

薄膜半导体材料环境失效的准原位 XPS 分析方法

严楷¹, 郭佳睿², 李夏¹, 庄敏¹, 陈瑜¹, 白杰¹

(1.广东工业大学分析测试中心, 广州 510006; 2.广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 处于使用和贮存状态的薄膜半导体材料因其经历的自然和诱导环境因素而引起器件的性能退化甚至失效, 进而影响器件甚至整个系统的可靠性。目前对于环境失效行为的研究方法都很难捕获实时或准实时的表面成分及价态信息, 难以判断其早期失效的行为特性以及深入掌握其失效机理。利用准原位 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析方法能够获取薄膜半导体材料准实时的表面成分及化学态信息, 更加系统地剖析早期失效行为特性并分析其失效机理, 对设备设计与生产过程中薄膜半导体材料体系的合理选择、设计改进以及提高电子芯片的环境适应性与可靠性具有重要意义。

关键词: 准原位 X 射线光电子能谱; 环境失效; 薄膜半导体; 表面分析; 扩散机理

Quasi *in-situ* XPS Method for Environmental Failures in Thin- Film Semiconductor Materials

Yan Kai¹, Guo Jiarui², Li Xia¹, Zhuang Min¹, Chen Yu¹, Bai Jie¹

(1. Analysis and Test Center, Guangdong University of Technology, GuangZhou 51006, China; 2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, GuangZhou 51006, China)

Abstract: Thin-film semiconductor materials in use and storage are subjected to natural and induced environmental factors that cause degradation or even failure of the devices, thus affecting the reliability of the devices or even the whole system. Current research methods for environmental failure behavior are difficult to capture *in-situ* or quasi *in-situ* surface composition and valence information, which makes it difficult to determine the behavior characteristics of early failure and grasp the failure mechanism in depth. The use of quasi *in-situ* X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis method can obtain the quasi *in-situ* surface composition and chemical state information of thin film semiconductor materials, and analyze the characteristics and failure mechanism of the early failure behavior more systematically, which is of great significance the rational selection and design improvement of thin film semiconductor material

system in the process of equipment design and production, as well as to improve the environmental adaptability and reliability of the electronic chips.

Keywords: quasi *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy; environmental failure; thin-film semiconductor; surface analysis; diffusion mechanism

1 前言

薄膜半导体材料的应用覆盖了所有装备行业的电子器件和设备,随着空间技术的高速发展,在航天、航空器件的微型机电系统也得到广泛使用,例如以继电器,制动器,射频电路以及混合开关形式存在的微型智能综合系统^[1]。多层金属薄膜层主要是由金、银、铜、镍的镀层组成,这些都是导电性能良好的材料,具有较好的化学惰性以满足服役于各种特殊环境的需求^[2]。随着纳米技术的高速发展以及器件微型化需求的增加,金属薄膜半导体材料可作为关键材料承担接通、断开电路及负载电流的任务,薄膜材料的稳定性能决定了电器开关的通断性能以及接触可靠性。一般来说,处于使用和贮存状态的薄膜器件会因其经历的自然环境因素(温度、湿度、盐雾、降水、霉菌、沙尘等)和诱导环境因素(机械因素、大气污染、辐射效应等)而引起自身材料的老化、腐蚀及内部应力的变化,造成器件的性能退化甚至失效,导致电子元器件使用和贮存可靠性的降低^[3]。因此,对特定环境下金属薄膜半导体材料及器件使用以及贮存可靠性的测试和评估研究已成为电子元器件可靠性工作越来越重要的问题。

