

第三章 實驗設備與分析儀器

3-1 製程設備（五靶濺鍍系統）

本實驗利用直流磁控五靶濺鍍系統來製備自旋閥多層薄膜，圖 3-1 為濺鍍儀器裝置圖。本系統主要分為成長薄膜的主腔體(growth chamber)，和具有退火及產生電漿氣體功能的裝料腔(loading chamber)兩部分。

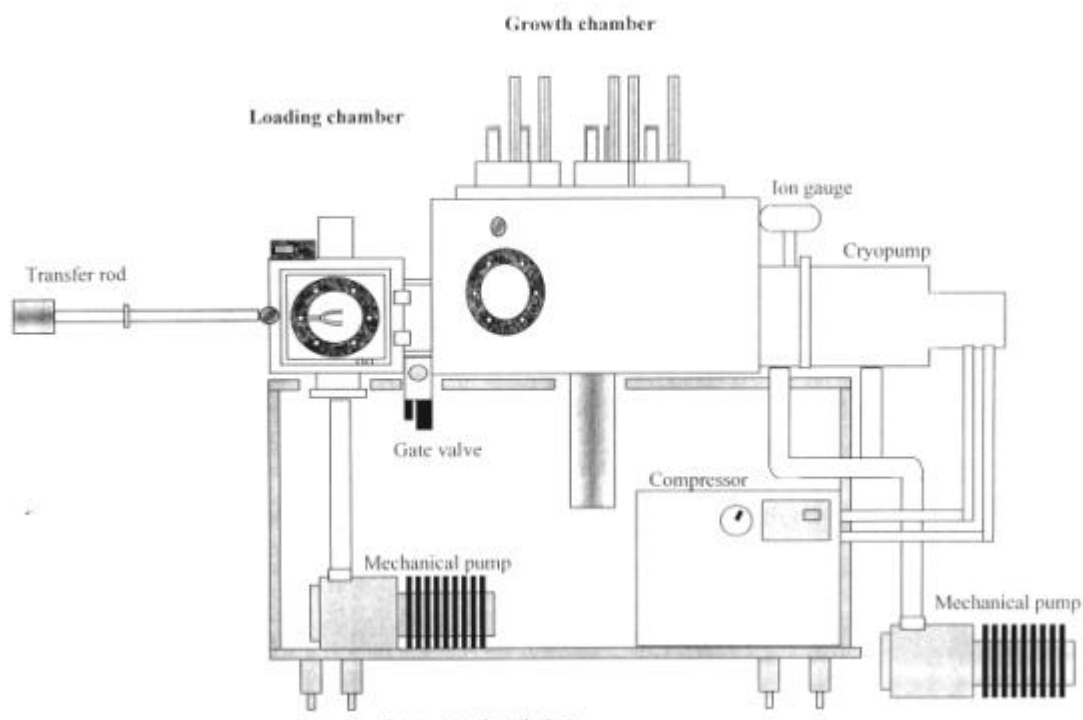


圖 3-1 濺鍍儀器裝置圖

主腔體中備有五支濺鍍槍(sputtering cathode)，可濺鍍五種不同的靶材。基板座(holder)可公轉使每個靶材均能正對著基板。鍍膜過程中，基板座可同時自轉使薄膜分佈更均勻。在升溫製程時，

則利用轉盤的公轉，使試片每轉一圈就回到加熱燈座下稍作加溫，藉以達到持溫的目的。

在裝料腔中設有電漿產生器，可通入氬氣或氧氣，使產生氬氣或氧氣的電漿氣體，達到乾蝕刻或氧化薄膜的目的。另外設有加熱裝置 (heater)，可在真空或氣氛中進行退火實驗。

為了達到高真空的環境，我們的抽氣及真空量測設備如下：

- a. 冷凍邦浦 (cryopump)：為高真空或超高真空用邦浦，其特點是乾淨、無油氣污染，工作壓力範圍為 $10^{-3} \sim 10^{-10}$ Torr。
- b. 機械邦浦 (mechanical pump)：為低真空抽氣或作為前級用邦浦，工作壓力範圍為 $760 \sim 10^{-3}$ Torr。
- c. 離子真空計 (ion guage)：為高真空系統中普遍使用的真空計，優點是準確度高，工作壓力範圍為 $10^{-5} \sim 10^{-12}$ Torr。
- d. 熱偶真空計 (thermocouple gauge)：量測範圍為 $760 \sim 10^{-3}$ Torr。

