

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92120199

※ 申請日期：92-07-24

※IPC 分類：G01T1/36.

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文)：織紋狀多晶材料之定量相分析方法及裝置

(英文)：METHOD AND APPARATUS FOR QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF TEXTURED POLYCRYSTALLINE MATERIALS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文)：超奈斯公司

(英文)：Hypernex Inc.

代表人：(中文/英文) 大衛·S·庫爾茨/David S. Kurtz

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(中文)：美國賓州州立學院研究道3006號

(英文)：3006 Research Drive, State College, PA 16803, USA

國籍：(中文/英文) (中文)美國 (英文) USA

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 克齊茨多夫·J·科薩塞克/KRZYSZTOF J. KOZACZEK

2. 大衛·S·庫爾茨/DAVID S. KURTZ

3. 保羅·R·默雷/PAUL R. MORAN

4. 羅傑·I·馬丁/ROGER I. MARTIN

住居所地址：(中文/英文)

(中文)：1. 美國賓州州立學院東艾文道 222 號

2. 美國賓州州立學院契斯納特峰道 1304 號

3. 美國賓州馬堤爾達港市南高街 406 號

4. 美國賓州州立學院比格哈洛路 130 號

(英文) : 1. 222 E. Irvin Avenue, State College, PA 16801, USA

2. 1304 Chestnut Ridge Drive, State College, PA 16803, USA

3. 406 S. High Street, Port Matilda, PA 16870, USA

4. 130 Big Hollow Road, State College, PA 16801, USA

國 籍 : (中文/英文)

(中文)1~4. 美國 (英文)1~4. USA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 V 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002/07/26；10/205, 717

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

4. 美國賓州州立學院比格哈洛路 130 號

(英文) : 1. 222 E. Irvin Avenue, State College, PA 16801, USA

2. 1304 Chestnut Ridge Drive, State College, PA 16803, USA

3. 406 S. High Street, Port Matilda, PA 16870, USA

4. 130 Big Hollow Road, State College, PA 16801, USA

國 籍 : (中文/英文)

(中文)1~4. 美國 (英文)1~4. USA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 V 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002/07/26；10/205, 717

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大致係關於定量相分析之領域，及更明確言之，係關於一種使用 x-射線繞射 (XRD) 技術測定混合物中之不同結晶材料之體積及 / 或重量分率的方法。

【先前技術】

大多數以 XRD 為基礎之定量相分析係以不管樣品於倒易空間 (reciprocal space) 中之取向為何，其之反射結晶平面之測得繞射強度係代表相同類型 (hkl) 之所有結晶平面的假設為基礎。然而，當樣品包含織紋狀 (即具有較佳結晶取向) 材料時，由於前述的理論假設不再成立，因而測量結果會有顯著誤差。在一些情況中，誤差率可高達估計相之實際含量的 50%。

因此，已使用特殊程序於消除或降低織紋對以 XRD 為基礎之定量相分析之結果的影響。

舉例來說，可經由將樣品研磨成細粉，製備特殊樣品，而企圖以機械方式消除織紋。然而，此種辦法需要複雜的樣品製備步驟，且會導致樣品的完全破壞 (D.L. Bish, J.E. Post, 現代粉末繞射 (Modern Powder Diffraction), MSA, Washington, D.C., 1989, 73-97 頁)。

或者，可經由對假設為桿狀或碟狀之顆粒使用織紋校正模型，而企圖藉分析方式消除織紋 (A. March, Z. Kristallogr. 81, 1932, 285-297 頁; W.A. Dollase, J. Appl. Cryst. 19, 1986, 267-272 頁)。該等校正適用於單成份纖維織紋，及相當適用於弱織紋之材料。其他方法經由利用一些分析函數描述微晶體分佈而

說明整個圖案精製中之織紋(March(1932); Dollase(1986); P. Capkova, V. Valvoda, Czech J. Phys. 24, 1974, 891-900 頁)。