目前国内外有关薄膜半导体材料腐蚀失效机理及腐蚀失效防护的研究,往往采用宏观检测方法而多用于腐蚀失效发生后的分析,针对这种失效的评价方法也大多停留在宏观层面,难以用于失效的早期分析^[4]。表面分析技术弥补了这方面的不足,它的最大优势在于分析检测的表面深度非常浅,从亚原子(分)子单层到几个纳米(结合离子溅射、真空断裂等也可达体相),检测的样品区域限于样品表面薄层,具有很高的检测灵敏度。X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)是研究材料表面和界面的化学组成及其电子态的重要分析技术之一,可提供有机聚合物、无机物、金属、半导体等样品表面层的元素定性、定量信息以及化学状态等信息。同时,通过真空互联与其他分析技术进行功能拓展,可实现原位/准原位分析从而获取材料表面的实时/准实时信息,现已在多相催化研究领域中得到充分应用,在原子/分子水平上对催化材料的表面组成与结构及其催化作用的研究是催化科学发展的重要内容^[5]。

本仪器案例结合准原位高温气体反应系统与原位光照系统，利用原位及准原位 XPS 分析技术，通过调控环境失效因素（温度、气氛、辐照、直流电等）研究薄膜半导体材料表面成分、结构及化学态的变化规律，揭示其失效机制与模型以及失效规律，提出评价材料表面及界面成分分布、反应产物及膜层结构的判据，建立薄膜半导体相关材料及器件环境失效行为的分析新方法。该新方法的开发与应用将会为薄膜半导体材料及器件可靠性的提高、电接触薄膜半导体材料体系的完善和开发提供一定的借鉴意义。

2 薄膜半导体材料的环境失效分析

薄膜半导体材料及器件的使用寿命经过了性能的退化，最终导致了失效。其失效模式大致可分为热过应力失效、电过应力失效、芯片失效、封装失效以及其他失效，在这些特定失效模式以及多种失效模式耦合影响下，薄膜半导体材料很容易发生严重的互扩散现象，从而导致器件性能的显著变化，影响到电子系统乃至整个装备系统的安全正常运行^[6]。热过应力可使半导体失效，温度过高会熔化金属材料、使塑料炭化、翘曲，使半导体芯片损毁，并导致其它类型的损伤。电子元器件产生热应力的外因则是外界温度变化，这可能来自两个方面：一是电子元器件的工作或贮存环境温度的变化。如电子元器件的贮存地点的环境温度温差很大，相当于对电子元器件进行缓慢的温度循环试验；二是电子元器件在焊接装配时所经受的温度变化造成残余应力在贮存过程中的缓慢释放从而导致电子元器件产生一定的热应力。同时，随着电子元器件尺寸的不断减小，从而强加于材料一些苛刻的服役条件，如高的电流强度以及对应高的局部温度等，而这些作为内因也能引起材料的热过应力失效^[7]。由此可见，积极开展薄膜半导体材料及器件的失效分析工作，明确温度、湿度、气氛、辐射等环境介质对器件可靠性的影响，研究其相关失效模式、失效机理及进行器件使用寿命预测，对金属薄膜半导体模型的电子元器件乃至电子设备高可靠性的发展有着至关重要的作用。

目前常用的微观评价方法主要是采用电性能宏观参数的测量外加扫描电镜进行表面形貌及成分观察来判断，然而，扫描电镜只能观察失效后的形貌，具有滞后性，难以了解失效过程以及失效初期的化学反应以及失效产物的扩展^[8]。研究结果表明，材料的早期失效与材料的表面形貌有关，也与表面组成以及吸附、分凝、扩散等表面现象和界面情况有关^[9]。事实上，早期的失效基本发生在薄膜半导体材料及器件表面几十到一百多纳米的深度范围内，而目前的及失效评价方法都是基于宏观参数的测量与分析，难以在纳米量级范围内对材料及器件表面状态进行精确地分析和判断。事实上，X 射线光电子能谱（XPS）、俄歇电子能谱（AES）、高分辨透射电子显微镜（HRTEM）、聚焦离子束（FIB）以及原子力显微镜（AFM）

