

材料原子尺度臨場穿透式電子顯微鏡觀察

Atomic-scale Observation of Materials via *in-situ* TEM

吳文偉、曾奕棠、羅宏洋、侯安遠、沈芳君

Wen-Wei Wu, Yi-Tang Tseng, Hung-Yang Lo, An-Yuan Hou, Fang-Chun Shen

近年來，隨著材料元件尺度的微縮，新材料的開發以及材料原子尺度之結構對元件性質的影響越來越顯著。原子的排列影響了材料的結晶性、晶界、缺陷…，也大大影響其物理性質、機械性質、化學性質。在元素類型的分佈上，將決定了材料的成份、相生成、偏析…等，也同樣導致材料特性表現的差異。在材料科學上，很多的實驗結果以及現象的發生過程並不容易得到直接且有利的觀察與解析，因此原子尺度下直接觀察材料在特定的外加因素如電場驅動下的電子傳輸現象、受熱導致原子擴散及晶粒成長等材料動力學問題、施加應力造成差排移動或缺陷產生之結構變化…等，將對於材料的特性與結構間的關係提供最直接且可靠的證據。

In recent years, with the miniaturization of materials, studies on nanoscale devices are urgent and valued most by scientists. Under the trend, the development of new materials and the effects from structures and kinetics of nanomaterials are more and more important. Atomic arrangements affect not only the crystallinity, grain boundaries and defects of materials, but also the physical, mechanical and chemical properties profoundly. The distribution of elements decides the composition, phase, segregation and so on, leading to the different materials properties as well. In materials science, it is not easy to obtain direct and strong observation and analysis for the process of many results and phenomena; thus, at nanoscale, directly observing materials with specific external factors, such as electrical field-driven electron transport properties, heat induced atomic diffusion and grain growth in kinetics, structural changes including dislocation movement by stress and defect generation, will provide the most reliable evidence for the relationship between the structures and properties of materials.

一、背景簡介

隨著科技的進展，積體電路單位面積上可容納的電晶體數目，每經過 18 個月數量便會倍增一倍。然而元件尺寸持續微縮至奈米範疇，現今所使用的電子元件即將面臨物理極限上

的挑戰，包含散熱問題、穿隧電流或氧化層漏電、鄰近電子元件單元互相干擾等問題；在此趨勢下，新材料的開發成為關鍵及重要的議題。材料的特性往往在最基本的原子尺度下即已決定，包含物理性質、機械性質、化學性質…等。因此材料的結構與特性間有極為密切的關係。若能進一步瞭解材料原子尺度下的行為表現，對於結構的取得與控制將有重要的影響，進而可控制材料的特性。

在材料原子尺度下的材料動力學包括原子的擴散、晶體成核成長、缺陷的形成及移動、偏析、相變，通常是靠熱來驅使。對於能在加熱環境下，同步觀察新穎材料的原子尺度下之行為，將是非常重要且具突破性的研究。另一方面，在元件尺寸日益輕薄短小但元件功能卻顯著增加的情況下，材料受到高密度電流或引發焦耳熱的效應也越來越明顯，其將導致材料產生電遷移效應或因高溫引發相關的材料動力學問題，最終使元件崩壞。因此在高電流密度下，具優勢的新穎電子材料將面臨巨大的考驗與測試，在原子尺度下觀察材料在高密度電流時引發的相關的電子傳輸現象也是當前重要的研究課題。

材料的開發必須仰賴許多樣品的製備並外加各種效應對材料進行相關測試，大大拉長了新材料的研發時程。在大數據 (big data) 時代，相關的研究成果及報告都可統整並做為重要的參考資料庫，進而縮減材料的開發時程。利用臨場穿透式電子顯微技術，可以對材料做快速、有力的驗證，並對材料的結構與特性之間的關係提供了直接的關鍵性聯結，不但可以做為快速測試平台同時也可做為大數據的資料；對於相關的材料動力學研究以及電子傳輸現象建立適當的結構及行為樣本。

在本篇文章中，我們將介紹利用高解析穿透式電子顯微鏡觀察並探討現今熱門的材料及電子元件的特性與結構變化，如二維材料的原子結構動態演變、電阻式記憶體阻值轉換行為探討及特性優化、銅導線之可靠度研究、以及低電阻率金屬矽化物之生成反應。

二、研究成果

1. 透過臨場穿透式電子顯微鏡在高電壓下以原子尺度觀察單層 MoS₂ 元件

1.1 實驗動機

二硫化鉬 (MoS₂) 是極具有應用潛力的二維材料之一，因其擁有原子級的厚度與出色的光學和電學性能⁽¹⁾。目前，為了持續縮小電晶體尺寸並維持高性能，MoS₂ 場效電晶體 (field-effect transistor, FET) 成為許多研究的主題。同時，基於 MoS₂ 的其他應用，如光電探測器⁽²⁾、發光二極管⁽³⁾、記憶體⁽⁴⁾、感測器⁽⁵⁾，也被積極探討以擴大材料的應用範圍。

為了進一步評估二維材料應用的可行性，研究使用電子設備當下的材料狀態是必要課題。其中，與材料損壞相關的元件崩潰，是設備故障中的一個關鍵問題。迄今為止，元件崩潰主要是通過電性量測和模擬數據來探討，但對通電狀態下材料結構變化的直接觀察十分有限。此外，能夠實時監測結構變化和獲取原子訊息的先進技術對於加深材料損壞導致的元件崩潰的理解也至關重要。

臨場穿透式電子顯微鏡 (*in situ* TEM) 是一種強大的觀測技術，不僅可以提供原子尺度的微觀結構影像，還可以幫助我們記錄樣品對外部刺激 (如熱和偏壓) 的變化^(6,7)。綜上所述，本子題旨在利用臨場技術觀測高電壓下單層 MoS₂ 元件的結構變化。

1.2 實驗方法

通過化學氣相沉積法，我們在藍寶石基板上成長單層的 MoS_2 。在具有兩個加熱區的 3 英寸爐管中，將硫粉放在前區、前驅物 (MoO_3) 放在後區，我們將硫粉的加熱溫度設定在 140°C 、前驅物的溫度設定為 740°C ，爐管內部通 90 sccm 的氬氣氣流並將壓力維持在 30 torr。合成好的樣品透過濕式轉移法，用光阻 (PMMA) 將 MoS_2 薄膜黏起後轉移到特殊的臨場通電試片上。另外，臨場通電試片需事先加工。我們通過聚焦離子束 (focus ion beam, FIB) 在臨場通電試片上的氮化矽薄膜蝕刻一個 $1.5\ \mu\text{m}$ 長和 $0.75\ \mu\text{m}$ 寬的觀察窗陣列，將先前生長的單層 MoS_2 轉移到試片後，用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 挑選特定觀察區域，再通過電子束微影技術，在目標區域鍍上金 (Au) 電極，完成懸浮的單層 MoS_2 元件。

1.3 臨場通電 5 V 之材料結構變化

首先，我們在 5 V 下進行了臨場通電實驗。圖 1(a) 顯示了由電子束輻射蝕刻的孔洞。為了區分電子束輻射與偏壓的影響，我們觀察了樣品上的不同位置，圖 1(a) 中標記的兩個區域顯示了不同的結構變化結果。圖 1(b) 為孔洞周圍的放大影像，我們發現原本單晶的 MoS_2 變成了裝飾有多個奈米團簇的非晶區域，這個結果與單純電子束輻射不同，因此，我們推測孔洞周圍的變化源於電子束輻射和偏壓的綜合效應。然而，由撞擊損傷產生的孔洞也表明電子束輻射仍然主導該區域結構變化。相比之下，圖 1(c) 是遠離孔洞的放大圖像，顯示了富含缺陷的 MoS_2 ，左上的邊界將奈米團簇區域與富含缺陷的 MoS_2 分開，由於電子束輻射範圍有限，我們推測富含缺陷的 MoS_2 是偏壓影響的結果。圖 1(d-i) 中，我們用環形暗場 (annular dark field, ADF) 掃描穿透電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 影像來釐清確切的原子結構。圖 1(d) 是在與圖 1(a) 相同位置拍攝的。由於 STEM 原子序對比的特性，奈米團簇和非晶的區別會更明顯 (圖 1(e-f))。我們認為孔洞周圍的奈米團簇是鉬 (Mo) 原子的聚集體 (圖 1(g))，因為它們具有更高亮度，Mo 奈米團簇的形成代表硫在通電過程中被消耗。電子束主導和偏壓主導區域的界面如圖 1(h) 所示。富含缺陷的 MoS_2 影像中較暗的部份為裂縫 (圖 1(i))。