最先進的方法，即所謂的瑞特威爾德織紋分析(Rietveld Texture Analysis)(H.R. Wenk, S. Matthies, L. Lutterotti, Mat. Sci. Forum, 157-162 卷, 1994, 473-480 頁)，使用在不同樣品取向下收集得之許多繞射光譜。其結合結晶瑞特威爾德精製、取向分佈計算、及一些繞射線加寬理論，及使用大量多相繞射光譜之最小平方迴歸，而得結晶織紋及晶體結構訊息。此方法的實際限制為其需要收集相當大量的繞射光譜(通常對於更為複雜的材料為數十或數百)，且要耗費長的計算時間(數小時)。

在實驗上可經由選擇產生對織紋相當不敏感之 x-射線繞射波峰的多數平面，而避免不期望的織紋效應。此方法係以使用一組相同之例子小心校準而得的實驗數據為基礎，此相當耗時。此外，此方法僅對弱織紋之樣品材料有效，且其亦易發生由儀器設置之變化所產生的校正誤差。

消除來自以 XRD 為基礎之定量相分析之織紋影響的另一方法包括基於一組利用 x-射線繞射測得之實驗極圖測定取向分佈函數(ODF; Orientation Distribution Function)(H.J. Bunge, 材料科學中之織紋分析(Texture Analysis in Materials Science), Butterworths, 1982)，及接著自 ODF 對各特殊的結晶反射平面計算極密度。然後使用計算得之極密度以校正測得的繞射強度，以消除織紋影響。在此方法中，透過一系列相對於入射 x-射線光束之樣品傾斜一次測量一極圖，其相當耗時。亦可將一或多個不完整的實驗極圖及直接 ODF 計算方法使用於定量相分析，而不於 2 θ

空間中收集繞射光譜(J. Bonarski, M. Wrobel, K. Pawlik, Scripta Metallurgica at Materialia, 第 25 卷(1991), 1401-1404 頁)。

有數種簡化 ODF 之測定的方法，其包括：

(a)經由使樣品環繞其之正向旋轉，而使取向分佈圓柱對稱，然後再自數個極分佈測定對稱分佈，其中 ODF 係以球面調和函數描述(P.M. de Wolf, W.H. Sas, Acta Cryst. A25, 1969, 206-209 頁; M Jarvinen, M. Merisalo, A. Pesonen, O. Inkinen, J. Appl. Cryst. 3, 1970, 313-318 頁)。然而，此方法不適用於尖銳織紋的材料；

(b)僅對為校正來自(hkl)反射之繞射強度 $I_{\text{textured}}^{hkl}$ 所需之一特殊組之結晶平面(hkl)測量極圖。然而，此方法需要反射及透射技術之組合，或外插可能不準確之不完整的極圖；

(c)對在薄膜及塗層中常見的纖維織紋，使樣品環繞其之正向旋轉，以消除 Φ 變數(極圖之方位角座標)，及對在各種 Ψ 角度(徑向，或極圖之極座標)下之(hkl)反射測定極密度 $P^{hkl}(\Psi)$ 。此方法在實驗上較簡單，但其有極圖之開口端正規化的問題(V. Valvoda, 粉末繞射(Powder Diffraction), 第 1 卷, No. 2, 1986, 28-32 頁)；

因此，本發明之一優點為提供高度織紋狀多晶材料之快速及準確定量相分析的方法及裝置，其快速及自動地收集及處理 x-射線繞射數據，以測定在包含織紋狀多晶材料之混合物中之不同相之織紋狀多晶材料之體積及／或重量分率，同時可避免前述習知方法的缺點或缺失。

本發明之另一優點係關於不使用習知之以 XRD 為基礎之定量相分析方法所需之複雜的樣品製備或許多樣品測量步驟而自定量相分析結果消除由織紋所造成的測量誤差。

其他目的及優點將可由隨後之揭示內容及隨附之申請專利範圍而更加明白。

【發明內容】

本發明係關於一種定量測定包含多相之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的方法，此方法包括下列步驟：

