

TEM/STEM深化材料成分解析 EELS精準解析輕元素

● 鮑忠興

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)具有原子級的影像和化學成分解析能力^[1]，是公認的奈米材料分析利器。廿一世紀後，隨著半導體製程進入奈米節點，金屬化製程也從鋁製程改變為銅製程，電晶體的結構由平面的MOS轉成三維的鰭狀(Fin Shape)。

隨著半導體元件尺寸的縮小、結構與材料的改變，半導體元件研發對TEM分析的需求愈來愈高。由於TEM操作系統的精進，如今的中高階TEM多具備有掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)的功能，而且可以靈活切換操作模式。

由於半導體業界尤其是台灣，對TEM/STEM數據分析質與量的需求與日俱增，已明顯高於學術和研究單位的標準。為配合這些分析的需求，TEM大廠近廿年來除了提升影像解析度外，也大幅優化了成分分析的效率和辨識能力。加裝在TEM/STEM上的成分分

析儀器以EDS和EELS為主。和EDS相比，EELS的操作程序和資料處理程序複雜許多，價格也較高，導致其應用程度遠低於EDS。但是EELS的能量解析度和空間解析度更好，因此EELS在TEM/STEM成分分析領域仍占有不可或缺的位置。下文將概述EELS的功能與特點。

EELS能量分析儀簡介

EELS是電子能量損失譜術(Electron Energy Loss Spectroscopy)的英文縮寫，是附屬於TEM的一種成分分析技術。此成分分析技術收集的訊號是入射電子，也就是從TEM電子槍發射出來後穿過TEM試片的電子。這些電子分成三大類：未被散射電子(Un-scattered Electrons)、彈性散射電子(Elastically Scattered Electrons)和非彈性散射電子(Inelastically Scattered Electrons)。

這些電子進入EELS能譜儀，經電磁透鏡偏折後，依其能量呈線性排列，並在放大後進入能量偵測器，經訊號

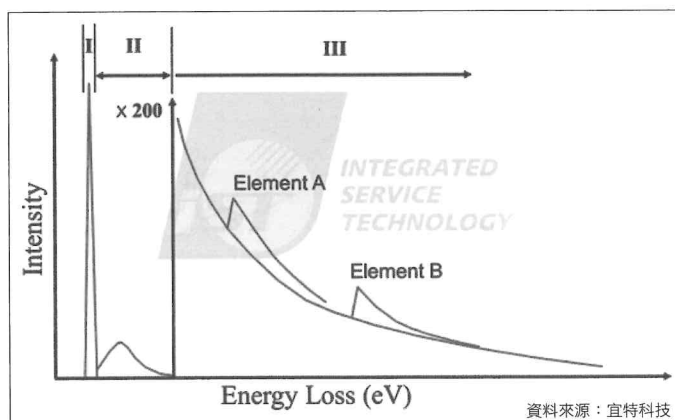


圖1 EELS全能譜示意圖。EELS全能譜共分三區，分別為(I)零損失峰(-5.0~-5.0eV)；(II)低損失區(5.0~50.0eV)；和(III)核損失區(>50.0eV)

