

硬X光光電子發射能譜

廖彥發博士

國家同步輻射研究中心 X 光散射小組

硬 X 光光電子發射能譜 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) 是近年來迅速發展的非破壞性檢測技術，它可應用於半導體多層膜內膜層或其界面的分析 (例如二維材料與高介電材料異質界面電阻) 或能源材料分析 (例如固態電池界面的電阻或電池 SEI 膜的形成) 等方面研究。HAXPES 技術結合高元素靈敏度與高探測深度，使其在材料的元素分析、化學組態鑑定及電子結構能譜方面具備強大的解析能力，從而理解材料內膜層或是界面間的化學價態與電子結構組成及其相關物理和化學性質 [1]。

X 光光電子能譜 (XPS) 技術原理如下：當 X 光入射進入樣品時，X 光光子與材料中的原子相互作用，激發內層電子 (通常為核心能階電子) 攜帶足夠能量逃逸出材料表面。逃逸光電子具有特定動能，計算公式如下：

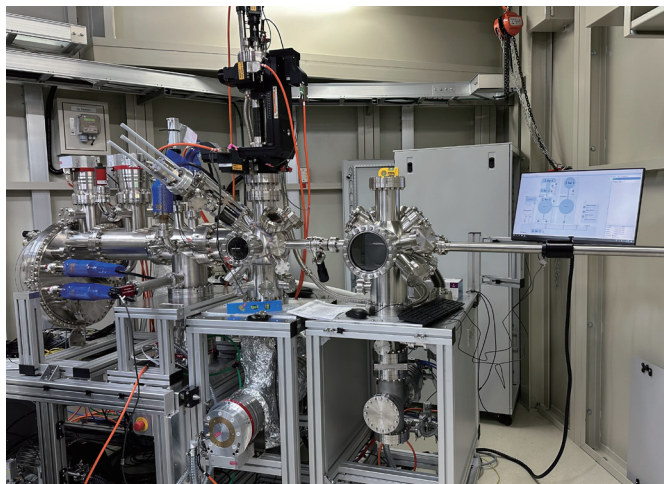
$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

其中 E_k 是光電子的動能， $h\nu$ 是入射 X 光的光子能量， E_b 是電子的束縛能， ϕ 是材料的功函數。通過測量光電子的動能，可以反推出其束縛能，這與特定元素的化學狀態及電子結構直接相關。而 HAXPES 利用高能入射 X 光 (通常在 3-10 keV 範圍內) 作為激發光源，除了可以量測較深層核心能階之外，所產生較高動能的光電子也會增加其從樣品內部的逃逸距離，所以相較於傳統 XPS 可具備較高的樣品探測深度 (光子能量 8 keV 約 10-50 nm 逃逸深度)，這對於研究層狀

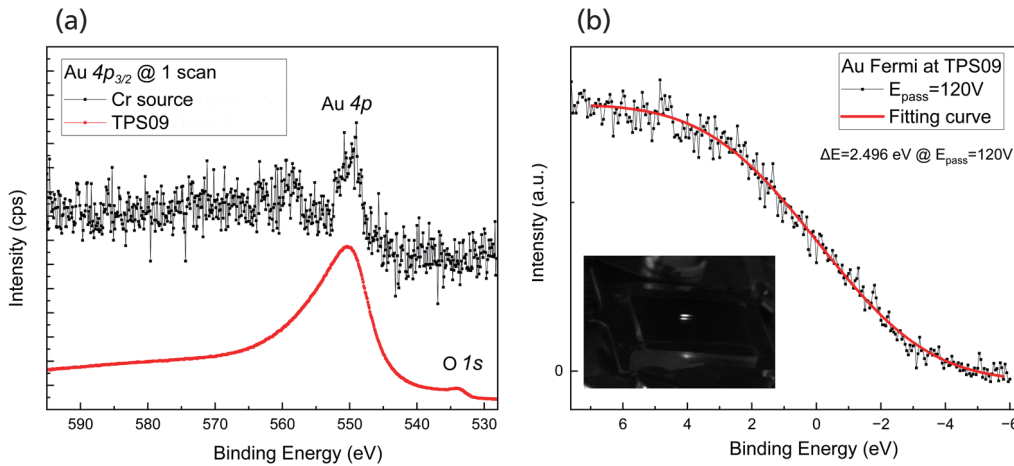
結構或多層膜材料系統 (如金屬 - 氧化物 - 半導體結構) 至關重要。隨著半導體元件進入奈米尺度，許多分析方法因靈敏度不足而無法準確測量分析。穿透式顯微鏡雖能勝任奈米尺度的分析，但樣品製備過程可能導致樣品損傷。因此，非破壞性分析技術對於奈米尺度半導體元件的研究至關重要。