- (a) 利用包括下列之步驟收集樣品混合物之多相之多個不完整的極圖：
 - (i) 利用來自輻射源之輻射能量照射樣品混合物上之測量區域；
 - (ii) 在偵測軌跡偵測自樣品混合物繞射之輻射能量，其中偵測軌跡係以可在單一數據捕捉框架內捕捉複數個繞射弧的方式設置；及
 - (iii) 產生包含多相之多個不完整極圖的繞射影像；
- (b) 基於在繞射影像上收集得之不完整極圖，對樣品混合物所包含之第一組第一相之結晶平面(hkl)計算完整的極密度分佈；
- (c) 經由使用於步驟(b)中計算得之完整的極密度分佈，校正對第一組第一相之結晶平面(hkl)於繞射影像上收集得之繞射強度，以自其消除結晶織紋；
- (d) 將第一組第一相之結晶平面(hkl)之繞射強度的校正值積分；

- (e) 重複步驟(b)-(d)，以對樣品混合物所包含之所有相求得積分及經校正繞射強度；及
- (f) 自於步驟(d)及(e)中求得之經校正及積分繞射強度計算樣品混合物之相組成物。

在一較佳具體例中，樣品混合物包含兩已知晶體結構及晶格參數的織紋狀多晶材料。在另一具體例中，樣品混合物包含多於兩種已知晶體結構及晶格參數的織紋狀多晶材料。

本發明之另一態樣係關於一種定量測定包含多相之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的方法，該方法包括下列步驟：

- (a) 利用包括下列之步驟收集樣品混合物之多相之多個不完整的極圖：
 - (i) 利用來自輻射源之輻射能量照射樣品混合物上之測量區域；
 - (ii) 在偵測軌跡偵測自樣品混合物繞射之輻射能量，其中偵測軌跡係以可在單一數據捕捉框架內捕捉複數個繞射弧的方式設置；及
 - (iii) 對多相而言產生包含多個不完整極圖的繞射影像；
- (b) 在於繞射影像上收集得之不完整極圖之所有結晶取向上將對第一組第一相之結晶平面(hkl)於繞射影像上收集得之繞射強度平均；
- (c) 將步驟(b)中之第一組第一相之結晶平面(hkl)之繞射強度之平均值積分；
- (d) 利用一校正因子校正步驟(c)中之積分繞射強度，此校正

因子係自不完整極圖計算得之完整極密度分佈對關於第一組第一相之結晶平面(hkl)所測得之不完整極密度分佈之比；

(e) 重複步驟(b)-(d)，以對樣品混合物所包含之所有相求得積分及經校正繞射強度；及

(f) 自於步驟(d)及(e)中求得之經校正及積分繞射強度計算樣品混合物之相組成物。

又，本發明之另一態樣係關於一種測定包含多相之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的定量相分析系統，其包含：

包含兩種以上之織紋狀多晶材料之混合物的樣品，其定義一相關的樣品平面；

用於將輻射能量導引至樣品上之測量區域的輻射源；

記錄在測量區域自樣品繞射之輻射能量的二維面積偵測器，其中輻射源及二維面積偵測器彼此呈現固定的空間關係，且其充分地靠近測量區域，而可在面積偵測器之單一數據捕捉框架內捕捉複數個繞射弧；

使樣品於樣品平面中移動的樣品移動組件；及

以電腦為基礎的定量相分析儀，其係經構造及設置成可收集及處理繞射數據，以測定樣品混合物之相組成物。

本發明之其他態樣將可由隨後之揭示內容及隨附之申請專利範圍而更加明白。

【實施方式】

茲將 2001 年 10 月 9 日以 David S. Kurtz(其係本發明之共同發明人)之名義發証之美國專利第 6,301,330 B1 號，「半導體晶

圓中之織紋分析裝置及方法 (Apparatus and Method for Texture Analysis in Semiconductor Wafers) 之全體併入本文作為供各種用途用之參考資料。