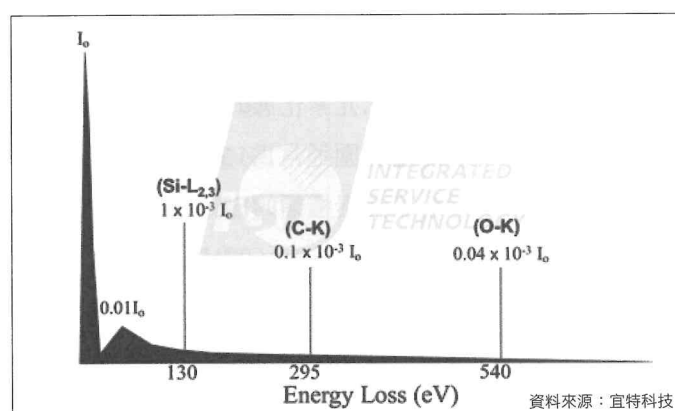


圖2 EELS全能譜示意圖。EELS能譜的訊號強度隨能量損失的增加而急遽下降

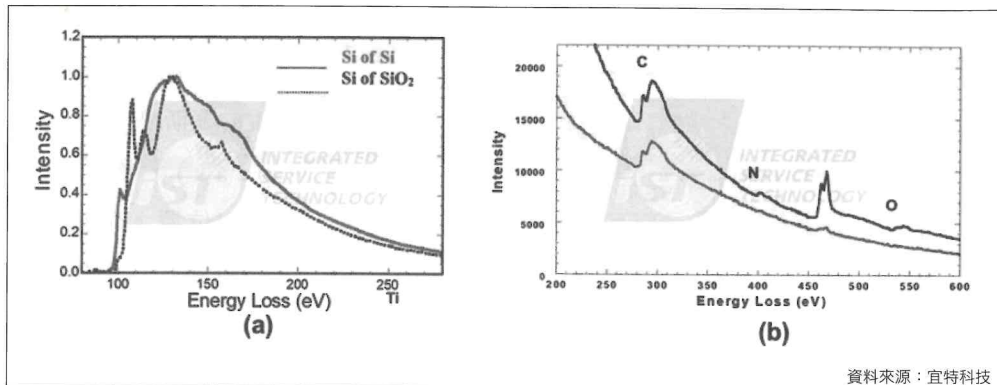
處理後，即形成如圖1所示的EELS全能譜。其橫軸是能量損失，縱軸是強度（或劑量）。整個EELS能量損失譜圖分為三區，零損失峰(Zero Loss Peak)、低損失區(Low Loss Region)與核損失區(Core Loss Region)^[2]。

零損失峰由未被散射電子和彈性散射電子組成。當能譜來自於夠薄的試片時，零損失峰的訊號強度通常占總體

能譜的98%以上。零損失峰的形貌接近尖銳的高斯峰(Gaussian peak)，峰值落在0eV位置。低損失區的範圍約從5.0eV至50.0eV，其訊號來自於撞擊到試片原子外層電子的非彈性散射電子。低損失區的形貌則是較寬且稍有點變形的高斯峰，其峰值位置隨材料而異，大致落在15.0eV至30.0eV內。50eV以後的區域則稱為核損失區，由撞擊到試片原子內層電子的非彈性散射電子組成。此區域的能譜表現為1個訊號強度逐漸下降的背景訊號，但在某些特

定的能量位置，其訊號強度會急遽上升，再緩緩下降，形成類似鋸齒形狀的訊號，稱之為邊刃(Edges)，而非能峰(Peaks)。

這些疊加在背景訊號上的邊刃稱之為特性邊刃(Characteristic Edges)，各有其對應的元素。特性邊刃剛上升的位置稱為起始能量，對應該元素在被分析材料內的鍵結能量(Bonding Energy)，由



資料來源：宜特科技

圖3 典型EELS能譜。(a)純矽和二氧化矽的矽L特性邊刃的EELS能譜，顯示範圍~200eV；(b)用於呈現元素成份分析的EELS能譜，顯示範圍400eV

於每條邊刃都有特定的微細結構(Fine Structure)，從這些微細結構可以推斷其晶體結構訊息或者是能帶結構，因此稱之為特性邊刃。從起始能量的位置則可以判斷元素的種類，例如碳的起始能量位置在284eV，氧的起始能量位置在532eV。

零損失峰、低損失區與核損失區三區的訊號強度差異可達千倍以上。理想的EELS分析情境下，其試片厚度應確保在入射電子在行經試片的過程中，只有一次散射。當使用200KV的TEM，對此類試片進行EELS分析時，如果零損失峰的峰值強度為 I_0 ，則低損失峰的峰值強度約為 $0.01I_0$ ，而矽L特性邊刃(Si-L edge)的最高強度約為 $1 \times 10^{-3}I_0$ ，碳K特性邊刃(C-K Edge)則為 $0.1 \times 10^{-3}I_0$ ，氧K特性邊刃(O-K Edge)的最高強度約為 $0.04 \times 10^{-3}I_0$ ，隨著損失能量的增加，訊號強度會急遽降低，如圖2所示。

