑鼠點按控制板下緣的「done」按鈕。重複前 述動作,從上至下逐一點選 direct align panel 內的調整項目,轉動桌上相同的左右多功能旋 鈕調機。這樣設定的調機順序和按鈕位置,半年做一次也不容易忘記,同時大幅節省訓練新 人的時間。

三、選擇 TEM 或 STEM 拍攝影像

該選擇 TEM 影像,還是該選擇 STEM 影像,他們的差別為何,哪一種影像可以給予正確的材料訊息,這是許多 TEM 資料使用者在委託分析時的困惑。為簡單化,我們從使用量最多的砂半導體元件的 [110] 正極軸影像談起。圖 3 同時展示 Si[110] 的 TEM 明場 (BF) 影像,STEM 明場 (bright-field, BF) 影像,環狀暗場 (annular bark field, ADF),和 STEM 高角度環狀暗場 (high angle annualr dark-field, HAADF)影像,四種目前最常用的 TEM/STEM 影像。同一個樣品區域,同一繞射條件下,因為操作模式與使用參數的不同,產生四種不同對比的影像。

為了減小球面像差效應和增加影像對比,半導體業界的 TEM 分析實驗室工程人員拍攝 TEM BF 影像幾乎都使用最小的物鏡光圈,此時只有穿透電子束通過物鏡光圈,在中間透鏡 上方的第一成像面成像。矽的繞射電子束都被物鏡光圈擋掉,沒有貢獻至影像,所以在圖 3(a) 影像中的矽基板的成像電子劑量低而呈黑色,是為繞射對比。鎢栓與金屬矽化物則因組 成元素的原子核大,將大部分通過鎢栓與金屬矽化物的入射電子散射到高角度而同樣被物鏡 光圈擋掉,所以對應區域形成影像的劑量低也呈黑色,但影像對比機構是原子序對比⁽⁸⁻¹⁰⁾。 雖然二者的影像對比機構不同,但是最後成像的電子劑量同一級數,所以二者的暗度接近, 因此在 Si[110] 正極軸的 TEM BF 影像中,無法看清矽基板中金屬矽化物的輪廓。同時由於 正極軸是一強烈繞射條件,所以在矽基板上可以看到一些因晶片內應力造成的明暗變化。



圖 3. Si[110] TEM/STEM 影像和電子繞射圖案與物鏡光圈/環形影像偵測器的關係圖。(a) TEM BF 影像;(b) STEM BF 影像;(c) STEM ADF 影像;(d) STEM HAADF 影像。(e) 影像 (a) 的 SADP 與物鏡光圈示意圖;(f) 影像(b) 的 SADP 與環形偵測器示意圖;(g) 影像(c) 的 SADP 與環形偵測器示意圖;(h) 影像(d) 的 SADP 與環形偵測器示意圖。

在 STEM 模式下,改變相機長度 (camera length, CL),可以改變環形影像偵測器的內收 集角和外收集角,當 CL 很大 (例如 2.000 mm) 時,內收集角接近零,而外收集角稍大於 19 mrad (1.09°)。此時得到影像稱為 STEM BF 影像 (圖 3(b)),此影像的對比大致和 TEM BF 影 像 (圖 3(a)) 相同,但矽基板呈灰色,可明顯看出金屬矽化物的輪廓。造成這二種明場影像 差異的原因可用圖 3(e) 和 3(f) 解說。相對 TEM BF 影像只用穿透電子束成像,STEM BF 影 像用穿透電子束和大部分的矽繞射電子束成像,所以矽基板的成像電子劑量大幅提升而呈灰 色,可以看清仍然呈黑色的金屬矽化物的輪廓。減小相機長度至約 700 mm 時,環形影像偵 測器的內收集角變大,到 10 mrad 左右,此時影像偵測器排除穿透電子束和 {200} 與 {111} 等繞射點,但是收集 {220},{222},{400},{113} 等繞射點,形成如圖 3(c) 中的 STEM ADF 影像,此 ADF 影像中同時有繞射對比和原子序對比,因此鋁線的晶粒有不同的明暗 度,氮化鈦 (TiN) 阻障層和金屬矽化物都呈亮相,鎢栓仍然是最暗的相。相機長度再減小至 約 200 mm 時,環形影像偵測器的內收集角增大到 20 mrad 以上,此時低 {hkl} 指數且高強 度的矽繞射電子束都被排除在外,只接收被重元素鎢和少量被金屬矽化物散射到高角度的電 子,影像對比以原子序對比機構為主,如圖 3(d) 所示,只剩鎢栓呈明顯的亮相,氮化鈦和 金屬矽化物呈暗灰色,質量最輕的二氧化矽幾乎沒訊號。由於影像軟體會依影像中的電子劑 量分佈狀況,自動調節影像的顯示亮度,所以在不同影像中眼睛看起來同樣亮度的結構,不 能斷言其實際影像中的電子劑量相同。