一般而言，在 j 位置 (在一個或多個樣品上) 測得之來自包含在含有 n 個相之混合物 m 中之相 i 之積分繞射強度 I_{ij} 係由以下之方程式所示：

$$I_{ij} = \frac{K_i X_{ij}}{\rho_i \times \frac{\mu_m}{\rho_m}}$$

$$\text{其有著 } 1 \leq i \leq n, \text{ 及 } 1 \leq j \leq n \quad (1)$$

其中 X_{ij} 係混合物 m 中之相 i 之重量分率， ρ_i 係相 i 之密度， μ_m 係混合物 m 之線性吸收係數， ρ_m 係混合物 m 之密度，及 K_i 係對相 i 之一定晶體結構及實驗條件組之常數。

如在各個位置 (例如，在半導體晶圓之映射 (mapped) 表面上) 於具不同相組成物之一樣品上，或於多個樣品上進行多個測量，則可得到一組如下的線性方程式：

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\rho_i} \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_{is}}\right) x_{is} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n x_{is} = 1$$

$$\text{其有著 } 1 \leq i \leq n, \text{ 及 } 1 \leq j \leq n \quad (2)$$

其中 x_{is} 係在位置 (或樣品) 數 s 之第 i 相的重量分率， μ_i 係第 i 相之線性吸收係數， ρ_i 係第 i 相之密度，及 I_{is} 係在位置 (或樣

品)數 s 之來自第 i 相的積分繞射強度。

以上之方程式組包括 $n+1$ 個方程式及 n 個未知變數 (x_{is} , 其中 $i=1$ 至 n), 因此, 可基於 $n+1$ 個方程式解出所有 n 個未知變數 x_{is} , 因此而可測定待測量之一樣品或多個樣品之相組成物。

此通常被稱為定量相分析之半定量分析 (standardless) 方法。參見 L. S. Zevin, J. Appl. Cryst. 10(1977), 147-150 頁。

或者, 可根據直接比較方法測定包含多相之樣品混合物中之一相的體積分率 (B. L. Averbach, M. Cohen, Trans. AIME 176, 1948, 401 頁)。

根據直接比較方法, 比較源自不同相, 且存在於一繞射光譜中之繞射強度。存在於樣品混合物中之所有相之任兩者之間的關係如下:

$$\frac{I_i}{I_{i+1}} = \frac{R_i c_i}{R_{i+1} c_{i+1}} \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} c_i = 1 \quad (4)$$

其中 n 係存在於樣品混合物中之相的總數, I_i 及 I_{i+1} 係分別來自相 i 及 $i+1$ 之反射的積分繞射強度, R_i 及 R_{i+1} 分別係相 i 及 $i+1$ 之比例因子特性, 及 c_i 及 c_{i+1} 分別係相 i 及 $i+1$ 之體積分率。

假如相 i 及 $i+1$ 之晶體結構及晶格參數為已知, 則可計算比例因子 R_i 及 R_{i+1} 。或者, 其可透過校準, 即經由使用具已知相組成物之標準品求得。另一校準方法係對所有相使用相同厚度之純相薄膜。以此一方式, 可對一定的實驗設置以實驗方式求得比例因

子 R_i 及 R_{i+1} 。

另一種可稱為半定量分析映射方法之測定樣品混合物之定量相組成物之方法係以在具有可變相組成物之樣品，諸如其上沈積有多個薄膜層之半導體晶圓上的多位置測量(或映射)為基礎。