系統電流的供應方式有兩種：一為直流偏壓 (DC)，一為高頻電壓 (RF)。本濺鍍系統包含大、小兩個腔體，抽氣設備是由冷凝幫浦串聯一機械旋轉幫浦，兩者同時運轉時真空度可達 $4 \sim 7 \times 10^{-7}$ torr。主 (大) 真空腔平時保持高真空，試片基板由小真空腔，經由機械手臂放入大真空腔中，可提昇抽至高真空度的效率及減少主 (大) 腔體受外界的污染。

濺鍍的基本原理是將加速了的離子轟擊固體表面，離子在和固體表面的原子交換動量之後，就會從固體表面濺出原子，此現象為濺射 (Sputtering)。濺射是真空鍍膜方法之一。首先真空室 (vacuum chamber) 先抽到高真空 (至少 10^{-7} torr)，以減少諸如 O_2 和 H_2O 等之污染源。之後回填 (back-filled) 鈍氣 (inert gas，通常是氬氣) 到 $1 \sim 20$ mtorr 的範圍。通常陰極 (cathode) 上裝載的是靶材

(target), 而陽極(anode)上裝載的則是待鍍物(試片基板或碟片), 為使於濺鍍氣體 (sputtering gas) 中電漿 (plasma) 能夠點燃, 將陰極加到數百伏特電壓。陰極所加的電壓相對於陽極而言是負的, 因而游離的氬正離子被加速往陰極表面飛去。當氬正離子與靶材表面發生碰撞時, 靶材表面原子被撞擊出而飛向置於陽極的基板並鍍在基板表面。

當使用的靶材是絕緣材料時, 若和直流濺鍍一樣是使用供給直流電源, 則在靶材上會急速的累積正電荷, 使原先的陰極電位由負轉為正性, 如此輝光放電將很快熄滅, 而不能執行濺鍍的工作。因此替代的是在陰極端上加上 13.56 MHz 的射頻電壓, 陰極靶材在如此高週波的電性變化下, 使得累積的正電荷能被電子中和, 並導致一直流負偏壓的電位降, 使輝光放電得以進行不斷。

濺鍍系統主體結構分述如下：

- (1) 濺鍍源：在陰極與陽極的電源供給方式有兩種, 一為直流偏壓 (DC), 一為高頻電壓 (RF)。兩極之間的壓差使存在系統中的微量電子加速在相互垂直的電場與磁場作用下, 以螺旋路徑向陽極前進, 在獲得具高速後的電子與導入的氬氣撞擊, 而使氬氣游離並引發輝光放電, 其如原理部份所述。兩極間因電子或離子高速撞擊產生高熱, 必須有循環冷卻系統輔助冷卻。可使用濺鍍源由一個環狀磁鐵來提供磁場效應而其外圍可加上一個電漿的限制屏障 (plasma shield), 使之效率提高。利用氣動式遮板, 於鍍源起動而尚未穩定時作為靶源與基板之間的遮蔽。
- (2) 承載總成：基板置於電動馬達驅動的行星式承載基座上, 基板可以單純定位自轉, 亦可公轉同時帶動自轉, 因此薄膜性質有相當好的均勻性。

- (3)抽氣設備：機械幫浦與冷凝幫浦組成，使得系統能達 10^{-7} torr 的高真空，提供一個相當潔淨的鍍膜條件。
- (4)監測設備：x 量測系統壓力值之離子真空計 (ion gauge) 及電容式真空計 (capacity gauge)，分別量測系統高真空時壓力及系統工作的壓力。
- 3 量測氣體流量的流量計。
- (5)氣體供給系統：濺鍍所用的氣源由高壓氣體供應，主要有氬氣(Ar) 及反應式濺鍍所需的反應氣體(氮氣 N_2)。
- (6)load lock 裝置：此項裝置由一小真空室和抓桿構成，藉助此項裝置使我們不必破濺鍍室的真空，即可快速抽換濺鍍的試片。

3-2 樣品振盪磁測儀(Vibrating-sample magnetometer, VSM)