1.4 MoS_2 與 Mo 奈米團簇之鑑定

通過 STEM 影像模擬和原子強度分布，我們進一步對奈米團簇和 MoS_2 進行鑑定。圖 2(a) 顯示了富含缺陷的 MoS_2 。我們將放大的 MoS_2 實驗影像 (圖 2(b)) 與 1H- MoS_2 的模擬影像 (圖 2(c-d)) 進行比較，發現原子強度分佈與模擬數據非常吻合 (圖 2(e))。接著使用相同的方法來鑑定奈米團簇，發現了兩個不同晶軸的 Mo 結構，一種是呈現矩形排列的 (001) 面，大部份奈米團簇屬於此種 (圖 2(f-g))。圖 2(h-k) 為實驗和模擬影像，原子強度分佈與模擬數據一致；另一種是在圖 2(l-m) 中顯示的六重對稱排列的奈米團簇，雖然此種排列可能是 Mo 的 (111) 面或 MoS_2 的 (001) 面，但根據模擬影像和強度分佈比較，我們發現它和 Mo 的 (111) 面更為一致 (圖 2(n-q))。該結果與我們先前假設 STEM 影像中，奈米團簇較亮的對比度源自 Mo 聚集的假設一致。

2. 穿透式電子顯微鏡原子解析鈣鐵氧之電阻轉換行為

2.1 實驗動機

電阻式記憶體 (resistive random access memory, RRAM) 被視為有相當大的潛力成為下

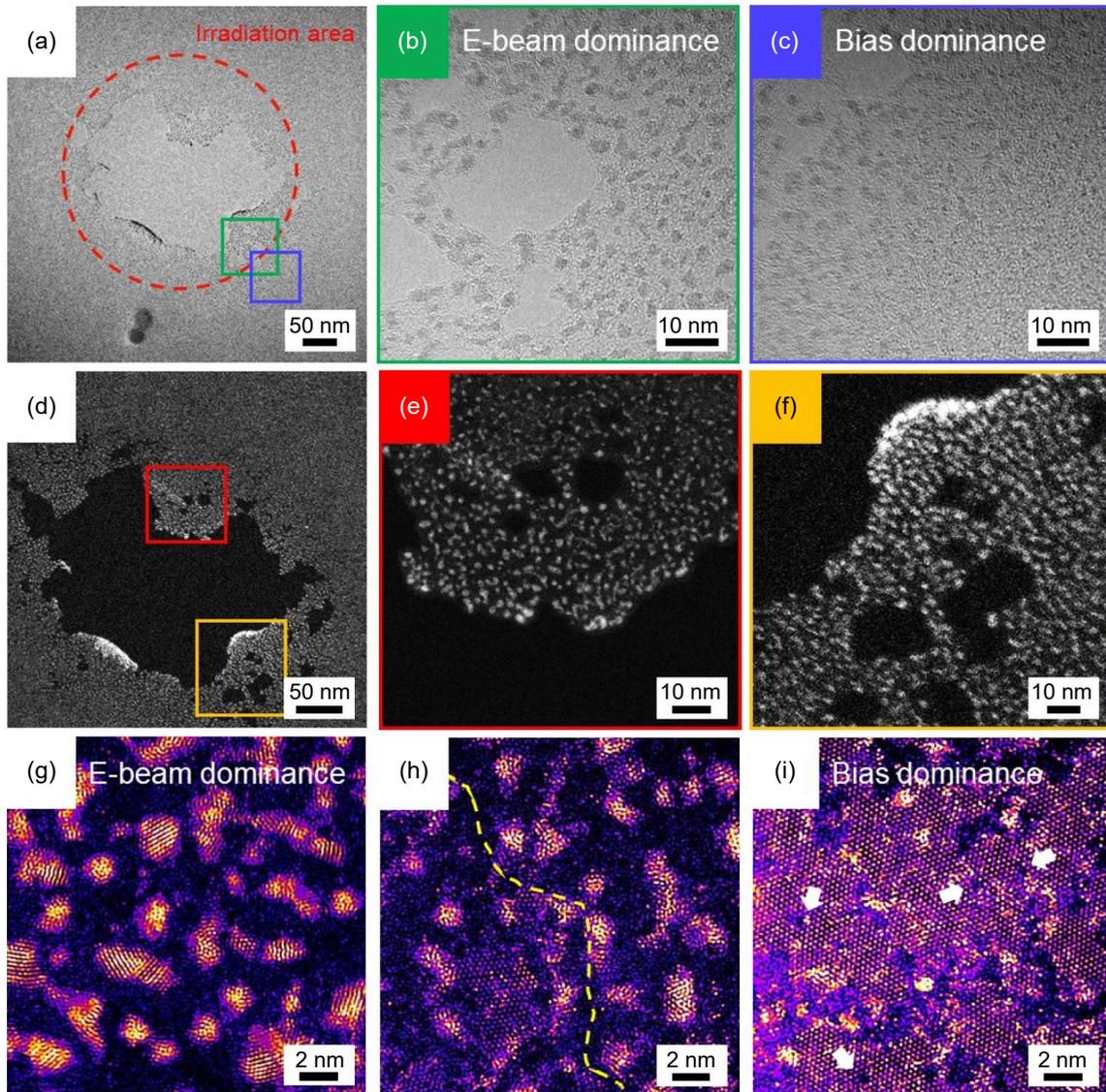


圖 1. 臨場通電 5 V 實驗，TEM 和 STEM 影像顯示電子束蝕刻的孔洞和富含缺陷的 MoS_2 。(a) 低倍 TEM 影像顯示電子束照射產生的孔洞。照射區範圍以紅色圈出。(b) (a) 中綠色框的放大影像，顯示了孔洞的邊緣。(c) (a) 中藍色框的放大影像，為遠離孔洞邊緣的區域。(d) 與 (a) 相同位置的 ADF-STEM 影像。(e, f) (d) 中紅色和黃色框的放大影像，顯示了奈米糰簇。(g) 孔洞邊緣的 ADF-STEM 影像。(h) ADF-STEM 影像表示電壓和電子束主導區域的交界處。(i) 遠離孔洞區域的 ADF-STEM 影像。 MoS_2 層受到損壞，缺陷用白色箭頭指出⁽⁷⁾。

一世代非揮發性記憶體，因為 RRAM 具有低能耗、讀寫快速、資料儲存時間長、結構簡單、重複操作可靠度佳，這些都是未來記憶體發展上不可或缺的元素^(8, 9)。其中，電阻轉換的現象主要是由於介電層中微結構變化所造成，當施加偏壓足夠大時，介電層中形成導通路徑連接上下電極，使元件維持在低阻態，這個過程稱為 set；相反的，當施加足夠大的偏壓，使導通路徑局部阻斷，元件則會呈現高阻態，此過程稱作 reset^(10, 11)。因此，了解介電層中微結構的變化的原因，對於未來提升元件性能是不可或缺的。