等先进的纳米级表面分析技术是可以了解材料表、界面处的元素分布、化学价态、反应物种以及微结构,有助于在失效初期对薄膜半导体材料及器件表面的失效程度和失效过程进行分析和评价^[10]。

3 准原位 XPS 分析新方法的建立

3.1 准原位 XPS 分析技术

X 射线光电子能谱分析技术可通过化学位移的测量确定元素的化合状态,解析基板表层附着物,解析金属薄膜等的氧化状态,评价金属材料的失效程度,解析各种反应生成物化学组成,键中的电荷转移等信息。原位/准原位 XPS 分析技术通过真空互联技术实现互联装置(包括样品制备装置、反应处理装置、样品表征类仪器等)与 X 射线光电子能谱仪的密封对接,能够满足材料在超高真空系统中进行表面分析时尽可能保持预处理状态或高压反应状态的结构特征,特别是避免样品在离开预处理、吸附或反应气氛环境转移到超高真空分析腔室过程中,暴露于空气而改变甚至破坏其表面状态^[11]。结合原位/准原位 XPS 分析技术,能够获取薄膜半导体材料在环境失效模拟过程中实时/准实时的表面成分及化学态信息,更加系统地剖析早期失效行为特性并分析其失效机理,针对性开发出积极的早期失效诊断方法。

3.2 原位及准原位 XPS 测试系统的搭建

广东工业大学分析测试中心的原位及准原位 XPS 测试系统是基于 Thermofisher 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪进行升级改造,其中主要包括了原位光照系统与准原位高温气体反应系统(如下图 1 所示)。原位光照系统中超高真空光纤导入模块与预留的 CF 法兰口对接,外接的光源装置可通过不同的光源实现不同波长范围的光照:采用标准氙灯光源可实现 175~400 nm 波长范围的光照;采用卤钨灯光源可实现 360~2500 nm 波长范围的光照;同时可以更换外接光源装置,通过 SMA905 接口对接光纤末端可实现指定波长范围的光照。该原位光照系统可对薄膜半导体材料(尤其针对光敏、有机材料)进行光照同时可以原位进行 XPS 测试从而获取实时的表面成分及化学态信息。

准原位高温气体反应系统包括了反应气体对应的四路气路、独立的热温控制单元、四台气体流量计、独立的流量控制单元、可燃气体与有毒气体报警器以及气瓶柜等。其中,通过热温控制单元可实现反应腔室内从室温至 1200 K 的加热(能够精准控制升温速率,其最高可达 10 °C/min);同时可对该反应腔室内选择性通入惰性气体(高纯 N₂)、氧化气体(O₂)、还原气体(CO 或 H₂)、其他混合气体(如低浓度 H₂ 和高浓度 N₂)以及其他反应气体(如苯乙烯)进行高温气体反应实验。最后通过真空互联传输至分析腔室内进行 XPS 测试从而

获取准实时的表面成分及化学态信息。

在准原位 XPS 测试系统中，为便于薄膜半导体材料由高温气体反应腔室通过真空互联转移至 XPS 分析腔室，需要设计专用薄膜半导体材料的真空转移样品托，如下图 2 所示。该真空转移样品托能够较为稳定地固定目标尺寸内的薄膜半导体材料，在传入及传出高温气体反应腔室过程中不易掉落，同时高温气体反应腔室内加热与冷却过程中不会产生其他气体，也不会受到热胀冷缩的影响，保证了样品表面的充分反应以及表面洁净度。另外，为进一步实现在高温气体反应腔室内通入直流电的功能拓展，现对反应腔室内的样品推杆前端进行改造，如下图 3 所示。通过样品推杆前端的两端绝缘柱引入外接直流电正负极电源，可在高温气体反应腔室内对薄膜半导体材料进行高温气体反应的同时进行直流电处理^[12]。