以上四種目前常用的的 TEM/STEM 影像技術,給予分析物不同的影像對比,顯露的材料訊息不盡相同,當解析度都達到分析上的要求時,究竟何者是最適當的選擇,視材料系統以及需要的材料訊息而定,在此不做詳細解說。要考慮的因素除了影像對比和解析度外, 電子束與試片的作用也是一重要因素。TEM 影像模式使用近乎平行的電子束通過試片,而 STEM 影像模式則使用聚焦的電子束掃過試片,電子劑量密度比 TEM 模式高數倍。對於一 些不耐高溫的材料,例如光阻、高份子、生醫材料…等等,聚焦的電子束很容意局部燒毀 試片,而絕緣材料如釉層和玉石等在電子束撞擊下容易被非晶化,或因放電導致試片薄區 崩裂。透過適當的試片導電處理⁽⁹⁾,前述材料遇到的問題都可以解決,進行正常的 TEM 和 STEM 分析⁽¹¹⁻¹³⁾。

四、高分辨 TEM (HRTEM)或中央暗場 (CDF) 像的選擇

長期以來,很多材料分析者和工程師一談到奈米結構,首先聯想到的就是 HRTEM。這 樣的觀點原則上是正確的,尤其是分析單晶基板與磊晶薄膜,和基材 (matrix) 與有整合性 (coherence) 的奈米析出物等材料系統時,用 HRTEM 和 HRSTEM 解析,都是非常正確的選 擇,既可解析晶體的原子排列結構,更能分析二相的界面結構。但是對於無規則性的多相材 料系統,例如玻璃相基材內的奈米晶體析出物,如果用 HRTEM 分析其密度,將會產生很大 的誤差,而且耗時,因為 HRTEM 影像涵蓋的區域小,所以必須花費更多時間,拍攝更多張 影像以達到統計學上的可信度。

比對圖 4(a) 中的明場影像和圖 4(b) 中的中央暗場像,確認圖 4(a) 中紅色矩形框圈住的 顆粒是晶體,此晶粒包含A、B、C 三個晶疇 (domains) (圖 4(d))。圖 4(d) 是圖 4(c) 中局部 放大的 HRTEM 影像,可以看到晶疇 B 和晶疇 C 的晶格條紋,但是看不到晶疇 A 的晶格條 紋,因為在此觀察方向,晶疇 A 的晶格投影間距小於 TEM 的分辨率,所以即使它是晶體, 但是卻無法在其 HRTEM 影像看到晶格條紋。也就是說在 HRTEM 影像中,沒有晶格條紋的相,不能直接判斷為非晶質,但是非晶質一定沒有晶格條紋。



圖 4. TEM 影像。(a) TEM BF 影像;(b) TEM CDF 影像;(c) (a) 影像中紅色矩形區域的 HRTEM 影像;(d) (c) 影像中黄色矩形區域的放大倍率 HRTEM 影像。參考文獻⁽¹⁰⁾。

如前段所言,採用 HRTEM 技術分析奈米晶體結構基本上是對的,但是對於如圖 5 的材 料系統,則 HRTEM 不是理想的分析技術。假設此材料系統的基材是玻璃相,析出的奈米晶 體粒徑相等,只是方位不同,所有的奈米晶體排列方向只有 A、B、C、D 四個方位。對於 此 TEM 橫截面試片而言,方位 A 的奈米晶粒可看到二維晶格條紋,方位 B 的奈米晶粒可看 到一維晶格條紋,方位 C 和方位 D 的奈米晶粒在此觀察方向的晶面間距投影小於 TEM 的分 辨率,看不到晶格條紋,因此會被誤判為非奈米晶粒。如此一來,單就數量上的統計就少了 50%。