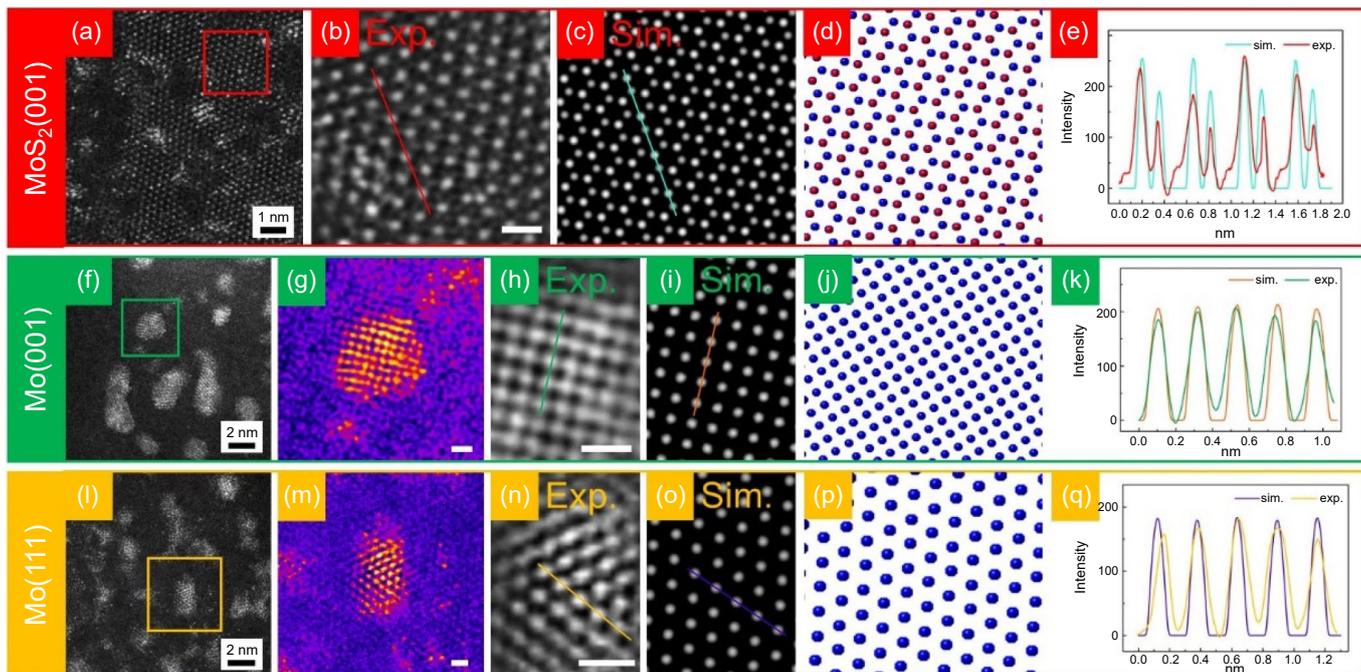


圖 2. 利用 STEM 的實驗與模擬影像，搭配原子強度分布，鑑定富含缺陷的 MoS_2 與不同晶軸的 Mo 奈米團簇。(a) 富含缺陷的 MoS_2 的 ADF-STEM 影像。(b) (a) 中紅框的放大影像顯示了 MoS_2 的原子結構。比例尺 = 0.5 nm。(c, d) 模擬影像和 1H- MoS_2 的原子模型。(e) (b) 和 (c) 中紅色和淺綠色線的原子強度分佈。(f, l) 通電後形成的 Mo 奈米團簇。(g, m) (f) 和 (l) 中綠色和黃色框的放大影像。比例尺 = 0.5 nm。(h, n) Mo 奈米團簇的放大影像。比例尺 = 0.5 nm。(i, j) 模擬影像和的 Mo(001) 原子模型。(o, p) 模擬影像和 Mo(111) 原子模型。(k) (h) 和 (i) 中綠色和橙色線的原子強度分佈。(q) (n) 和 (o) 中黃色和紫色線的原子強度分佈⁽⁷⁾。

我們利用一個新穎的材料 CaFeO_x (CFO)，以觀察 Ti/CFO/Nb-STO RRAM 元件的電阻轉換特性。這些元件表現非常好的耐用性和可靠度，此外，該元件還表現出 electroforming-free 和多重電阻特性，其電阻值會隨 reset 電壓而變化。為了建立元件的電阻轉換機制，我們使用原子級掃描穿透式電子顯微鏡影像進一步確認電阻轉換後 CaFeO_x 的結構變化。電子能量損失能譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 驗證了電阻轉換後 CaFeO_x 中 Fe 的價態變化。該研究建立了完整 CaFeO_x 的電阻轉換機制。

在本研究中，我們利用原子級 STEM 觀察單晶的 $\text{CaFeO}_{2.5}$ 介電層，在經過電阻轉換後為結構會轉變為 CaFeO_3 ，主要是因為氧空位的移動，同時，也清楚的看到鐵與鈣個別佔據原子的位置，以此建立完整的電阻轉換機制。

2.2 實驗方法

我們利用雷射脈衝沉積法 (pulsed laser deposition, PLD) 磊晶成長 CaFeO_x 在導電 Nb-doped SrTiO_3 基板，成長溫度為 650 °C、壓力為 100 mTorr。X 射線能量散佈分析儀 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 分析是利用場發射穿透式電子顯微鏡 JEOL F200，加速電壓為 200 kV，而 EDS 型號是 (Oxford EDS 100 TLE)。原子級 ADF-STEM 影像與 EELS 能譜是由球面像差校正 (Cs-corrector) 場發射穿透式電子顯微鏡 (JEOL ARM-200F) 加速電壓為 200 kV 所取得。

2.3 元件初始狀態與電學特性分析

圖 3 為元件初始狀態分析以及元件電性表現，圖 3(a) 為元件示意圖，利用 PLD 在導電 Nb-STO 基板上沈積 10 nm $\text{CaFeO}_{2.5}$ 薄膜；接著，再利用電子槍蒸鍍 (E-gun evaporation) Ti 上電極，藉由金屬遮罩製作出直徑為 80 μm 的元件大小。圖 1(b) 則是元件電性表現，呈現雙極性 (bipolar) 電阻轉換特性，在直流操作模式下可循環 1000 次以上。根據圖 3(c) EDS 的結果，可以看到 Ca 與 Fe 元素均勻的分佈在介電層，圖 3(d) 中可以看到元件初始狀態， $\text{CaFeO}_{2.5}$ 氧空缺沿著 out-plane 的方向堆疊，且間距為 0.74 nm，從圖 3(e) 原子級解析度 STEM 影像清楚看到鈣跟鐵原子的排列方式，且模擬的結果與影像上是相符的，證實了初始狀態介電層是由 $\text{CaFeO}_{2.5}$ 缺氧相所構成。

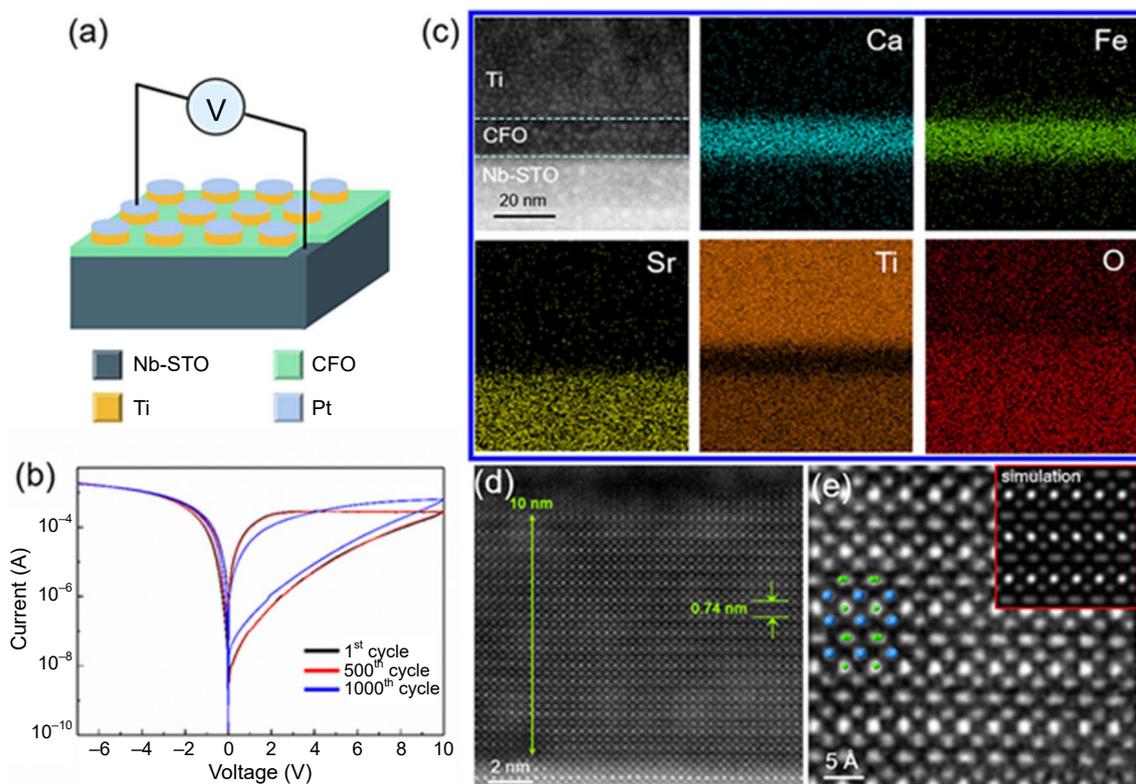


圖 3. 元件初始狀態以及電性表現。(a) Ti/ CaFeO_x /Nb-STO 元件示意圖。(b) 元件電性量測結果顯示直流模式下操作可達 1000 次以上。(c) 初始狀態元件 EDS 元素分析。(d) 元件初始狀態，介電層微結構分析。(e) $\text{CaFeO}_{2.5}$ 原子級 ADF-STEM，圖內為模擬的結果⁽¹²⁾。

2.4 電阻轉換後 CaFeO_x 微結構變化

在經過電阻轉換後，介電層因為氧空缺的移動使得微結構發生變化，造成電阻值轉變，圖 4 為通電後原子級 STEM 影像以及 EELS 分析。由圖 4(a) 可以清楚的觀察到，當元件在低阻態時原本缺氧的結構會轉變為鈣鈦礦 (Perovskite) 的形式，鈣鈦礦結構屬於電阻相對低的相，因此使得元件電阻值下降，達到電阻轉換的目的，而從圖 4(b-c) 鈣與鈣原子在兩個結構中的間距可以看到，氧空缺會造成晶格的膨脹，而在鈣鈦礦結構因氧空缺的消失使間距縮小，穩定的維持在 0.38 nm，從圖 4(e) 可以更清楚的看到鈣鈦礦結構的排列。接著，從鐵的