图 1 广东工业大学分析测试中心 XPS 原位光照系统与准原位高温气体反应系统

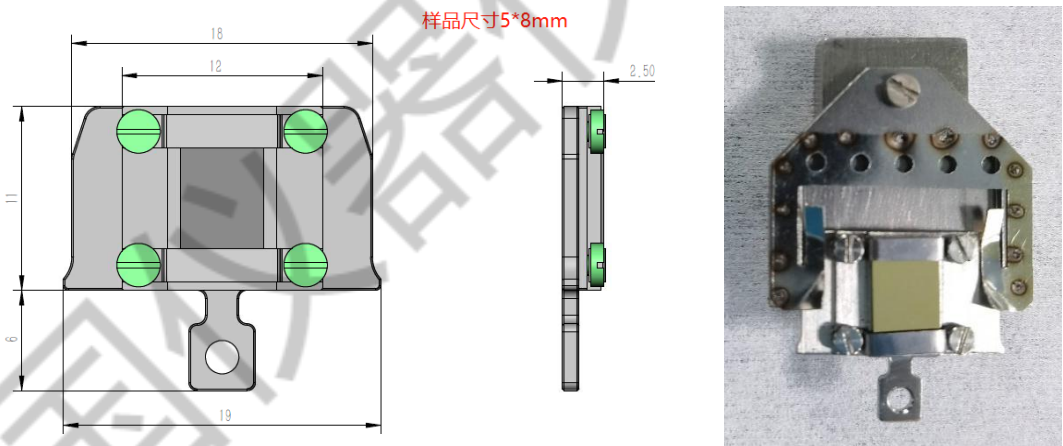


图 2 准原位 XPS 分析方法中用于薄膜半导体材料的真空转移样品托

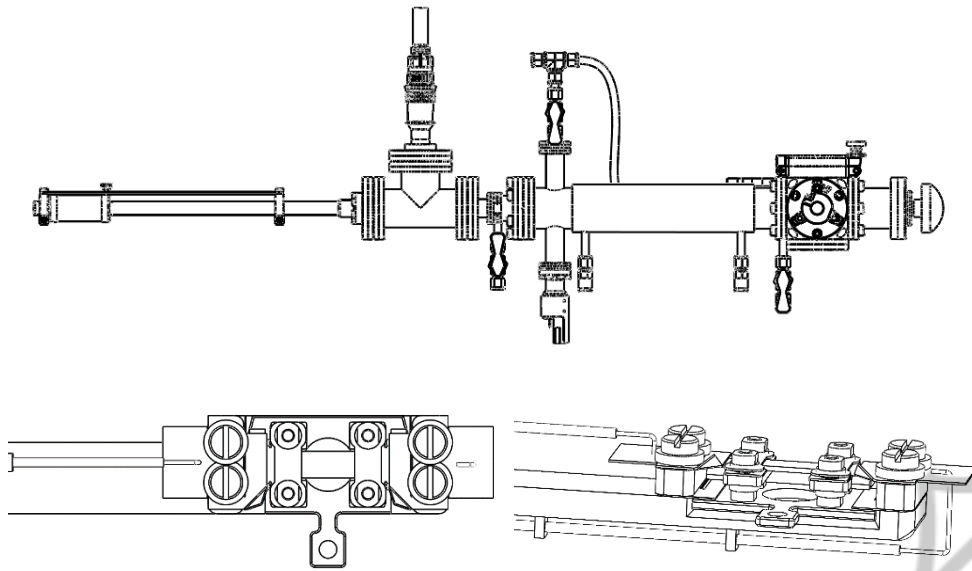


图3 准原位 XPS 分析方法中用于直流电以及高温气体反应处理的样品推杆及前端结构示意图

3.3 准原位 XPS 分析新方法的建立

采用“薄膜半导体材料及器件→环境失效→相互作用规律→本质/模式”的分析技术路线，选取贯穿分析路线的“失效行为”以及“失效机理”作为主要分析的主要内容。结合微电子行业以及军工领域相关电子元器件应用的需求，以实际生产中的薄膜半导体样品作为分析对象，利用以上已搭建的 XPS 原位光照系统与准原位高温气体反应系统进行环境失效因素的模拟。通过原位或准原位 XPS 对环境失效后的材料表面成分分布、表面化学状态、表面电子状态进行分析；同时借助角分辨分析以及深度剖析方法，可进行材料原子扩散、界面成分、界面反应产物进行系统分析，建立薄膜半导体相关材料及器件环境失效的准原位分析方法，如下图所示。