此量測方法為 Foner 所提出，其原理為待測試片於線圈附近振動引起磁通量變化，試片的形狀為棒狀或片狀，將試片固定於測試棒的一端，而測試棒的另一端與擴大器(Loudspeaker)連接或振動式機械裝置連接。當電流通過擴大器時，振動棒和試片以 80Hz 頻率振動，振幅約為 0.1mm，其振動方向與磁場垂直。由於樣品在磁場中振盪，使通過線圈的磁通量產生變化，在測試線圈(Detection coils)內造成電動勢隨時間變化。測試棒上裝置一標準試片(其飽和磁化量 M_s 為已知)，隨著測試棒振動時一起振動，亦可在參考線圈(Reference coils)上感應一電動勢，可比較測試線圈與參考線圈內所產生的電動勢差，電動勢差與待測樣品的磁矩成正比。VSM 裝置如圖 3-2 所示。

此量測方式可隨著樣品需求作適當的調整，且具有相當高的靈敏度，可偵測到的磁化量變化為 $5 \times 10^{-5} \text{ erg/Oe}$ ，磁場最大可加至 20000 Oe。

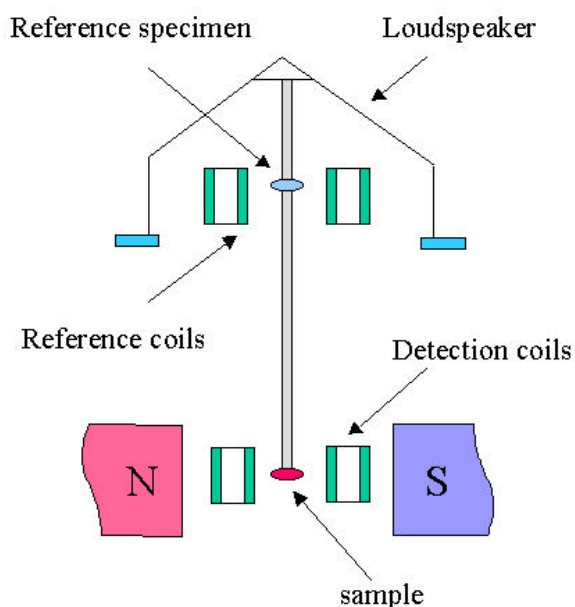


圖 3-2 樣品震盪磁測試儀

3-3 X 光薄膜分析技術

對於晶體結構分析，最常使用的為 X 光繞射。其基本原理為布拉格繞射定理(Bragg law)，如圖 3-3。

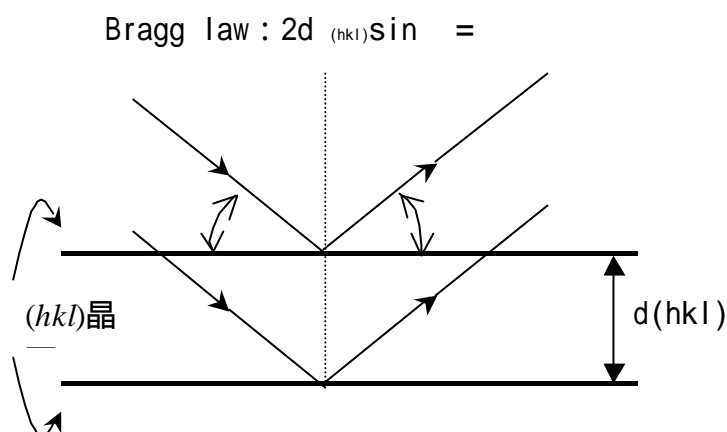


圖 3-3 布拉格繞射構圖。 λ 為 X 光波長， hkl 為米勒指數(Miller indices)。當滿足布拉格公式時，會產生建設性的干涉。

3-3.1 $\theta/2$ scan

儀器架設如圖 3-4。樣品旋轉軸稱為 ω 軸，而記數器旋轉軸稱為 2θ 軸。在做掃描時，樣品改變 ω 軸(θ 角為樣品表面與入射光的夾角)而記數器以 2θ 同步地跟著改變。當樣品在滿足布拉格定律(且 hkl 對應之結構因子(structure factor)不為 0)時，記數器可在該特定的 2θ 角度收到繞射訊號，

由圖 3-4 可看出，此掃描方法所得到的繞射峰，其所對應的晶面一定是平行於樣品表面。對於粉末或是多晶薄膜的樣品而言，由於各種晶面都是隨意分佈，因此總是可以在某些區域找到某些晶面正好是平行於樣品表面的情況，所以我們可以得到在繞射儀角度限制內各個晶面所對應的繞射峰。但對於單晶塊材或是磊晶薄膜而言，此掃描方