EELS 軌域分析可以發現，氧空缺會使鐵的價態為 3+，當元件在低阻態時，鈣鈦礦結構的鐵價態會轉變為 Fe^{4+} 。圖 4(f) 也可以明顯的看到氧的含量在鈣鈦礦結構確實比較多。當元件處於高阻態時，從圖 4(g) 看到部分的鈣鈦礦結構會轉變回缺氧相，而圖 4(h-j) 顯示出原本的氧會儲存在 Ti 上電極。

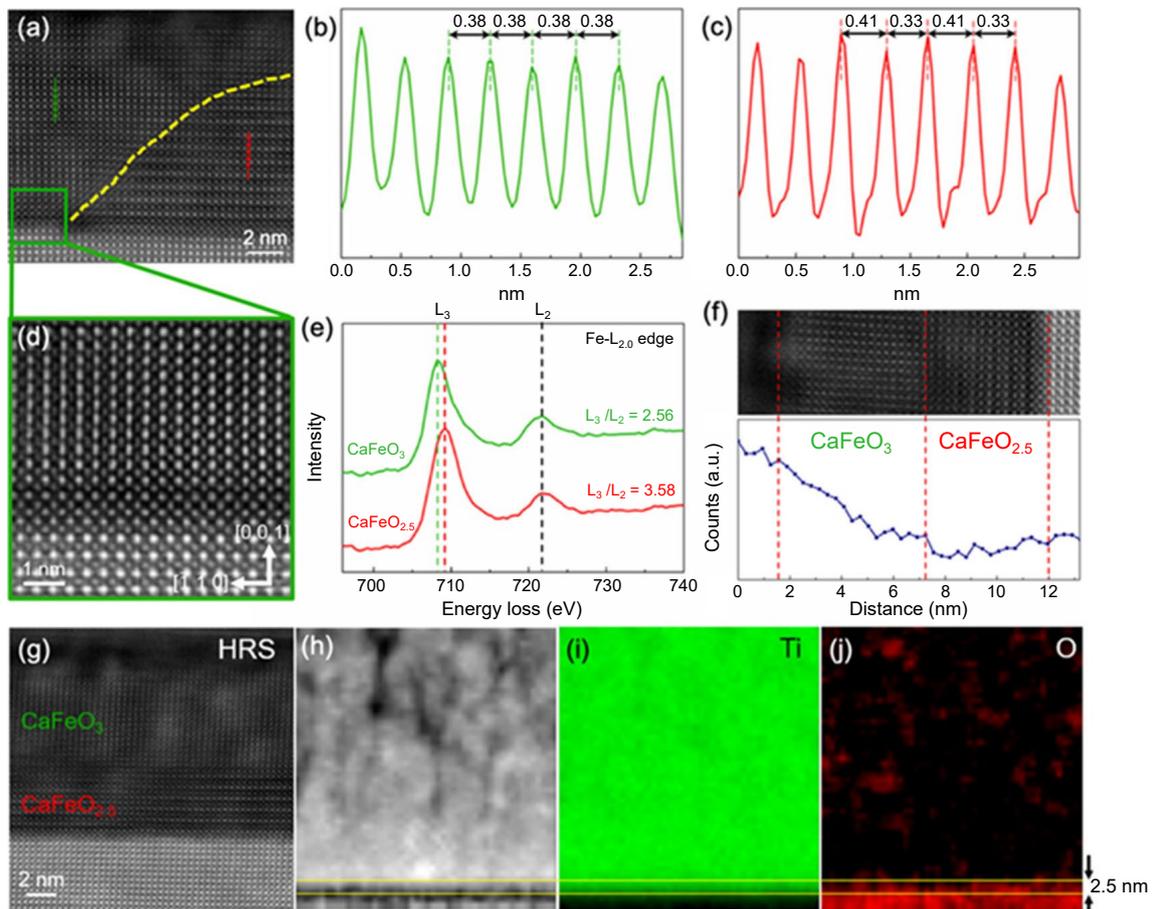


圖 4. 電阻轉換後介電層微結構變化分析。(a) 介電層 ADF-STEM 分析。(b) 鈣鈦礦結構中鈣與鈣離子間距。(c) 缺氧相結構中鈣與鈣離子間距。(d) 鈣鐵氧在鈣鈦礦結構中原子級 ADF-STEM 分析。(e) 兩個相的 Fe L 軌域 EELS 分析結果。(f) 兩個結構中氧含量的 line scan 分析。(g) 高阻態介電層微結構分析。(h-j) Ti 上電極 EELS mapping 分析⁽¹²⁾。

3. 高密度雙晶銅對特定電流方向之電遷移效應原子級臨場觀測研究

3.1 實驗動機

電遷移源自於電子和原子的交互作用。當施加電流時，電子會將動量傳遞給原子，進而造成原子的遷移。由於近年來電子元件尺寸的縮小，造成電流密度大幅提升和孔洞的提前形成，這會使導線截面積縮小，進而加劇電遷移行為。此外，孔洞的產生會改變孔洞周圍的電流密度分布⁽¹³⁾。因此，如何減緩電遷移成為現今半導體產業極須解決的課題。在眾多導線材料中，雙晶銅被認為可以在不提升電阻的情況下，同時擁有和銅一樣良好的機械性質^(14, 15)，且過去研究指出，三節點 (triple point) 可有效抑制電遷移，因此本研究使用高密度奈米雙晶銅來做為探討電遷移效應的材料。

在本實驗中，我們利用穿透式電子顯微鏡臨場 (*in situ* TEM) 觀察高密度奈米雙晶在不同電流方向下的失效機制。當電子流和雙晶垂直時，奈米雙晶的柱狀晶結構可以將孔洞限制在兩個晶粒間，且藉由三節點來減緩銅原子的擴散，可以有效抑制孔洞成長。當電子流和雙晶平行時，孔洞會沿著雙晶面成長，而孔洞的自由表面會因三節點而從平滑曲面轉變為由 $(\bar{1}11)$ 和 $(\bar{3}11)$ 組成的階梯狀平面。

3.2 實驗方法

本研究選用 (100) 矽基板作為奈米雙晶銅沉積的基材，我們先以物理濺鍍法 (sputter) 沉積鈦金屬作為黏著層，再沉積銅金屬作為晶種層，之後再進行電鍍。接下來以聚焦離子束 (focus ion beam, FIB) 做 TEM 觀測試片的切削，再以玻璃靜電針吸附並放置在臨場觀測之通電試片上，並利用 FIB 沉積 Pt 金屬電極，進行臨場通電實驗。

3.3 電流和雙晶面垂直時之電遷移現象

圖 5 為電子流和雙晶界垂直時的 TEM 影像。圖 5(a-c) 為在電流密度 $3.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 下孔洞的成長過程。在一般傳統的多晶銅導線中，由於孔洞傾向在晶界上成核，所以孔洞會隨機散佈在導線中，然而隨著通電時間增長，孔洞會逐漸擴張並和相鄰的孔洞合併，最終導致導線失效。而在奈米雙晶銅的導線中，晶界位於兩個柱狀晶之間，因此孔洞的位置也能有效被限制在兩個晶粒間，藉此防止兩個孔洞互相團聚而達到延長導線壽命。

為了進一步了解雙晶是如何減緩電遷移，我們利用高解析電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 來觀察原子的擴散過程。在電遷移過程中，當銅原子擴散之後會在自由表面形成原子級的階梯狀平面，圖 5(d-f) 為此階梯狀平面移動過程，我們發現當此平面經過三節點時，會有十秒左右的延遲 (圖 5(d-e))，這是由於一個新的梯狀平面要在三節點上成核需要一段孕育時間 (incubation time)。