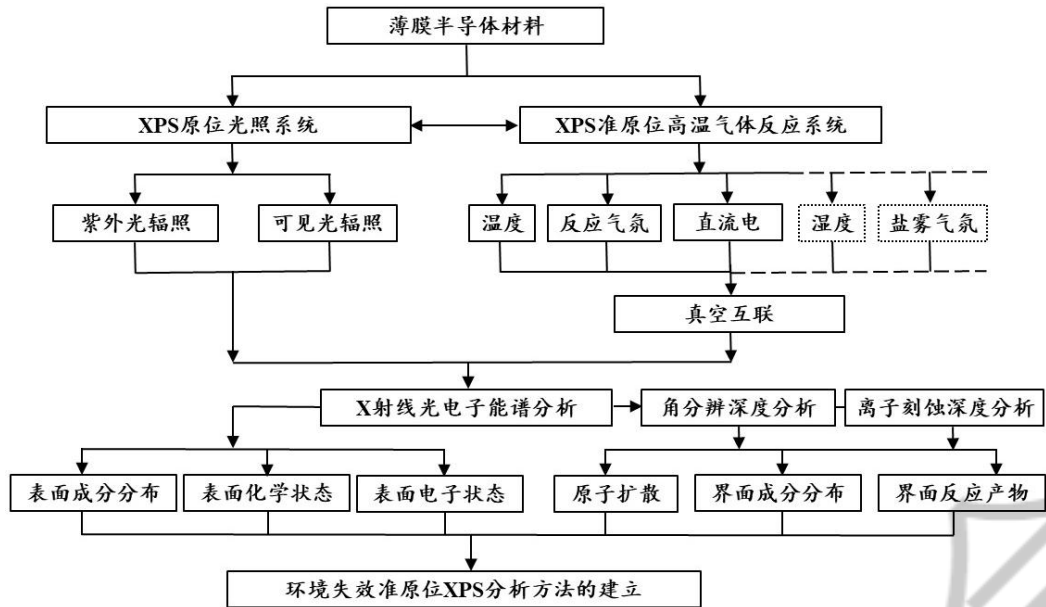


图4 薄膜半导体准原位 XPS 分析新方法建立示意图

3.4 典型测试案例-薄膜半导体热过应力失效行为的准原位 XPS 研究

以 Au/Ni/Cu/HfO₂ 薄膜半导体材料作为研究对象，结合高温气体反应系统利用准原位 XPS 分析技术，通过加热以及分别通入氧气、氮气处理方法分析材料表面成分的变化规律，其表面 O 元素、Cu 元素以及 Ni 元素对应的相对原子浓度相对于表面 Au 元素的浓度比值关系如下表 1 所示。常规的环境失效处理后样品直接暴露空气会引起的物理与化学吸附，并不利于表面 O 元素的半定量及定性分析；尤其是体相 Cu 原子扩散至样品表面时，易于与大气环境氧气、水汽发生反应，XPS 分析时已无法获取其真实的价态信息。准原位 XPS 分析方法能够分析表面元素实时性的成分及价态信息，进而能够精准地研究吸附氧对薄膜膜层结构的影响机制，从而揭示其扩散机理。