以找出僅包含單一相 i 之光譜之方式搜尋來自此一樣品之繞射光譜。此搜尋係經由使繞射光譜與對應於單一相 i 之光譜相匹配而進行。在如指示於此包含單一相 i 之光譜上之經校正繞射強度 I_{i0} 與如由在具其他相之混合物中之包含相 i 之其他位置測得之經校正繞射強度 I_i 之間的比如下：

$$\frac{I_i}{I_{i0}} = w_i \quad (5)$$

其中 w_i 係在其他位置包含於混合物中之相 i 之體積分率，且混合物中之所有相的質量吸收係數相同。

注意可將其他記述於文獻中之內部及外部標準方法與以上論述之方法結合使用，以自 X-射線繞射強度測定定量相組成物。

雖然以上說明顯示基於積分 X-射線繞射強度之測量而測定包含兩種以上之不同相之多晶材料之樣品混合物 m 之相組成物的各種方法(即計算此種混合物中之各種相的重量或體積分率)，但此種繞射強度測量必須得自完全隨機的樣品，其中如所有結晶平面為相同類型，則樣品混合物之反射結晶平面之測得的繞射強度具代表性。

然而，在織紋狀樣品中，由於較佳的結晶取向(即織紋)，因而實際測得之繞射強度相較於自完全隨機樣品所測得者顯著地降低

或增加。

將在自樣品座標系統中之極座標 (Ψ, Φ) 之被織紋狀多晶材料之一組結晶平面 (hkl) 繞射之實際測得之x-射線強度

$I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)$ 與完全隨機樣品之被平面 (hkl) 繞射之理想x-射線強度 I_{random}^{hkl} 之間的關係定義為：

$$I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi) = I_{random}^{hkl} \times P^{hkl}(\Psi, \Phi) \quad (6)$$

其中 $P^{hkl}(\Psi, \Phi)$ 係極密度，其係在距由樣品座標系統中之極座標 (Ψ, Φ) 所定義之方向之立體角元素(solid angle element)內具有平面正交 (hkl) 之微晶體的體積分率。完全隨機樣品之極密度對所有的 (Ψ, Φ) 取向等於1。

將方程式(6)倒轉，如可測定各 $I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)$ 之極密度 $P^{hkl}(\Psi, \Phi)$ ，則可將來自織紋狀多晶樣品之實際測得之繞射強度轉變為來自完全隨機樣品之其之相當的繞射強度：

$$I_{random}^{hkl} = I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi) / P^{hkl}(\Psi, \Phi) \quad (7)$$

如揭示於本發明之受織紋影響之實際測得繞射強度之轉變為完全隨機樣品之相當繞射強度可消除織紋對繞射強度測量的影響。其顯著地增進以本發明之繞射強度測量為基礎之定量相分析的準確度，及降低由在樣品材料中存在織紋所造成之此種定量相分析的誤差率。

織紋狀多晶材料之極密度 $P^{hkl}(\Psi, \Phi)$ 可自取向分佈函數(ODF)(其係如由美國專利第6,301,330 B1號所揭示之織紋的定量

量度)計算得。

明確言之，美國專利第 6,301,330 B1 號揭示一種使用面積 x-射線偵測器、獨特的樣品移動組合、在 x-射線光束源、面積 x-射線偵測器、與樣品測量點之間之特定的固定特殊幾何關係、及獨特且創新的織紋分析辦法於捕捉一數據捕捉框架內之多個不完整極圖，及經由極圖倒轉自此種不完整極圖計算 ODF 之方法。

使用面積 x-射線偵測器，相對於傳統上用於偵測繞射 x-射線光束之點掃描偵測器，經由以在 2θ 方向及 Ψ 方向中之相當大的範圍捕捉 x-射線繞射，而可大大地降低數據擷取時間。因此可在單一偵測器框架內捕捉多個繞射弧(即德拜環(Debye rings)之斷片)，以降低數據擷取時間及提高準確度。

x-射線光束源及面積 x-射線偵測器亦係以利用所使用之特定樣品移動組合(僅在如由樣品之平面表面所定義之樣品平面內)最適積分之經小心選擇之固定空間關係(因此為固定的 2θ 及 Ψ 之範圍)設置，其可免除使用於傳統 x-射線繞射系統中之歐拉筒架(Eulerian cradle)及 $\theta-2\theta$ 旋轉平台。