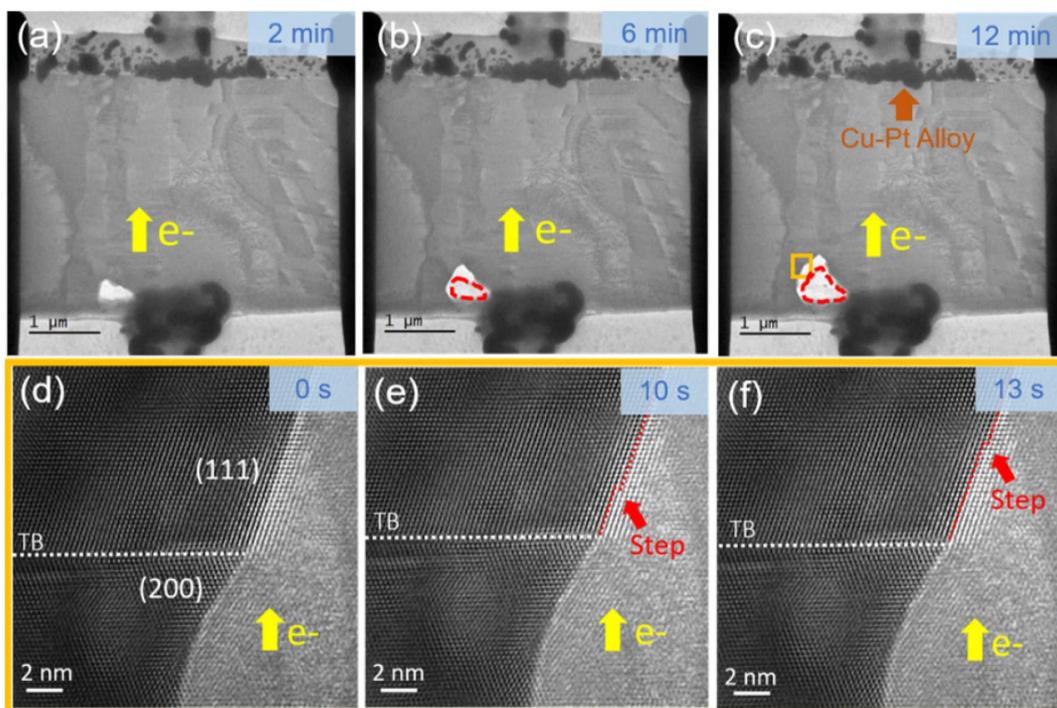


圖 5. 電流方向和雙晶面平行時的孔洞變化過程。(a) 未通電的試片。(b-e) 孔洞的成長過程⁽¹⁶⁾。

3.4 電流和雙晶平行時之電遷移現象

過去的研究證明出雙晶界能有效減緩電遷移，但還沒有相關研究探討雙晶和電子流的相對方向對電遷移的影響，因此，我們接著對試片通以平行於雙晶界的電子流（圖 6），電流密度為 $3.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。我們發現隨著孔洞擴張，垂直方向的成長會趨緩甚至停止，而水平方向會沿著電子流方向穩定成長（圖 6(d-e)），且從圖 6(e) 可得知此水平方向的成長會和雙晶面的方向一致。

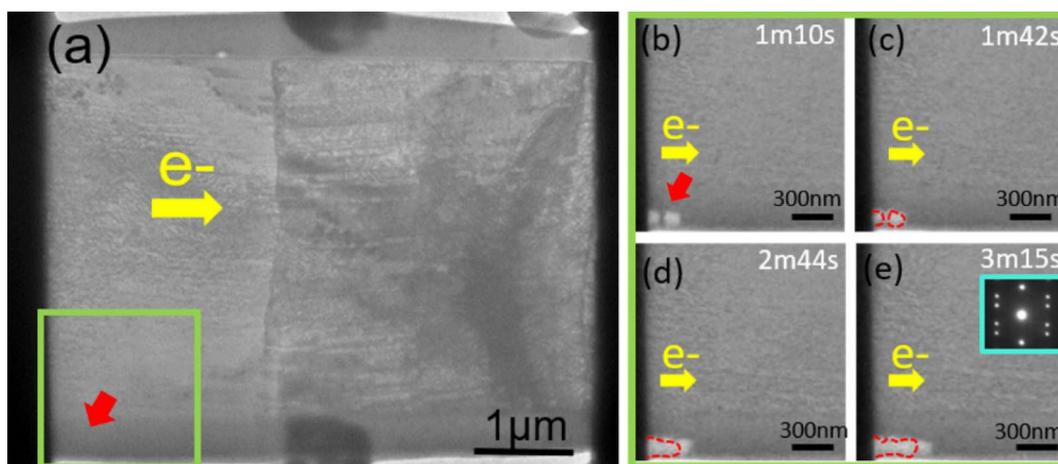


圖 6. 電流方向和雙晶面平行時的孔洞變化過程。(a) 未通電的試片；(b-e) 孔洞的成長過程⁽¹⁶⁾。

在觀察平行電流時的孔洞變化後，我們利用 HRTEM 觀察孔洞周圍自由表面的微結構動態變化（圖 7）。在電遷移過程中，我們發現平滑的自由表面會逐漸變成由 $(3\bar{1}1)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 組成的階梯狀平面（圖 7(a-b)），隨著通電時間增加，階梯狀平面再變回平滑曲面（圖 7(b-c)）。在面心立方晶格結構中， $\{111\}$ 平面族為最密堆積平面，因此銅原子在 $\{111\}$ 上滑移所需的能量最小⁽¹⁷⁾。由於雙晶面上半部和下半部的原子排列方向差了 180° ，因此當雙晶面上半部的銅原子沿著 $\{111\}$ 擴散之後，柏格斯向量 (Burgers vector) 也需轉 180° 才能使雙晶面下半部的銅原子繼續擴散，而柏格斯向量的轉換會造成八秒左右的時間延遲（圖 7(e-g)），因而在三節點上形成一個階梯狀平面。當持續施加電流時，電子會藉由碰撞將能量傳遞給自由表面上的銅原子，進一步改變自由表面的形貌，使階梯狀平面再變回平滑曲面。

4. 利用臨場穿透式電子顯微鏡觀測原子級的低電阻鎳矽化物之擴散行為以及動力學研究

4.1 實驗動機

過渡金屬矽化物因其低接觸電阻以及良好的製程相容性而備受業界關注。在眾多的矽化物中，鎳矽化物由於電阻率低、生成溫度低以及矽的消耗量少等優勢，因此它具有積體電路應用的優秀性能。其中，鎳矽化物會根據不同鎳矽計量數而有不同的產物，如 Ni_3Si 、 Ni_2Si 、 NiSi 以及 NiSi_2 。此外，基於 NiSi 擁有最低的電阻率 ($13-15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)， NiSi 被廣泛運用在互補式金屬氧化物半導體 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 中當作其界面元件來降低其源極和汲極的接觸電阻⁽¹⁸⁾。而另一富鎳相的 Ni_2Si 則被當作氧化物半導體 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 的柵極電極材料和場發射材料，其電阻率為 $22-26 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，功函

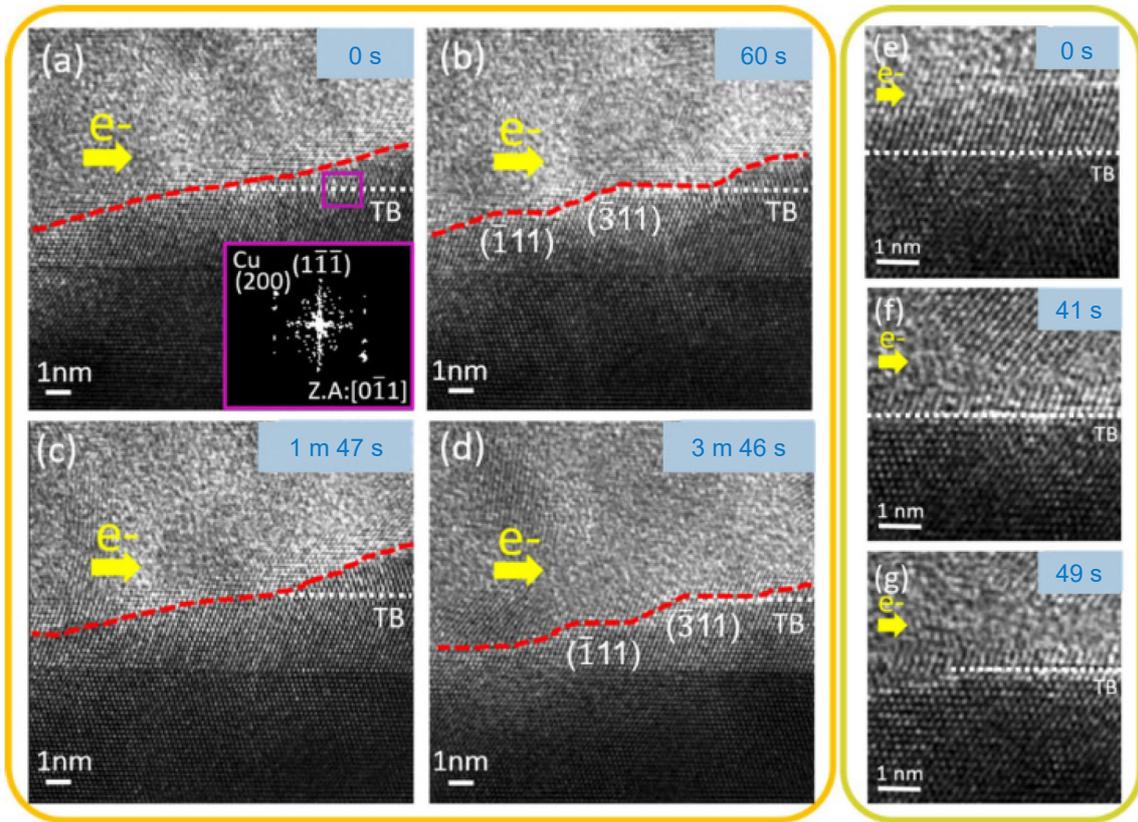


圖 7. 電流方向和雙晶面平行時自由表面的動態變化。(a-d) 由階梯狀平面轉變為平滑曲面的變化過程。(e-g) 雙晶面減緩電遷移的 HRTEM 影像⁽¹⁶⁾。

數為 4.8 eV。藉由這些優點， Ni_2Si 可以用作光電感測器和歐姆接觸元件。而另一方面，富矽相的 NiSi_2 之晶體結構與矽相同，且晶格常數相近。因此， NiSi_2 與矽基板有良好的磊晶關係。因此，錐形的 NiSi_2 之尖端具有高電場，可以有效地降低電子肖特基能障高度 (Schottky barrier height)，可作為光吸收器，運用在光通訊應用中⁽¹⁹⁾。然而，儘管鎳矽化物擁有許多特性上的優勢，在製程上仍有許多瓶頸需要克服，譬如未最佳化的生成條件易形成島狀結構以及斷裂不連續的矽化物薄膜，使得元件性能降低⁽²⁰⁾。因此，利用臨場穿透式電子顯微鏡 (*in situ* TEM) 了解鎳與矽之間的原子級擴散行為並優化製程條件是本實驗之重點^(21,22)。