圖 5. 奈米晶粒散佈於玻璃相基材的材料示意圖。晶粒A:看到二維晶格條紋,晶粒B:可 看到一維晶格條紋,晶粒C和晶粒D:無法看晶格條紋。每種晶粒各有4顆。

如果改用中央暗場影像,只選用晶體的繞射點成像來分析,倍率較低,每張影像可以包含較大的面積較多的奈米晶粒,只要選取四個方位對應的繞射點各拍攝一組數張,即可達到統計上要求的量。如果進一步使用空錐暗場影像 (hollow cone DF image)^(14, 15),一張影像就可以將四個方位的奈米晶粒同時攝入,可解省更多的時間。圖 6 為一組和闐玉紋理 (texture) 顯微結構的 TEM 明場影像,中央暗場影像,和空錐暗場影像。比較圖 6(b) 和圖 6(c),空錐暗場影像明顯比中央暗場影像包含更多相同 {hkl} 但小角度轉向的晶粒。選對 TEM 成像技術,可以減少許多拍攝影像的時間,大幅提升分析效率。



圖 6. TEM 影像顯示和闐玉的晶粒具有紋理結構。(a) 明場影像;(b) 中央暗場影像;(c) 空錐 暗場影像。

五、EDS 能譜中 Cu 訊號的困擾

在 STEM 分析中,當聚焦的高能電子束撞擊試片時,將該微區組成元素的原子內層電 子游離後,原子外層電子跳入內層填補空缺,多餘的能量以 X 光射線的形式釋出。從被入 射電子束照射微區產生的 X 光射線 (圖 7 中的路徑 ① 的 X 光射線)進入 EDS 偵測器後,可 以分析該微區的組成元素種類與比例。因為入射電子被試片散射和被反射的緣故,X 光射線 可能來自物鏡 (圖 7 中的路徑 ② 和 ③ 的 X 光射線),或試片其他未被入射電子束照射的區 域 (圖 7 中的路徑 ④ 的 X 光射線),也有可能來自銅環 (圖 7 中路徑 ⑤ 的 X 光射線)⁽⁹⁾。近 十幾年來,由於 EDS 偵測器整體結構的改良,來自物鏡 (路徑 ② 和 ③) 的 X 光射線因為進 入 EDS 偵測器的角度大,幾乎已完全被 EDS 偵測器前緣的準直器排除在外,但是來自試片 其他區域 (路徑 ④) 和銅環 (路徑 ⑤) 的 X 光訊號,仍無可避免地進入 EDS 偵測器,而成為 EDS 能譜中的部分訊號。

銅環 (Cu ring/Cu grid) 經常用於承載 TEM 試片,以利於 TEM 試片的夾取和裝卸。然而 卻造成 TEM/EDS 成份分析中,經常看到銅的訊號。EDS 能譜中銅的訊號究竟是來自試片本 身,還是來自銅環,此問題經常困擾許多 TEM 分析者和 TEM 資料使用者。圖 8 顯示一組 典型的 TEM/EDS 分析案例,TEM 試片為多層奈米薄膜材料系統。從圖 8 所列的六個 EDS 能譜可以看出,重元素薄膜層,例如金和鉑, EDS 能譜中總是有一顯著的 Cu Kα 能峰,但 是在鋁薄膜層的 EDS 能譜中,Cu Kα 能峰微弱到近乎零。如果將這些 EDS 能譜中的 Cu Kα 能峰解讀成薄膜中有銅元素的存在,那麼這些對應的金屬靶材將會被懷疑是被銅元素汙染。



圖 7.物鏡內電子束和 X 光射線路徑示意圖。① 來自試片中被入射 電子束照射微區的 X 光射線;② 來自下物鏡的 X 光射線;③ 來自 上物鏡的 X 光射線;④ 來自試片中非入射電子束照射區域的 X 光 射線;⑤ 來自銅環的 X 光射線。參考文獻⁽⁹⁾。

收集若干的 TEM/EDS 能譜後,發現 EDS 能譜中,Cu Kα 能峰強度經常隨分析物組成元素 的原子序增大而增強,如圖 9 中展示的關係。圖 9 的橫軸為原子序,縱軸為 Cu Kα 能峰強 度和分析物主能峰強度 (X) 的比值。這類規則性的銅訊號強度變化,隱隱指出某些銅訊號不 是 TEM 試片本身的真正 EDS 訊號。