美國專利第 6,301,330 B1 號亦提供一種同時分析來自於偵測器區域內所捕捉之所有繞射弧之繞射資訊的織紋分析辦法，其可將 Φ 及 Ψ 角度微細網格化，及自不完整極圖測定 ODF 值。

多晶聚集體中之晶體取向(即 ODF)之三維分佈可藉由直接極圖倒轉或經由級數展開法自 ODF 之二維投影(即極圖)計算得。級數展開法{(H. J. Bunge, 材料科學中之織紋分析(Texture Analysis in Materials Science)(Butterworths, London, 1982)), (R. J. Roe, 「多晶材料中之結晶取向的描述。(III)極圖倒轉的一般解

(Description of crystalline orientation in polycrystalline materials. (III)General solution to pole figure inversion)」，J. Appl. Phys. 36 (1965)，2024-2031}}，及使用高斯(Gauss)型模型函數之級數展開法(K. Lucke，J. Pospiech，及 J. Jura，Z. Metallkunde 77(1986)，312)具有固有的捨位誤差，且其不適用於分析尖銳的織紋(W. Truszkowski，J. Pospiech，T. Pawlik，「利用德斯克列克取向分佈描述之銀單晶的滾動織紋(Rolling Texture of Silver Single Crystals Described by the Descrek Orientation Distribution)」，ICOTOM 8，ed. J. S. Kallend & G. Gottstein 編輯，TMS，531-536 頁，1988)。直接方法，包括向量法(D. Ruer 及 R. Barro，Adv. X-ray Anal. 20(1977)，187)、印霍夫(Imhof)法(J. Imhof，織紋及微結構(Textures and microstructures)，4(1982)，189)、Williams-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV)方法(S. Matthies，「來自極圖之織紋樣品之取向分佈函數的再現性(鬼影現象)(On the reproducibility of the orientation distribution function of texture samples from pole figures (ghost phenomena))」，Phys. Stat. Sol. (b) 92(1979)，K135-K138)、及任意定義單元(ADC; Arbitrary Defined Cell)法(K. Pawlik，Phys. Stat. Sol. (b) 124 (1986)，477)會導致由使極圖中之個別單元關於三維取向空間中之單元之線性方程式組之欠定(under-determination)所造成的誤差。在尖銳織紋之情況中，WIMV 方法及 ADC 方法最佳(D. Raabe 及 K. Lucke，「利用高斯模型及標準函數直接 ODF 計算之 ADC 方法之分析(Analysis of the ADC Method for Direct ODF

Calculation by Use of Gauss Models and Standard Functions)」，Materials Science Forum 157-162(1994) 413-418)。

因此，美國專利第 6,301,330 B1 號之 ODF 計算辦法利用一種具有任意階梯分解(例如，1、2、3、及 5 度)之直接方法。此直接方法係改良的 WIMV 方法(S. Matthis 及 G.W. Vinel「使用條件鬼影校正之概念自約化極圖再現織紋狀樣品之取向分佈函數(On the reproduction of the orientation distribution function of textured samples from reduced pole figures using conceptions of a conditional ghost correction)」，Phys. Stat. Sol. (b) 112(1982)，K111-120)或改良的 ADC 方法(K. Pawlik，Phys. Stat. Sol. (b) 124 (1986)，477)。

經由對 ODF 應用適當的投影算子，而對各相關的(hkl)取向及對各 (Ψ, Φ) 方向計算極密度 $P^{hkl}(\Psi, \Phi)$ 。(S. Mathis, G. W. Vinel, K. Helming, 織紋分析中之標準分佈(Standard Distributions in Texture Analysis)(Akademie-Verlag, Berlin, 1987))。