法只能得到某一族晶面(平行樣品表面的晶面)的繞射號。

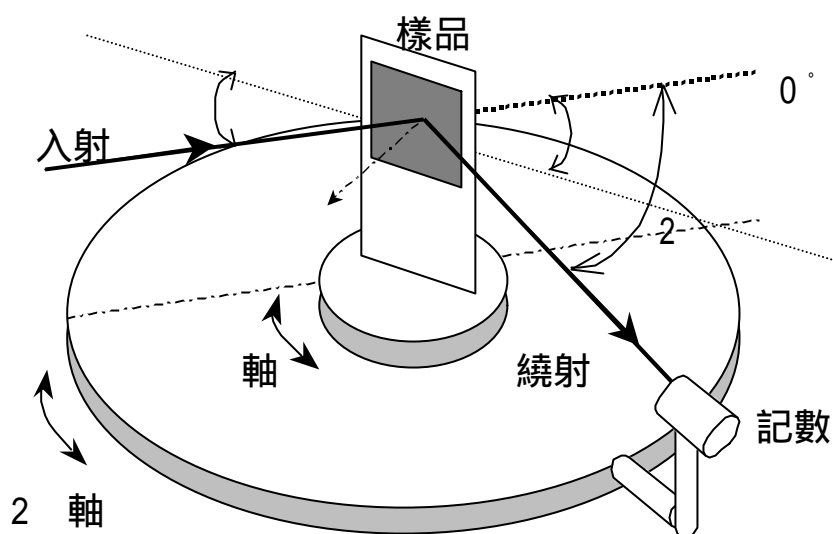


圖 3-4 $\theta/2$ scan 裝置示意圖。

3-3.2 Grazing Incident X-ray Diffraction, GID

由於薄膜或材料表面反應層的厚度，一般遠小於 X 光在材料內部的行徑距離，若是在做 X 光繞射量測時，將入射光束固定在很低的入射角位置，使 X 光僅穿透材料的表層深度，以獲得表層結構的繞射訊號，這種 X 光繞射量測方法，即稱為掠角 X 光入射法。

圖 3-5 所示為掠角 X 光繞射法的幾何示意圖，由於入射光束與試片表面的夾角很小，所以在進入試片內部時，X 光的行進路線主要是在表面薄膜層內。因此在量測時可得到較明顯的薄層繞射訊號。

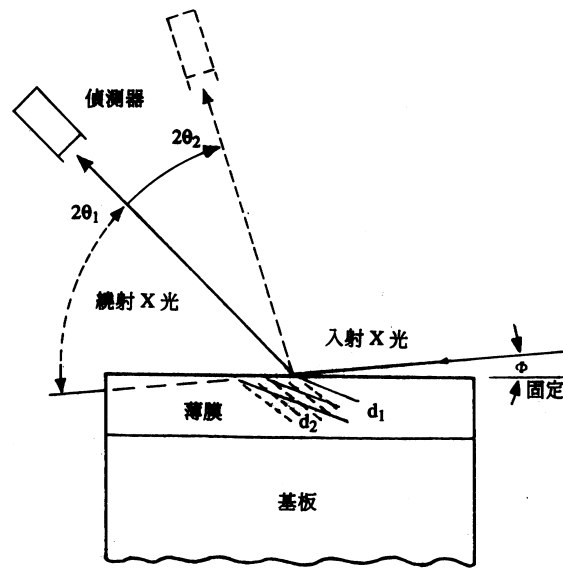


圖 3-5 所示為掠角 X 光繞射法的幾何示意圖

3-4 穿透式電子顯微鏡

電子顯微鏡簡言之，為利用電子與物質作用所產生之訊號來鑑定未知材料之區域結構 (Crystal Structure)、微細結構 (Microstructure)、化學成分 (Chemical Composition)、化學鍵結 (Chemical Bonding) 和電子分佈情況 (Electronic Structure) 的電子光學裝置。

電子顯微鏡配合 X 光能量分散光譜 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 及能量損失譜儀 (Electro Energy Loss Spectroscopy, EELS) 不僅可以分析材料結構，並且可以定量材料內部的成分，一直在材料學之研究上佔重要角色。