圖 10(a) STEM HAADF 影像顯示一半導體元件部分完成的銅線,將電子束聚焦到紅點位置幾秒鐘,得到圖 10(b) 的 EDS 能譜,此時 Cu La 能峰和 Cu Ka 能峰同時存在,而且 Cu La 能峰比 Cu Ka 能峰高。比對圖 8 中金、箔、鈦 (金) 合金三層薄膜的 EDS 能譜(圖 10(c)-(e)),我們明顯發現這些 EDS 能譜的銅訊號只有 Cu Ka 能峰,沒有 Cu La 能峰。因為在金、箔、鈦 (金) 合金三層薄膜產生的銅訊號來自銅環,而非入射電子直接照射的微區。如圖 7 所示,撞擊銅環的高能電子是散射電子,能量為 200 KeV,此能量的電子足以穿入銅環數微米的深度後再產生銅的特性 X 光。產生後的 Cu La 射線能量只有 0.93 KeV,不足以穿透此數微米的距離逸出試片,而 Cu Ka 射線的能量為 8.04 KeV,足夠穿透此距離而逸出試片。所以從銅環產生的銅訊號只見 Cu Ka 能峰,不見 Cu La 能峰。原子序愈大的原子反射高能電子的能力愈強,所以 TEM 試片中組成元素的原子序愈大的微區,對應的 EDS 能譜中 Cu Ka 能峰愈高,圖 8 中各薄膜對應的 EDS 能譜,和圖 9 中統計的結果,都符合此論述。在當前常用的 STEM/EDS 成份映像圖中,對應重元素微區的 Cu 訊號也經常會比其他區域強烈許多,如圖 11 所示,Cu 訊號的分布區域明顯和金與銀的區域重疊。此時改用 Cu La 訊號成像可消除此種假象。



圖 8. 多層奈米薄膜材料系統與薄膜對應的 EDS 能譜。在 Al 薄膜的 Cu Ka 能峰接近零,在 SiO₂ 和 Ti 薄膜的 Cu Ka 能峰開始略為可見,在 Ti(Au) 薄膜的 Cu Ka 能峰清楚可見,在 Pt 和 Au 薄膜的 Cu Ka 能峰非常顯著。



圖 9. TEM/EDS 能譜中 Cu Kα 能峰強度與分析物的關係。橫軸 為原子序,縱軸為 Cu Kα 能峰強度和分析物主成份元素能峰強 度(X)的比值。



圖 10. TEM/EDS 能譜中 Cu 訊號的真偽判斷。(a) Cu 導線 STEM HAADF 影像;(b) 來自(a) 中紅點的 EDS 能譜;(c) 圖 8 中 Au 層的 EDS 能譜;(d) 圖 8 中 Pt 層的 EDS 能譜;(e) 圖 8 中 Ti(Au) 層的 EDS 能譜。紅色箭頭標示處為 Cu La 能峰位置,紫色箭頭標示處為 Cu Ka 能 峰位置。



圖 11. 奈米微粒的 STEM/EDS 成份映像圖。CuKα 訊號的強度隨結構組成的 原子序增大而增加。(感謝交大陳三元教授提供樣品)

六、TEM/EELS 成份映像圖的困擾

1991年,德國蔡司領先推出用 386 個人電腦控制的 Zeiss 912 TEM,成為 TEM 模式 EELS 成份映像技術的先驅,Zeiss 912 的能譜儀是裝在物鏡下方,是 TEM 機台的一部分,此型 TEM 在 1990年代中期進入台灣;接著是 Tecnai TEM,其 EELS 能譜儀裝在底片室下方,屬附加設備⁽³⁾。可惜的是,早期引進台灣具有 EELS 性能的 TEM 大都沒有被充分使用,主要的問題當然是 EELS 的操作比 EDS 複雜許多,必須先行數個前置測試操作,接著設置適當的能量偏移量和訊號收集時間後,才能真正收集元素訊號。如果對應元素的能量相差超過 600 eV,通常必須分段收集,不像 EDS 分析那般簡易,將電子束移到分析位置後,就可以啟動分析,全能譜同時收集訊號。近十年內新型的 EELS 能譜儀則可一次同時收集 2000 eV 範圍的能譜,相當於 EELS 全能譜。在台灣 TEM 領域,深悉 EELS 技術的只有少數一、二個電鏡實驗室,造成 EELS 使用的普及率遠低於 EDS。

做好 TEM 模式的 EELS 成份映像的步驟除了一般的 TEM 調機和 EELS 系統的自動調機 外,在 EELS 能譜儀的操作方面有四項主要的調整:零損失峰歸零、能窗設定、影像聚焦、 和電子束大小調整,最後加上設定適當的攝像時間。就能在 1-3 分鐘內獲得一訊號足夠的 元素映像圖。以下簡述此四項調整。