表 1 准原位 XPS 分析 Au/Ni/Cu/HfO₂ 薄膜半导体在不同环境气氛下表面元素扩散量与温度的关系

Concentration Ratio	O/Au (at, %)		Cu/Au (at, %)		Ni/Au (at, %)	
	40min/ml O ₂	40min/ml N ₂	40min/ml O ₂	40min/ml N ₂	40min/ml O ₂	40min/ml N ₂
Environment						
100	0.26	0.25	0.02	0.01	0.02	0.03
150	0.51	0.28	0.04	0.01	0.08	0.18
200	1.05	0.29	0.19	0.04	0.19	0.21
250	3.19	0.21	1.07	0.03	0.53	0.16
300	61.84	0.22	42.12	0.90	4.79	0.60

4 总结

原位及准原位 XPS 分析技术不仅广泛应用于多相催化研究领域, 而且能够应用于薄膜半导体材料及器件的可靠性测试和评估研究领域。通过搭建原位光照系统、准原位高温气体反应系统以及更多互联装置能够实现多类环境失效因素的模拟, 也可通过互联磁控溅射等样品制备装置实现原位样品制备。结合 XPS 角分辨深度分析、离子刻蚀深度分析、紫外光电子能谱分析等测试技术能够科学性、系统性地分析薄膜半导体材料环境失效的早期失效行为与失效机理, 将对为提高薄膜半导体材料及器件的可靠性、完善和开发材料体系、降低对国外先进方法和技术的依赖起到积极推动的作用。

参考文献:

- [1]Robert F, Sharma A, Katare H, et al. Investigation of graphene as a material for electrical contacts in the application of microrelays using finite element modeling[J]. Mater. Res. Express, 2019, 6(9): 094008.
- [2]Yu Z L, Zhao Y Q, He P B, et al. The influence of electrode for electroluminescence devices based on all-inorganic halide perovskite CsPbBr₃[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2020, 32(6): 065002.
- [3]Murugan V K, Jia Z G, Syaranamual G J, et al. The disparity of corrosion resistance between Ni/Au and Ni-P/Au electrical contacts in mixed flowing and salt spray tests[J]. J. Mater. Sci., 2017, 52(16): 9834-9849.
- [4]Ren W B, Wang P, Song J, et al. Effects of current load on wear and fretting corrosion of gold-plated electrical contacts[J]. Tribol. Int., 2014, 70: 75-82.
- [5]Y. X. wang, J. D. Wang, P. Zheng, et al. Boosting selectivity and stability on Pt/BN catalysts for propane dehydrogenation via calcination & reduction-mediated strong metal-support interaction[J]. J. Energy Chem., 2022, 67: 451-457.
- [6]Martinez W E, Gregori G, Mates T. Titanium diffusion in gold thin films[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(10): 2585-2591.
- [7]Yibas B S, Alassar R S M, Al-Dweik A Y. Thermal Stress Development in Low Dimensional Silicon Film: An Analytical Approach[J]. J. Non-Equilib. Thermodyn., 2021, 46(2): 205-219.
- [8]Croll S G. Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review[J]. Prog. Org. Coat., 2020, 148: 105847.
- [9]Phillips A B, Khanal R R, Song Z, et al. Wiring-up carbon single wall nanotubes to

polycrystalline inorganic semiconductor thin films: low-barrier, copper-free back contact to CdTe solar cells[J]. Nano Lett., 2013, 13(11): 5224-5232.

[10]Yan K, Yao W Q, Yang L P, et al. The formation of heterointerface defects in Au/Cu films on Si substrates under direct current in a vacuum ultraviolet environment[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18(5): 4019-4025.

[11]Morey J, Ledeuil JB, Martinez H, et al. Auger/XPS using an electron beam to reveal the dynamics/morphology of Li plating and interphase formation in solid-state batteries[J]. J. Mater. Chem. A, 2023, 11(17): 9512-9520.

[12]Zhao ST, Zhang RP, Chong Y, et al. Defect reconfiguration in a Ti-Al alloy via electroplasticity[J]. Nat. Mater., 2021, 20(4): 468-472.