4.2 實驗方法

在本實驗中，四吋、厚度為 625–700 微米的單拋 (100) 矽基板被鑽石刀切割為 1 公分 × 1 公分的大小。接著再用緩衝氧化物蝕刻液 (buffered oxide etch, BOE) 清除掉表面雜質與天然氧化物，再將試片放入電子槍蒸鍍系統鍍上 25 奈米的鎳以及 50 奈米的二氧化矽 (SiO_2) 作為保護層。接著，將蒸鍍完的初始試片置入聚焦離子束顯微系統製備臨場觀測試片。製備完臨場試片後，試片將轉移至特製的加熱載具之中 (protochip fusion holder)。之後，將包含臨場試片的載具置入場發射穿透式電子顯微鏡中 (JEOL F200) 進行臨場觀察。加熱溫度依序為 250 °C、400 °C 以及 600 °C，而持溫時間皆為 10 分鐘。

4.3 Ni_2Si 的生成過程

圖 8 為 Ni_2Si 之動態生成過程，加熱溫度為 250 °C。圖 8(a) 顯示了鎳與矽之間的原子級

尺度的擴散行為。由於鎳在此溫度下的擴散係數 ($6.82 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) 遠大於矽 ($10^{-30} \text{ m}^2/\text{s}$)，因此可觀察出鎳會延著 (01 $\bar{1}$) 和 (1 $\bar{1}\bar{1}$) 的面擴散到矽基板中形成 Ni₂Si。另外，(100) 面之矽基板與 Ni₂Si 之 (11 $\bar{1}$) 和 (1 $\bar{1}\bar{1}$) 有最密堆積面，阻礙了鎳的擴散，導致 Ni₂Si 的形狀為倒三角形。此外，我們利用了掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM) 觀測加熱後所形成之不同產物，在圖 8(b) 中，STEM 之影像觀測出多重倒三角形證明了 Ni₂Si 的生成。此外，圖 8(c) 中顯示了 Ni₂Si 上層仍有尚未反應完全之殘留的鎳，厚度約為 20 奈米，代表鎳的消耗量會影響 Ni₂Si 的生成，被消耗的鎳將會產生如圖 8(d) 之 Ni₂Si，而此 Ni₂Si 厚度為 35 ± 5 奈米。另一方面，圖 8(e) 的高解析度穿透式點子顯微鏡影像 (HRTEM) 呈現了 (01 $\bar{1}$) 的 Ni₂Si 與 (1 $\bar{1}\bar{1}$) 的矽之晶體結構以及介面。由於 (01 $\bar{1}$) 的 Ni₂Si 與 (1 $\bar{1}\bar{1}$) 的矽有極小的晶格錯位 4.8%，此連續的介面可有效地減少缺陷的數量並將其固定在 Ni₂Si 與殘留的鎳之間。另一方面，圖 8(e) 中的黃色框線為產物 Ni₂Si，其原子級影像標示在圖 8(f) 中，而相對應的繞射點顯示在圖 8(g)，晶軸為 [211]。另外，藍色框線為矽基板，其原子級影像顯示在圖 8(h) 中，而相對應的繞射點標示在圖 8(i)，其晶軸為 [011]。

4.4 低電阻率薄膜 NiSi 的動態生成過程

圖 9(a) 為 400 °C 低電阻薄膜 NiSi 的生成過程之臨場觀測動態截圖。藍色虛線部分為 NiSi 以及 Ni₂Si 的介面，而紅色虛線代表矽基板與 Ni₂Si 的介面。雖然鎳擴散到矽的擴散速率 D_{Ni} ($6.96 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) 大於矽擴散到鎳的速率 D_{Si} ($10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$)，但在圖 8(e) 提到的 (01 $\bar{1}$) 的 Ni₂Si 與 (1 $\bar{1}\bar{1}$) 的矽之介面有較小的晶格錯位，因此由原子半徑較小的矽擴散到其他 (200) NiSi/(01 $\bar{1}$) Ni₂Si 和 (1 $\bar{1}\bar{0}$) NiSi/(01 $\bar{1}$) Ni₂Si 的介面與 Ni₂Si 反應形成 NiSi 薄膜。此外，在圖 9(b) 未反應完全的低倍影像中，可以觀察到 Ni₂Si 與 NiSi 的共存。為了達到熱力學穩定態，殘留的鎳將會與矽反應生成 NiSi 的薄膜。最後，將會生成均勻且連續的低電阻 NiSi 薄膜，平均厚度為 39 ± 4 奈米並標示在圖 9(c) 中。

4.5 富矽相 NiSi₂ 之原子級動態生成過程

圖 10 為 600 °C 下 NiSi₂ 之原子級生成過程，圖 10(a) 為 32 倍速的連續影片截圖，NiSi 會沿著 {110} 家族的面與矽反應生成產物。圖 10(b) 為 NiSi 以及 NiSi₂ 之間的介面，雖然鎳擴散到矽的擴散速率 D_{Ni} ($4.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) 遠大於矽擴散到鎳的速率 D_{Si} ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$)，但是 NiSi {200} 與 NiSi₂ {200} 之間有極小的晶格錯位 (4.1%)，導致此介面有熱力學穩定的結構，間接延緩了反應使得大致擴散行為發生在 {010} 的 NiSi 與 {011} NiSi₂ 的介面。另外，NiSi₂ 與 NiSi 緊密的介面也限制了鎳的擴散，因此，主要由原子半徑較小的矽參與此擴散過程。另外，也因為 {010} 的 NiSi 與 {011} NiSi₂ 較鬆散的介面參與反應，因此造成了梯形狀的 NiSi 有類似階梯狀 (kink sites) 的消耗過程且與晶格錯位較小的 NiSi {200}/NiSi₂ {200} 介面平行。此外，圖 10(c)-(e) 分別為 NiSi, NiSi₂ 以及矽的繞射點，圖形相似但為結構中略有不同。其中晶軸為 [001] 的 NiSi 之 {110} 以及 {200} 的面夾角為 57.18°，而 NiSi₂ 之 {111} 與 {200} 的面夾角為 54.73°。最後，當反應完成時，薄膜態的 NiSi₂ 在矽基板上生成顯示在圖 10(f)，因為有著晶體結構相同 (NiSi₂: fcc, Si: diamond cubic)，晶格常數相近的特性 (NiSi₂: 0.539 nm, Si: 0.543 nm)，NiSi₂ 與矽之間有磊晶的關係： $\{111\}\text{NiSi}_2//\{111\}\text{Si}$ and $[011]\text{NiSi}_2//[011]\text{Si}$ 。

(a) In-situ images (1st anneal)