1. 零損失峰歸零

由於 EELS 的能量解析度可優於 1.0 eV,對環境的電磁場非常敏感,所以在經過二次自動調機之後,大概每二小時或者一直無法攝取正確的 EELS 映像圖時,就要檢查零損失峰是否仍在能譜中 0 eV 的位置。如果已經偏離,就要做歸零調整。



圖 12. Gatan EELS 能譜儀攝取元素映像圖控制面板。待設定 的參數包含:元素名稱(或原子序),邊刀種類,起始能量位 置,能窗寬度,和能窗位置等。

2. 能窗設定

啟動 Gatan 電子能量損失能譜儀的操作控制程式中的元素映像控制板,如圖 12 所示。 在控制板內各欄位輸入適當的數字,然後點選「OK」按鍵。圖 12 以矽元素為例,預設的 邊刃能量是 99 eV,此為元素態矽的邊刃能量,攝取元素態矽的映像圖時不用更動,如果要 攝取碳化矽 (SiC),氮化矽 (Si₃N₄),氧化矽 (SiO₂),或金屬矽化物中的矽 (Si),則此邊刃能 量要視化合物種類略微調動⁽¹⁶⁾。

典型能窗寬度 (slit width) 是 20 eV,對於高強度的低能量損失邊刃,能窗寬度可降至 4 eV;對於低強度的高能量損失邊刃,能窗寬度可增大到 40 eV。另一影響能窗寬度設定的因素是鄰近有沒有其他的元素邊刃,A 元素的三個能窗 (pre-edge 1, pre-edge 2, post edge) 不能 包含 B 元素的特性邊刃在內。設定 pre-edge 1 和 pre-edge 2 二個前置能窗的功能,在於利用 線性近似法 (紅色虛線) 推算出 post edge 能窗中的背景值,扣除後得到 post edge 能窗內真正 的元素訊號 (紅紫色區塊)。

3. 影像聚焦

幾乎所有顯微鏡,包括光學顯微鏡和掃描式電子顯微鏡 (SEM),都在正聚焦 (in-focus) 條件下攝像,唯有 TEM 是在略欠焦影 (under-focus) 條件下攝像。所有學過 TEM 拍照的學 生和工程師,包含筆者,都奉此為圭臬。在此慣性下,拍攝 EELS 元素映像圖時也沿用此規 則,結果是當然都拍攝不出清晰的 EELS 元素映像圖。雖然還是在 TEM 模式,拍攝 EELS 元素映像圖必須用正聚焦 (in-focus) 條件攝像。

從 EELS 能譜中,我們知道 (1) 形成 EELS 元素映像圖的電子劑量通常約數百倍小於形成 TEM 明場影像的電子劑量;(2) 形成 EELS 元素映像圖的電子能量是單一能量範圍 (4 eV -40 eV),不像 TEM 明場影像的成像電子涵蓋置 2000 eV 以上的範圍。從圖 13 中的示意圖 看出,對於此單一能量範圍又低電子劑量的影像使用欠焦條件攝像,微細特徵物將會變得模糊不清,如圖 13(a) 所示;而尺寸較大的特徵物則邊緣模糊不清,如圖 13(b) 所示⁽¹⁰⁾。圖 14 和圖 15⁽¹⁷⁾ 為實際的 EELS 元素映像圖和對應的 TEM 明場影像,完全符合圖 13 中描述的情形。



圖 13. 示意圖顯示正聚焦影像和欠焦影像的差異。(a) 微細特徵物; (b) 大尺寸特徵物。(b) 中的邊緣灰色帶區在影像中為模糊邊緣。參 考文獻⁽¹⁰⁾。

圖 14 中展示一鎢栓底部結構,在鎢栓下方的矽化鈷有一異常向上的針狀物。在圖 14(a) 和圖 14(c) 分別為略欠焦的 TEM 明場影像和正聚焦的 TEM 明場影像,很顯然地,在略欠 焦的 TEM 明場影像 (圖 14(a)) 中,各相界,例如如氮化鈦 (TiN) 和氧化物介電層之間的界 面,因為菲涅爾條紋 (Fresnel fringes) 之故而較明顯,矽化鈷 (COSi) 的異常針狀物的輪廓也 較明顯。但是和圖 14(a) 對應的圖 14(b) 中上揚的針狀矽化鈷幾乎不可見,而在圖 14(d) 中則 清晰可見。同樣的,在圖 15 中,正聚焦條件下拍攝的 O 映像圖 (b) 和 Cu 映像圖 (c) 都清晰 銳利,但是在略欠焦的條件下拍攝的 Cu 映像圖 (d),銅線的邊緣就模糊不清,明顯呈現圖 13(b) 影像示意圖中邊緣模糊的特性。