由於訊號強度變化大，且能量解析度高，因此EELS能譜並不會以全能譜的方式顯示，而是以區段顯示。一般而言，顯示元素化態的EELS能譜，其顯示能量範圍通常為150至200eV；而顯示組成元素種類的EELS能譜，顯示能量範圍約為400至600eV，如圖3所示。

當顯示能量範圍超過600eV後，高能量損失特性邊刃的訊號強度會過低而難於辨認。此時須針對高能量損失的邊刃局部放大。根據圖2可知，矽L特性邊刃的訊號強度通常是氧K特性邊刃的25倍。因此分析二氧化矽的EELS能譜會如圖4(a)所示，幾乎看不見氧K特性邊刃。必須放大縱軸，才能清楚顯示氧特性邊刃，如圖4(b)所示，然而這又造成低能量損失區域飽和，導致看不到矽L特性邊刃。

如同EDS能譜中常見的元素能峰有K、L、M等族的能峰一樣，EELS能譜的元素特性邊刃也有K、L、M等族。

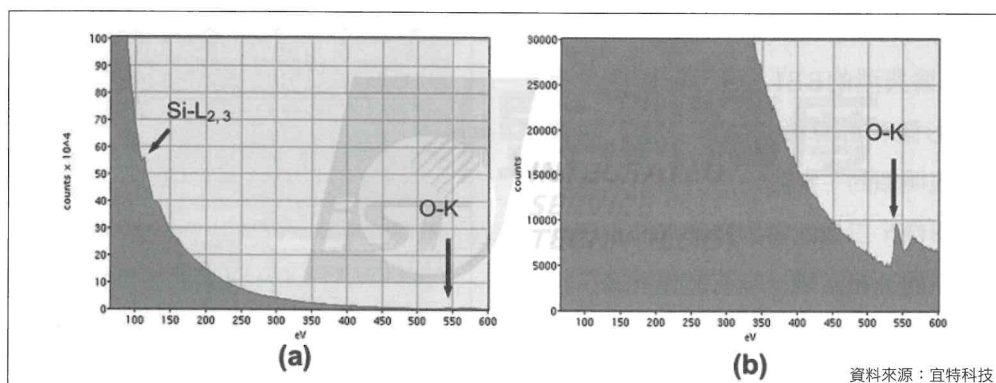


圖4 二氧化矽的EELS能譜，顯示範圍~560eV。(a)顯示矽L特性邊刃，但氧K特性邊刃訊號強度太低；(b)放大y軸，清楚顯示氧K特性邊刃，但低能量損失區訊號飽和

由被K軌域非彈性散射的入射電子形成的特性邊刃稱為K特性邊刃，同理類推L特性邊刃、M特性邊刃等。EELS能譜的特性邊刃的標示法有2種，一種如圖3，只標示元素代號，C、N、O；另一種則標示全名(元素代號加上特性邊刃的種類，如Si-L_{2,3}和O-K)，如圖4所示。

EELS成分映像的原理和操作模式

相較於EDS成分映像只能在STEM模式下進行攝取，EELS可以在TEM模式和STEM兩種模式中進行。在TEM模式下執行EELS成分映像時，若要獲得一個元素的成分映像圖，需要計算三個特