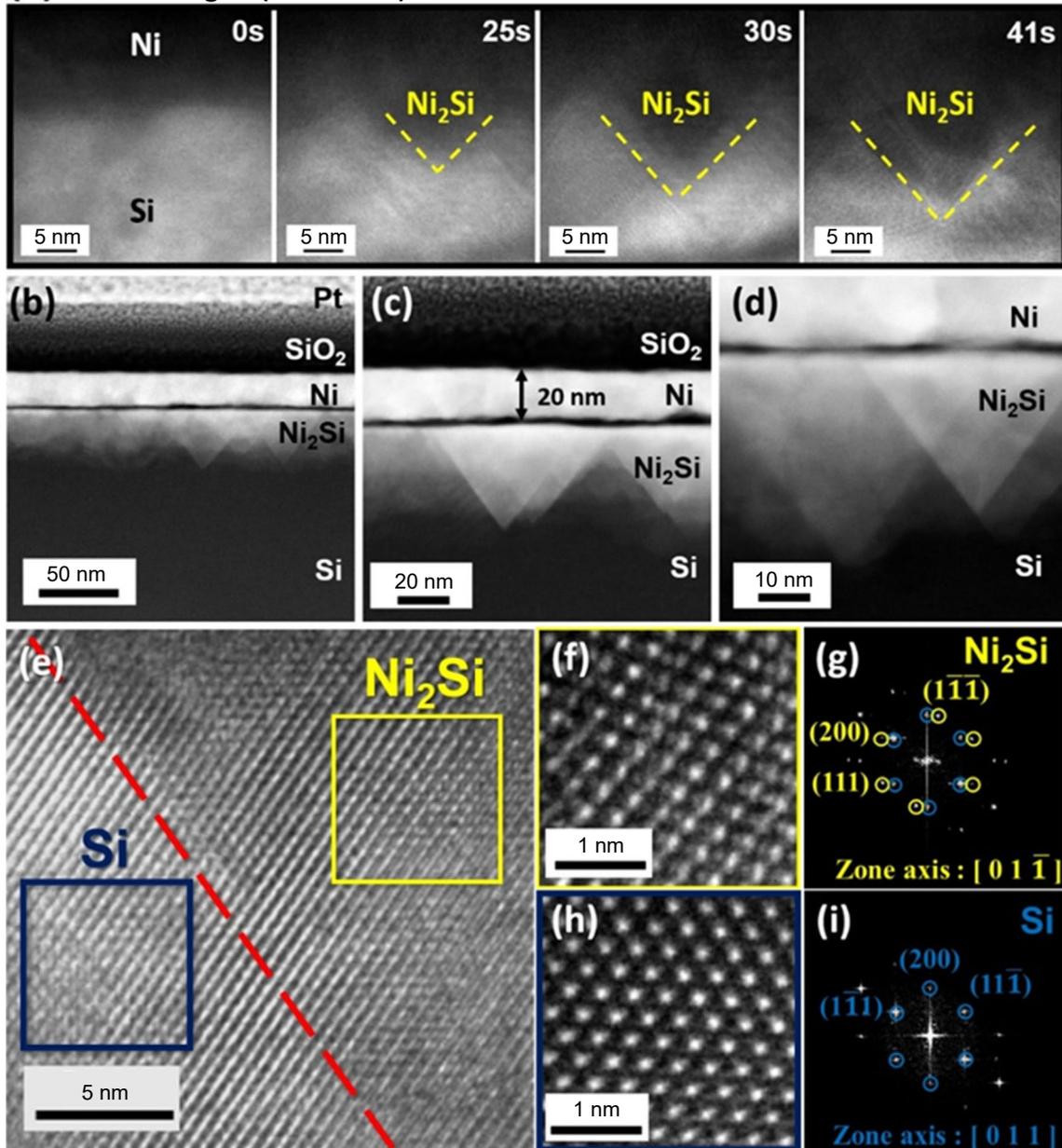


圖 8. Ni_2Si 的原子級動態生成過程 (a) 藉由 *in-situ* TEM 在 250°C 下觀察之鎳矽化物擴散行為。(b) 低倍退火後的 STEM 影像。(c-d) STEM 影像顯示了倒三角形 Ni_2Si 在生成在矽基板內。(e) Ni_2Si 以及矽基板的介面。(f) 為 Ni_2Si 之 HRTEM 影像，其相對應繞射點標示在 (g)。而矽基板之 HRTEM 影像標示在圖 (h)，其相對應繞射點標示在圖 (i)⁽²³⁾。

三、結論

利用原子及解析度之臨場穿透式電子顯微鏡可提供重要的材料相關資訊。在高電壓下以原子尺度觀察單層 MoS_2 元件方面，我們透過臨場 TEM 記錄和研究高電壓下單層的 MoS_2 元件的結構變化，並討論 MoS_2 薄膜受到電子束和偏壓的影響，同時也用高倍電子顯微鏡

(a) *In-situ* images (2rd anneal)

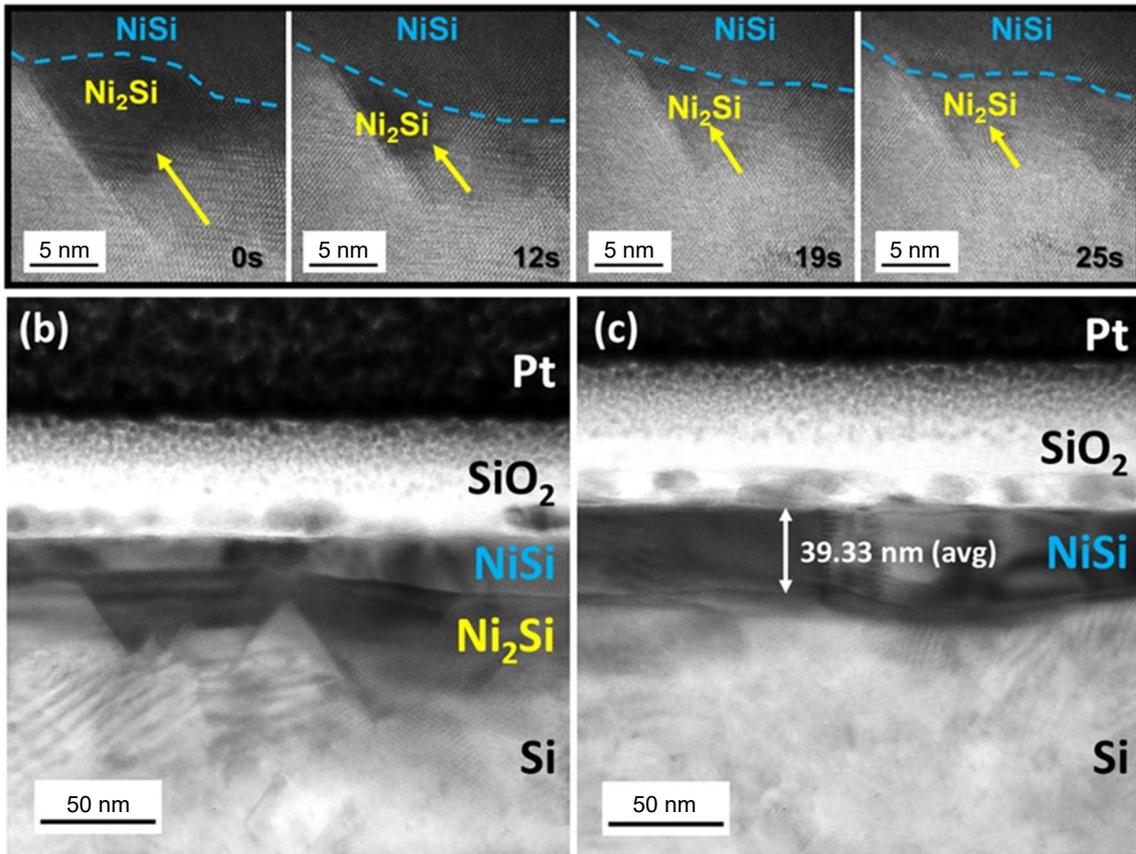


圖 9. 低電阻 NiSi 薄膜之動態生成過程 (a)為 Ni₂Si 與矽反應生成 NiSi 的動態截圖。(b)為持溫中所觀測到的 TEM 影像，可觀察出殘留的 Ni₂Si 與 NiSi 共存，最後與矽反應均形成均勻且連續的 NiSi 薄膜，其 TEM 影像顯示在圖 (c)⁽²³⁾。

影像展示了原子尺度下富含缺陷的 MoS₂ 與 Mo 奈米團簇的晶體結構。通過在原子尺度下研究材料結構轉變，我們深入了解電壓下材料損壞的情況，並幫助未來發展二維材料相關元件和應用。關於鈣鐵氧之電阻轉換行為研究，我們利用原子級穿透式電子顯微鏡建立了鈣鐵氧 RRAM 的電阻轉換機制，也利用原子級 STEM 觀察到電阻轉換後，介電層轉變為電阻低的鈣鈦礦結構，EELS 證實相變化是由氧空缺的遷移所引起。當元件在高阻態時，部分結構轉變回缺氧相。在高密度雙晶銅對特定電流方向之電遷移效應觀測工作，透過 *in situ* HRTEM，我們觀察到當電流和雙晶面平行時，雙晶面可以限制孔洞的生長方向，且會形成由 (3 $\bar{1}$ 1) 和 (1 $\bar{1}$ 1) 面組成的階梯狀表面。這項研究展示了奈米雙晶銅中的原子遷移過程，並通過觀察結構變化以及比較不同方向的電子流與雙晶面間的關係，來進一步探討電遷移的機制，藉此提升金屬導線的設計。對於低電阻鎳矽化物之擴散行為以及動力學研究方面，我們利用臨場穿透式電子顯微鏡觀測出鎳的矽化過程。在 250 °C 中，我們觀察到鎳擴散到矽生成倒三角形的 Ni₂Si，而在 STEM 影像中可以看到多重的倒三角形與矽形成明顯對比。另外，殘留的鎳與矽會優先在 400 °C 反應生成 NiSi，接著倒三角形的 Ni₂Si 會與矽反應而生成 NiSi 薄膜。總結來說，我們不僅觀測出鎳矽化物的動態生成過程，也探討出兩元素間的擴散機制以及動力學行為，可將此結果運用在微電子元件的應用中。