圖 14. EELS 鈷 (Co) 元素映像圖與對應的 TEM 明場影像。(a) 略欠焦的 TEM 明場影像;(b) 略欠焦的 Co 映像圖;(c) 正聚焦的 TEM 明場影像;(d) 正聚焦的 Co 映像圖。參考文獻⁽¹⁷⁾。

4. 電子束大小調整

由於形成 EELS 元素映像圖的電子劑量數百倍小於對應的 TEM 明場影像,所以拍攝 EELS 元素映像圖時,電子束的直徑應盡可能地接近數位攝影機的大小⁽¹⁰⁾,使通過試片的電 子盡可能地集中在分析的區域,貢獻至元素映像圖的訊號,縮短攝像時間,減少試片飄移效 應,並能獲得足夠電子劑量的元素映像圖。

除了前述的儀器調整操作外,要得到良好的 EELS 分析結果,最首要的先決條件是 TEM 試片要夠薄。試片厚度最好在待分析元素的非彈性散射自由平均行程內⁽¹⁸⁾,當試片厚 度超過非彈性散射自由平均行程後,多重非彈性散射的機率會提升,低損失能量的特性邊 刃訊號將會經由多重疊加後會延伸至緊鄰於後的特性邊刃,演化成錯誤的元素訊號。圖 16 顯示一典型的此類案例⁽¹⁷⁾。在 EELS 能譜中,矽有二個特性邊刃可用,Si-L (99 eV)和 Si-K (1839 eV),Si-L 的訊號強度至少是 Si-K 訊號強度的百倍。所以一般情況下,矽的 EELS 分 析以 Si-L 邊刃為首選。當 TEM 試片厚度在 80-100 nm 之間時,使用 Si-L 邊刃形成的矽元 素映像圖經常會產生如圖 16(b) 的錯誤訊息。圖 16(b) 中有二異常處,(1) TiN 阻障層有矽的



圖 15. TEM 明場影像和 EELS 元素映像圖。(a) TEM 明場影像;(b) 正聚焦的 O-K 映像圖; (c) 正聚焦的 Cu-L 映像圖;(d) 略欠焦的 Cu-L 映像圖。參考文獻⁽¹⁷⁾。

訊號,(2) 在二氧化矽介電層幾乎沒有矽的訊號。改用 Si-K 邊刃形成的矽元素映像圖,這二 個異常可被完全消除,如圖 16(d) 所示,而且訊號強度的強弱符合 矽 > 二矽化鈦 (TiSi₂) > 二 氧化矽 (SiO₂)。但缺點是訊號強度太低,從圖 16(e) 強度分佈圖可看出,對應於圖 16(d) 中 藍色矩形區域的積分強度只有 70-110;對於 Si-L 邊刃形成的矽元素映像圖,相同的寬度, 通常有數百,甚至上千的訊號強度。



圖 16. 厚 TEM 試片中 Si 映像圖中的假象。(a) TEM 明場影像;(b) Si-L 映像圖;(c) Ti-L 映 像圖;(d) Si-K 映像圖;(e)(d) 中藍色矩形區的強度分佈圖。參考文獻⁽¹⁷⁾。