3-4.1 電子束與樣品作用

當高速電子束入射一薄樣品材料上時會發生彈性碰撞與非彈性碰撞並引起一連串反應，如圖 3-6。與樣品原子發生作用的電子可能產生彈性與非彈性的作用，這些發生作用的電子帶有樣品成分或結構訊息，因此被不同的分析儀器利用，作為分析樣品成分或結構的來源，以下將做簡單的介紹：

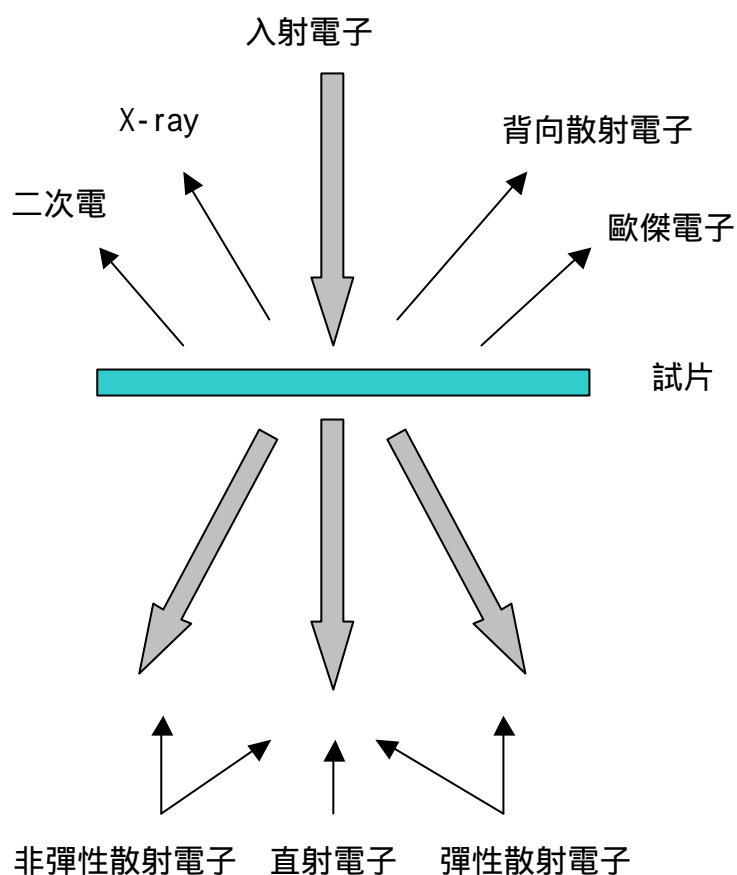


圖 3-6 電子束與薄樣品交互作用產生的訊號示意圖

(i) 彈性碰撞作用

當高能的入射電子進入樣品時，電子就會感受到原子之庫倫位能的影響，它可以不損失任何能量，而只是偏離其原本前進的方向，這個步驟我們稱之為彈性散射。若是經一次或多次碰撞而使電子方向改變九十度以上，且電子能射出表面，稱之為彈性後向散射電子 (Elastically Back-Scattering Electron)。

彈性散射電子若與晶體樣品的週期性位能作用，當符合布拉格條件 (Bragg's Diffraction) 條件時，彈性散射的電子能在某特定方向產生建設性干涉，我們稱為繞射圖形 (Diffraction Pattern)。此彈

性散射作用是貢獻到影像襯度，如高分辨率影像及雙光束下的缺陷影像。因此彈性散射電子基本上提供了材料內部顯微結構的訊息。

(i i) 非彈性碰撞作用

碰撞後電子能量有損失者，稱之非彈性碰撞。非彈性散射的步驟牽涉到激發原子內的電子到高能態；其重要機制包括了電漿(Plasmon)。若高能的入射電子能量夠大，則可分別擊掉原子內層(Inner-Shell)電子和外層(Outer-Shell)電子，而損失了特定的能量--高能的入射電子，亦能引起金屬晶體內部電子雲的集體震動(Collective Vibration)，我們稱之為微電漿(Plasmon)。入射電子因此必須損失特定的能量，此時稱之為電漿能損(Plasma Loss)。