(a) *In-situ* images (3rd anneal)

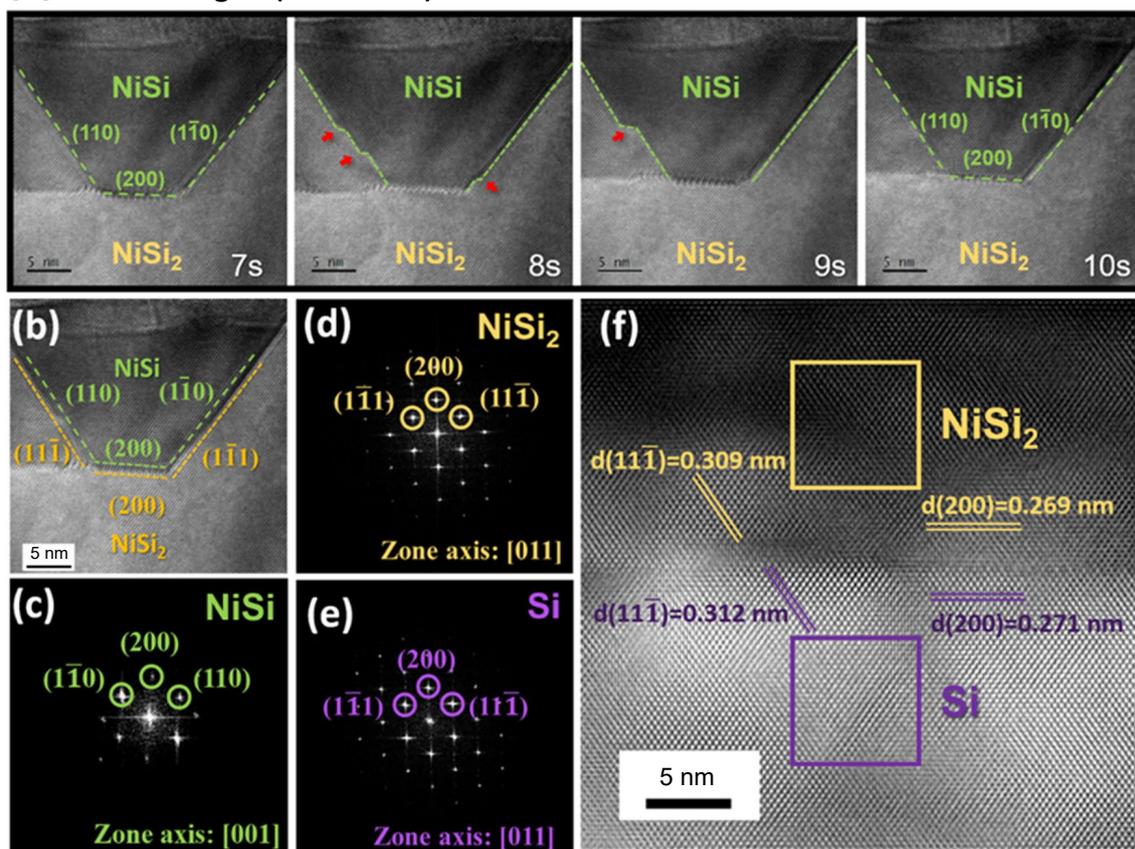


圖 10. NiSi₂ 的生成過程以及其繞射點 (a) 為 NiSi₂ 之原子級動態生成過程，(b) 為未消耗完全之 NiSi 與 NiSi₂ 之介面反應趨勢，(c)-(e) 分別為 NiSi₂、NiSi 與矽的繞射點，(f) 顯示 NiSi₂ 與矽之間的磊晶關係為 $\{111\} \text{NiSi}_2 // \{111\} \text{Si}$ and $[011] \text{NiSi}_2 // [011] \text{Si}$ ⁽²³⁾。

參考文獻

1. J. Pak, I. Lee, K. Cho, J.-K. Kim, H. Jeong, W.-T. Hwang, G. H. Ahn, K. Kang, W. J. Yu, A. Javey, S. Chung, T. Lee, *ACS Nano*, **13** (8), 9638 (2019).
2. P. Gant, P. Huang, D. Perez de Lara, D. Guo, R. Frisenda, A. Castellanos-Gomez, *Materials Today*, **27**, 8 (2019).
3. G. J. Choi, Q. Van Le, K. S. Choi, K. C. Kwon, H. W. Jang, J. S. Gwag, S. Y. Kim, *Advanced Materials*, **29** (36), 1702598 (2017).
4. J. Chai, S. Tong, C. Li, C. Manzano, B. Li, Y. Liu, M. Lin, L. Wong, J. Cheng, J. Wu, A. Lau, Q. Xie, S. J. Pennycook, H. Medina, M. Yang, S. Wang, D. Chi, *Advanced Materials*, **32** (42), 2002704 (2020).
5. T. Pham, G. Li, E. Bekyarova, M. E. Itkis, A. Mulchandani, *ACS Nano*, **13** (3), 3196 (2019).
6. K.-C. Chen, W.-W. Wu, C.-N. Liao, L.-J. Chen, K. N. Tu, *Science*, **321** (5892), 1066 (2008).
7. Y.-T. Tseng, L.-S. Lu, F.-C. Shen, C.-H. Wang, H.-Y. Sung, W.-H. Chang, W.-W. Wu, *Small*, **18** (7), 2106411 (2022).
8. Y. Yang, and W. Lu, *Nanoscale*, **5**, 10076 (2013).
9. J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 13 (2013).
10. H. Akinaga, and H. Shima, *Proc. IEEE*, **98**, 2237 (2010).
11. J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 031303 (2015).
12. Hung-Yang Lo, Chun-Wei Huang, Chun-Chien Chiu, Jui-Yuan Chen, Fang-Chun Shen, Che-Hung Wang, Yen-Jung Chen, Chien-Hua Wang, Jan-Chi Yang, Wen-Wei Wu, *Energy environ. mater.*, **5**, 12430 (2022).

13. Y.-W. Chang, Y. Cheng, F. Xu, L. Helfen, T. Tian, M. Di Michiel, C. Chen, K.-N. Tu, T. Baumbach, Study of electromigration-induced formation of discrete voids in flip-chip solder joints by in-situ 3D laminography observation and finite-element modeling, *Acta Materialia*, **117**, 100 (2016).
14. K. Lu, L. Lu, S. Suresh, Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale, *Science*, **324** (5925), 349 (2009).
15. L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. L., Revealing the maximum strength in nanotwinned copper, *Science*, **323** (5914), 607 (2009).
16. M. Karimi, T. Tomkowski, G. Vidali, O. Biham, Diffusion of Cu on Cu surfaces, *Physical Review B Condensed Matter*, **52** (7), 5364 (1995).
17. Fang-Chun Shen, Chih-Yang Huang, Hung-Yang Lo, Wei-You Hsu, Chien-Hua Wang, Chih Chen, Wen-Wei Wu, *Acta Materialia*, **219**, 117250 (2021).
18. D. Ma, D. Chi, M. Loomans, W. Wang, A. Wong and S. Chua, *Acta Materialia*, **54** (18), 4905 (2006).
19. A. S. Kale, W. Nemeth, C. L. Perkins, D. Young, A. Marshall, K. Florent, S. K. Kurinec, P. Stradins and S. Agarwal, *ACS Applied Energy Materials*, **1** (6), 2841 (2018).
20. F. Panciera, Y.-C. Chou, M. Reuter, D. Zakharov, E. Stach, S. Hofmann and F. Ross, *Nature Materials*, **14** (8), 820 (2015).
21. Y.-T. Wu, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, C.-F. Chang, J.Y. Chen, T.-Y. Lin, Y.-T. Huang, K.-C. Lu, P.-H. Yeh and W.-W. Wu, *Nano Letters*, **16**, 2 (2016).
22. C.-Y. Huang, K.-L. Tai, C.-W. Huang, Y.-T. Tseng, H.-Y. Lo and W.-W. Wu, *Scripta Materialia*, **177**, 192 (2020).
23. An-Yuan Hou, Yi-Hsin Ting, Kuo-Lun Tai, Chih-Yang Huang, Kuo-Chang Lu, Wen-Wei Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148129 (2021).

作者簡介

吳文偉先生為國立清華大學材料所博士，現為國立陽明交通大學材料系特聘教授。

Wen-Wei Wu received his Ph.D. in Material Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently a Distinguished Professor in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

曾奕棠先生現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

Yi-Tang Tseng is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

羅宏洋先生現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

Hung-Yang Lo is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

沈芳君小姐現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

Fang-Chun Shen is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.

侯安遠先生現為國立陽明交通大學材料科學與工程研究所博士生。

An-Yuan Hou is currently a Ph.D. student in the Department of Material Science and Engineering at National Yang-Ming Chiao Tung University.