六、結論

現代的 TEM/STEM 系統是一構造精細,功能強大且複雜的材料分析儀器,提供多種影像、電子繞射、成份分析技術,對應的解析度達到奈米和原子級的範圍,目前已成為奈米材料科學與工程在材料和元件開發的研究利器,尤其在協助半導體 50 奈米節點以下的製程開發,TEM 更扮演著重要的角色。隨著台灣半導體奈米製程技術領先全世界後,對 TEM 分析的需求量也日益水漲船高,目前每個月的 TEM 分析量估計已超過六萬。對應如此龐大的數量的 TEM 分析,有關 TEM 的儀器操作,分析技術的選擇,訊號收集與資料分析等相關知識也應該從量變晉升到質變。因為 TEM/STEM 系統的複雜性與高解析度,在產生奈米級和原子級訊號的同時也無可避免地引入一些同級和次級的背景訊號與雜訊。如果誤將這些背景訊號與雜訊解讀為實際的材料訊息,將會給研發部門和製程改善的工程師帶來莫大的困擾。因此,使用 TEM 從事材料分析的工作者,務必先充分瞭解 TEM/STEM 各種分析技術的正確操作方法與正確應用領域,使用適當的操作參數攝取訊號,然後正確地解讀訊號的真偽,盡可能排除夾雜在 TEM 高解析訊號中的雜訊與偽訊,萃取真正的材料訊息解決工程與研究上的問題。願本文中討論的這幾種常見的 TEM 分析問題,對 TEM 使用者和有 TEM 資料使用者,在選擇 TEM 分析技術和判讀 TEM 資料時有所助益。

參考文獻

- David B. Williams and C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, Microscopy, part 1, New York: Plenum Press, (1996).
- 2. J. W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, New York: Van Nostrand Reinhold Company, (1976).
- 3. Joseph I. Goldstein, Practical Scanning Electron Microscopy, 3rd. ed., New York: Plenum Press, (1977).
- Gianluigi Botton, "Analytical Electron Microscopy" in Science of Microscopy, edited by Peter Hawkes and John C. Spence, Chapter 4, 273-405 (2007).
- 5. John C. H. Spence, High-Resolution Electron Microscopy, 2nd ed., New York: Oxford University Press, Inc. (1988).,
- 6. Please refer to the website: https://cemas.osu.edu/capabilities/tecnai-f20-tem-formerly-produced-fei.
- 7. Please refer to the website: https://nano.tau.ac.il/sites/shtanslenglish.tau.ac.il/files/media_server/Nano/F20% 20TEM.pdf.
- 8. Ludwig Reimer, Transmission Electron Microscopy, 3rd. ed., New York: Springer-Verlag, (1993).
- 9. David B. Williams and C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, Microscopy, chapter 35, New York: Plenum Press, (2009).
- 10. 鮑忠興和劉思謙, 近代穿透式電子顯微鏡實務, 第二版, 台中: 滄海書局 (2012)。
- Ren-Der Jean, Wei-Da Cheng, Meng-Hsuan Hsiao, Fu-Hsuan Chou, Jong-Shing Bow, Dean-Mo Liu, *Biosensors and Bioelectronics*, 52, 111 (2014).
- 12. 鮑忠興, 江正誠, 曾肅良,「以奈米材料分析技術鑑定宋代汝窯」, 第二屆文物藝術品科學鑑定技術論文研討會, 115-136, 台北 (2016)。
- 13. 鮑忠興, 江正誠, 曾肅良,「應用微奈米材料分析技術探索古瓷器釉層的奥秘」,《美的科學-風格・鑑定・修 復》, 295-312, 臺南市: 美術館印行 (2019)。
- J. S. Bow, "Analysis of Co-deposited Ti-Hf Thin Film on (0001)6H-SiC by HRTEM, Energy-selected and Hollow Cone Images", Proc. Micro. Soc. Amer., 978-79 (1994).
- 15. Chun-Ying Tsai, Yuan-Chih Chang, Ivan Lobato, Dirk Van Dyck & Fu-Rong Chen, Scientific Reports, 6, 27701 (2016).
- 16. C. C. Ahn and O. L. Krivanek, in EELS Atlas, published by Gatan Inc., USA (1983).
- 17. J. S. Bow, W. T. Chang, Y. M. Tsou, H. S. Chou, and C. Chiou, "Applications of EELS to Semiconductor Devices Failure Analysis by Using a 300 keV TEM", *Conference Proceedings from the 28th International Symposium for Testing and Failure Analysis*, November 3-7, (2002).
- 18. R. F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd ed., New York: Plenum Press, (1996).

作者簡介

鮑忠與先生 1994 年於美國亞利桑那州立大學,固態科學中心,材料科學與工程研究所得到博士學 位。目前以材料分析專家職位任職於宜特科技股份有限公司總經理室。

Jong-Shing Bow received his Ph.D. in Ph.D. program of Science and Engineer of Material, Center for Solid State Science (CSSS), Arizona State University (ASU). He is currently a Material Analysis Expert in President Office, Integrated Service Technology Inc. (iST), Hsinchu, Taiwan, ROC.