非彈性散射電子比彈性散射電子更不局部化(Localization)；因此，非彈性散射電子無法被使用在高分辨結構影像，但是非彈性散射電子損失了某原子的特徵能量，因此我們可以使用能量損失譜儀來收集非彈性散射電子，用以分析材料內部的成份。另外，電子被游離後的原子呈非穩定態，外層電子由高能階回填到內層電子空隙時會釋放出能量，此釋放出的能量以電磁波形式傳遞出，我們稱之為特徵 X-光；或者激發另一外層電子，稱之為歐傑電子(Auger Electron)，兩者皆帶有成分訊息。由於穿透力不同，前者所提之特徵 X-光則深至 μm 級；但後者所提之歐傑電子，卻只能帶有表層厚度 10-20 Å 的訊息而已，其中特徵 X-光是後面會介紹的 EDS 收集分析的訊息。所以不管是特徵 X-光或是歐傑電子，藉由 X-光能譜的分析，我們亦可得到材料內部成分的訊息，若將鍵結較鬆的導電電子打出表面，即成二次電子(Secondary Electron)，其能量甚低(<50eV)。

3-4.2 電子顯微鏡系統

穿透式電子顯微鏡的基本構造如圖 3-7 所示，其中包括以下幾個部份：

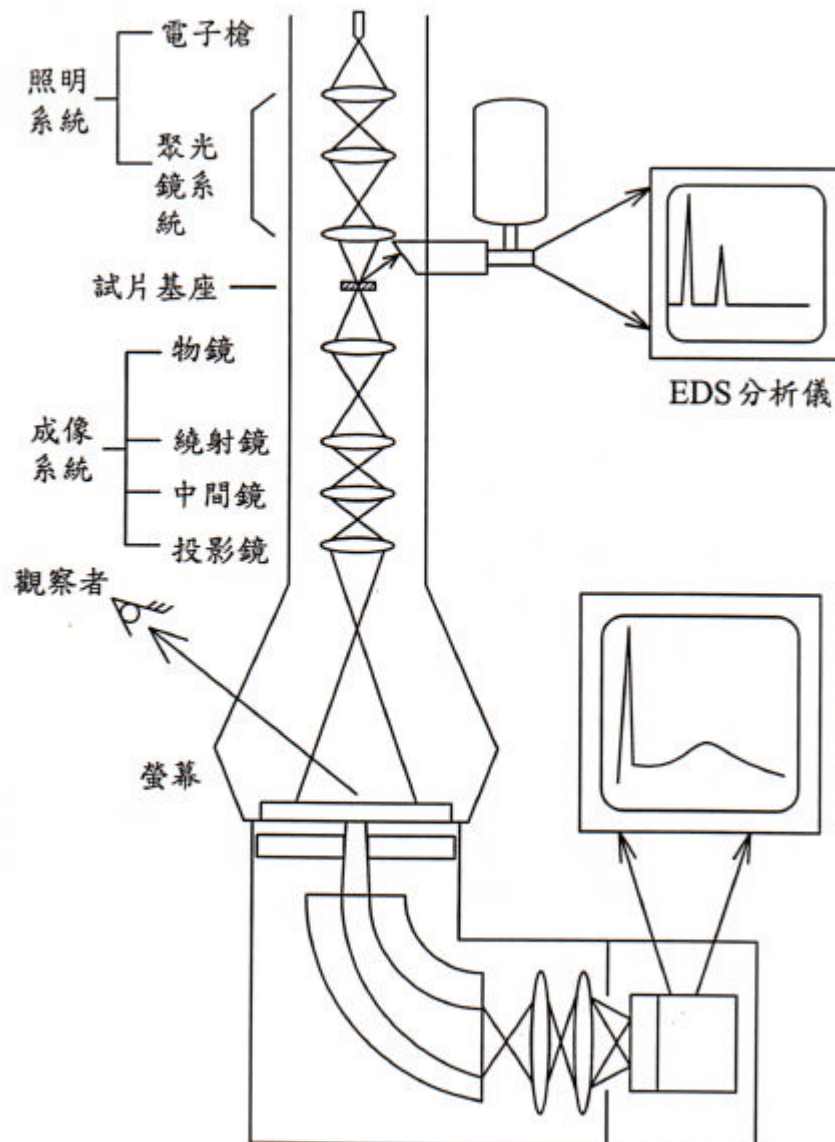


圖 3-7 穿透式電子顯微鏡的基本構造

(1) 照明系統(Illumination System)：

主要包括電子槍及聚光鏡系統(Condenser Lens System)，電子槍是產生電子的來源，對電鏡的性能影響極大，它主要包括燈絲(Filament)，也就是陰極作為電子源，和陽極作為加速之用，。