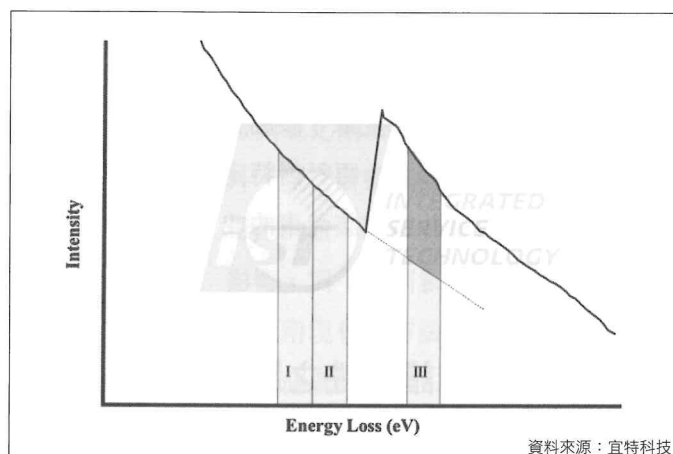


圖5 EELS三能窗成份映像法中能窗設定示意圖。能窗I和能窗II為邊刃前能窗，只含背景訊號；窗III為邊刃後能窗，包含元素訊號和背景訊號

定能窗的影像，兩個邊刃前影像(I和II)和一個邊刃後影像(III)，如圖5所示。

其中，兩個邊刃前影像都是背景訊號影像，而邊刃後影像(III)則是元素訊號和背景訊號的加成影像。透過邊刃前影像，可推算出邊刃後影像中的背景訊號強度(淺黃色區域)，將其扣除後的淨訊號(淺綠色區域)即為元素訊號。影像(III)中每一像素的背景訊號都被扣除

後，即可得到該元素的成分映像圖。

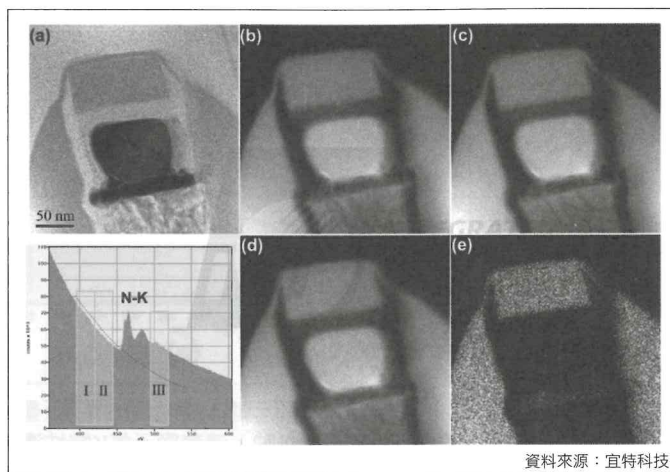
圖6為典型的EELS邊刃前影像、邊刃後影像和計算後得到的氮成分映像圖。很明顯的，無論是邊刃前影像或邊刃後影像，三個能窗影像都無法正確地顯示氮的分布區域，唯有經過計算，扣除背景訊號後的影像才能正確地顯示氮的分布區域，如圖6(e)所示。

如今的EELS成分映像大多在STEM模式下執行，與STEM/EDS成分映像一樣，STEM/EELS成分映像也使用了能譜影像(Spectrum Image)技術，亦即STEM影像中每一像素都紀錄了該點對應的EELS能譜。離線後，再針對特定元素設定3個能窗，計算出該元素的成分映像圖。

EDS和EELS能譜特性之比較和應用

表1整理了TEM/EDS分析和TEM/EELS兩種分析技術的優缺點。和EDS相比，EELS分析的主要優勢是能量解析度高，可以鑑別元素的化態，缺點則是操作和資料處理較為複雜。如果要進行定量分析，做EELS的TEM試片厚度必須要小於一個非彈性散射自由平均行程(L)，以避免入射電子離開試片前產生多次非彈性散射。L的長度隨TEM的操作電壓升高而增加，隨試片元素的原子序增加而縮短。

EELS分析是一種TEM奈米成分分



資料來源：宜特科技

圖6 EELS全能譜示意圖。EELS能譜的訊號強度隨能量損失的增加而急遽下降

表1 TEM/EDS 分析和 TEM/EELS 分析的優缺點比較

	EDS	EELS
能量解析度	≥ 130 eV @ Mn Ka	< 1.0 eV for FEG TEM
空間解析度	3 ~ 8倍電子探束 (視試片厚度和元素而定)	~電子探束 (probe size)
成分訊息	對於原子序 > 13 的元素較佳	對於Li, B, C, N, O等輕元素較靈敏
元素化態訊息	無	有
訊號背景	低	高
試片厚度限制	厚 (> 20 nm)	薄 (20 ~ 40 nm)
儀器操作複雜性	低	高

析，是EDS分析以外的另一種能量型成分分析技術。EELS的優點是能量解析度高，對於場效電子槍TEM，其能量解析度優於1.0eV，可辨別元素的化態。與EDS相比，EELS對鋰、硼、碳、氮、氧等輕元素的偵測效率更好，但是對高原子序的重元素的偵測效率較差。

(本文作者為宜特科技材料分析顧問)