HAXPES 是具有高靈敏度的非破壞性分析技術，特別適合奈米尺度的半導體元件。硬 X 光激發的高能光電子能夠測量被表面薄膜覆蓋的半導體結構 (例如金屬電極或保護層)。利用其卓越的元素分辨率和高探測深度，HAXPES 能精準地針對內膜層或界面進行測量，分析樣品特定深度之化學組態與電子結構。此外，HAXPES 還可以在施加電壓下動態測量元件或多層膜結構中的內膜層或膜層界面的變化。在施加電壓下，檢測到的光電子能譜能真實反映元件操作時的化學鍵合狀態，並顯示裝置內部的動態電子結構。HAXPES 被廣泛應用於研究金屬氧化物半導體裝置的化學組態和能帶結構 [2]，也用於分析金屬 - 絕緣體 - 金屬電阻變化記憶體中因電壓變化而引致的化學鍵合狀態變化 [3]。

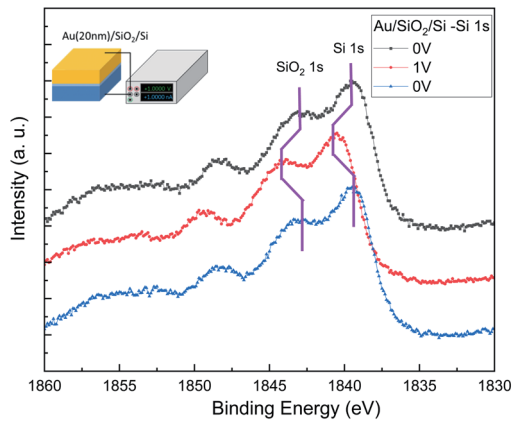
考量台灣在半導體研發與產業方面的需求，本中心規畫在 TPS 47A 光束線上建立 HAXPES 實驗站。2024 年完成該實驗站的建設，目前置於 TPS 09A2 光束線進行測試 (圖一)。利用 TPS 的高亮度光源，其強度為一般實驗室光源的 100 倍，顯著提升了 HAXPES 實驗數據的擷取效率。我們在 TPS 09A2 實驗站的測試實驗中，選用光子能量 8 keV 之 X 光和鉻靶實驗室光源 (光子能量 5.4 keV) 對 Au(20nm)/SiO₂/Si 多層膜進行測量，除了獲得 Au 4p 軌域核心能階和價帶 (valence band) 光譜外 (圖二)，還取得 Si 1s 軌域核心能階的光譜數據 (圖三)。因為 Si 1s 軌域光電子能夠穿過表面 Au 電極層被光電子能量儀測量到，顯示本實驗的探測深度超過 20 nm。此外，我們以 Au(20nm)/SiO₂/Si 多層膜作為 HAXPES 臨場實驗測試樣品，依序在未施加電場 0V，在外加 1V 電場，再回到 0V 電場不同條件下所量測的 Si 1s 軌域核心能階。結果發現，在 0V 外加電場下，Si 1s 軌域核心能階有兩種價態 (S⁰-Si 與 Si⁴⁺-SiO₂)；施加 1V 電場後，Si 1s 軌域核心能階偏移 1V，移除外加電場後，Si 1s 軌域核心能階則恢復至未加電場的狀態。這些實驗數據不僅證明了 HAXPES 具備高探測深度 (>20 nm)，還顯示出在本實驗站可針對多層膜或是半導體元件進行臨場 HAXPES 實驗的可行性。



圖一 在 TPS 09A2 的 HAXPES 實驗站，並具備不同的臨場測量環境 (外加電場，變溫等)。



圖二 (a) 利用鉻靶實驗室 X 光光源 (光子能量為 5.4 keV) 與 TPS 09A2 光束線 (入射光子能量為 8 keV) 量測金標準片 Au 4p 軌域核心能階。(b) 利用量測金標準片費米能階確定能量解析度，小圖為 TPS 09A2 聚焦光點 $< 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 。(TPS 09A2 因未裝置此能量區段之高解析分光晶體，待實驗站轉移至 TPS 47A 光束線後預估能量解析將優於 300 meV)。



圖三 臨場 HAXPERS 測試，外加電場參數依序為 0V - 1V - 0V，樣品中 Si 1s 核心能階隨著外加電場偏移。(小圖為實驗配置)

TPS 高亮度的優點可以成功克服高能量 X 光對於探測材料的光電子作用面積隨能量上升而減小，因而導致訊號過小的問題，例如圖二中，使用 8 keV 光源量測之光電子作用面積約僅有使用 5.4 keV 光源的 1/10。然而 TPS 高亮度光源彌補了此一缺失，進而實現了高元素靈敏度和高樣品探測深度的特性，使 HAX-PES 成為非破壞性測量的理想技術之一，充分符合奈米尺度半導體元件量測的需求。未來，期望此技術能在

更廣泛的應用領域中發揮作用，特別是在材料科學、能源材料、電子元件及量子材料的研究中。同時進一步拓展 HAX-PES 應用技術，以探索更複雜材料系統的化學組態和電子結構，為半導體研究的創新與發展提供強有力的支持。

參考文獻

1. C. S. Fadley, in *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, ed. J. Woicik, (Springer, Cham, 2016).
2. A. Ohta *et al.*, *Microelectron. Eng.* **178**, 80 (2017)
3. T. Szyjka *et al.*, *Phys. Status Solidi RRL* **15**, 2100027 (2021).

IPAC25

16th International Particle
Accelerator Conference

TAIPEI, TAIWAN
1-6 June 2025