(2) 試片基座

讓試片能經由試片座進到電子束路徑之裝置，並能精確控制試片之三軸向位移與兩軸傾轉角度。

(3) 成像系統(Image System)：

包括物鏡及多個投影鏡(Projective Lens)，物鏡負責與樣品作用後的電子束聚焦於物鏡的後焦聚面而得到繞射圖形，並將電子束作第一次放大於影像平面；投影鏡主要在於決定放大倍率及選擇呈現在螢幕的是繞射圖形或是影像，最後再放大至觀察的螢幕。

3-4.3 X 光能量分散光譜儀(EDS)

EDS 係採用逆偏壓(Reverse-Bias)的 p-i-n 矽偵測器，所偵測之訊號為試片所含元素之特性 X-rays(Characteristic X-rays)，此偵測器含有 Li 雜質，每一入射 X 光會產生光電子，其又放出大部份能量形成電子-電洞對，由於外加電壓使得電子及電洞移動產生脈波，此電壓脈波以多頻道分析器(Multichannel Analyzer, MCA)計數。

矽晶體用液態氮來冷卻，一方面為減少雜訊，再方面則為減少 Li 離子的遷移率(Mobility)。Li 在矽晶體中之作用乃是中合再結合中心(Recombination Center)，使得計數、量測電子的功能準確。每一入射的光子所產生之電荷數為 $n=E/\varepsilon$ ， $\varepsilon=3.8\text{eV}$ (就 Si 而言)。一個光子能量為 5keV，則可產生 1300 個電子，相當於 2×10^{-16} 庫侖(Coul)。此外訊號非常微弱，必須經過放大，這些放大訊號再經過多頻道分析器計數，每一個訊號對應一個電壓脈波，MCA 可以同時計數許多不同脈波，因此可以同時分析許多元素。

EDS 之優點為不同能量之 X-ray 皆一起進入偵測器，再利用高處理速度可將不同之 X-ray 予以分開。其能量解析度目前最好可達 130eV。一般用 Be 護窗之偵測器可分析之元素由 Na 至 U，但用無窗(Windowless)型之偵測器，則可以向下延伸至 B，因輕元素受激發後之特性 X-ray 產率較低及偵測器在低能量端的偵測效率降低，故對輕元素之偵測力較差，另外，因偵測器所佔有之固體角甚低使得收集率亦較低，對元素定量的誤差反比於所收集的計數量，一般在 3%以上。EDS 之空間解析度受 TEM 之光束大小及試片厚度控制，FEG 之光束可聚集到 0.5nm 直徑，對於納米級的微區成分偵測極為有效。

EDS 的定量分析技術

在一個薄試片的條件下，可以忽略 X 光的吸收效應(Absorption Effect)和螢光效應(Fluorescence Effect)。前者所說的吸收效應，是指在薄膜厚度增加時或者合金含有較輕元素(一般泛指原子序 $Z < 14$ 的元素)時，X 光的吸收效應就相當顯著；而後者說的螢光效應，是指 A 元素的特徵 X 光強度，由於 B 元素(需原子序大於 A)特徵 X 光的激發而增強，致使 A 元素的濃度之量測比實際值高，此種效應稱為螢光效應，而此效應也明顯跟厚度有關。Cliff 和 Lorimer 提出一簡單化學成份定量方法如下：

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

C_A 和 C_B 分別為元素 A、B 的濃度比， I_A 和 I_B 為所得到 X 射線強度， K_{AB} 則是在特定電壓下的一個常數，與薄膜樣品的化學組成和厚度無關。對於多元合金薄膜，合金元素的重量比必須化成重量百分比，亦 $C_n=1$ ，則類似上述 Lorimer 關係式可用於多合金系統以表示任何元素之間，藉此測出特徵 X 光強度比與其相對應元素重量百分比的關係。 K_{AB} 之值可由標準試片獲得，而這種比值方法的精確度取決於 K_{AB} 之測量，一般不需建立所有元素 K_{AB} 的配對值，而通常以矽當作共同參考元素，亦即針對一含有元素 A、B 和 C 的三元系統，只要得知 K_{ASi} 、 K_{BSi} 和 K_{CSi} 的標準值即可定量出系統中 A、B 和 C 的重量百分比。