接著自利用面積 x-射線偵測器捕捉得之繞射影像求得如於 $\Delta\Psi$ 及 $\Delta 2\theta$ (通常不多於 1 度)之小增量上微細網格化之積分區域 i 內之相關之(hkl)取向的繞射強度值，如圖 1 所示。積分區域 i 之一例子顯示於圖 1 中之源自 Cu 之(200)平面之德拜環上的方形中。於積分區域 i 內測得之所得繞射強度為 $\{I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i$ 。

接著根據方程式(7)，使用自 ODF 計算得之對應於區域 i 之 $P^{hkl}(\Psi, \Phi)_i$ 之個別值於校正測得之繞射強度 $\{I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i$

的個別值，以自測得之繞射強度消除結晶織紋的影響。因此，於織紋狀樣品上收集得之測得繞射強度 $\{I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i$ 之個別值將如下轉變為與其相當之亂數隨機繞射強度 $\{I_{random}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i$ ：

$$\{I_{random}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i = \{I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i / P^{hkl}(\Psi, \Phi)_i \quad (8)$$

根據以下方程式，經由將(hkl)反射之相當的隨機繞射強度 $\{I_{random}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i$ 積分，可求得總隨機繞射強度 $I_{randomtotal}^{hkl}$ ：

$$I_{randomtotal}^{hkl} = \sum_{i=1}^{i=N} I_{random}^{hkl}(\Psi, \Phi)_i / N \quad (9)$$

$$N = \{(\Psi_{max} - \Psi_{min}) / \Delta\Psi\} (2\pi / \Delta\Phi)$$

其中加總分別係於利用在徑向及方位角方向中之 $\Delta\Psi$ 及 $\Delta\Phi$ 之分解收集得之實驗極圖(hkl)之所有位置 (Ψ, Φ) 上進行。

根據方程式(2)、(3)、(4)、及(5)，可自各相之經校正及積分繞射強度 $I_{randomtotal}^{hkl}$ 容易且準確地計算其於樣品混合物中之重量或體積分率。

另一種求得可使用於方程式(2)、(3)、(4)、及(5)中之定量相分析之經校正及積分強度之方法係以於極圖空間中之所有取向上將記錄得之繞射強度 $\{I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i$ 平均，然後再將所有平均繞射強度積分為基礎。

由於測得的極圖不完整，因而會漏失部分的繞射強度。因此，如下計算用於補償漏失繞射強度的校正因子 c ：

$$c = \frac{\sum_{\Psi=0}^{\Psi=\pi/4} \sum_{\Phi=0}^{\Phi=2\pi} P_i^{hkl}(\Psi, \Phi)_{calculated}}{\sum_{\Psi=\Psi_{min}}^{\Psi=\Psi_{max}} \sum_{\Phi=0}^{\Phi=2\pi} P_i^{hkl}(\Psi, \Phi)_{calculated}} \quad (10)$$

其中 Ψ_{\min} 及 Ψ_{\max} 係測得之不完整極圖的極限，及 $P_i^{hkl}(\Psi, \Phi)_{calculated}$ 係重新自 ODF 計算得之極密度。

將相當於來自完全隨機樣品之經校正及積分之總繞射強度計算為：

$$I_{randomtotal}^{hkl} = c \sum_{\Psi=\Psi_{\min}}^{\Psi=\Psi_{\max}} \sum_{\Phi=0}^{\Phi=2\pi} \{I_{textured}^{hkl}(\Psi, \Phi)\}_i \quad (11)$$

或者，經校正及積分之強度可經由將在完整或接近完整（即 $(\Psi_{\max}-\Psi_{\min})$ 範圍低於幾度）之極圖上收集得之所有強度加總而求得。

如面積偵測器充分靠近用於捕捉整個德拜圓錐（例如，在透射模式中）或對特定之 (hkl) 相涵蓋不低於 90 度之 Ψ 範圍之繞射弧的樣品測量點，則極密度之計算可簡化。具有整個德拜圓錐（360 度）或不低於 90 度之繞射弧之繞射影像相當於完整極圖的測量，且可經由使用如下之正規化方程式 (12) 直接計算極密度 $P^{hkl}(\Psi, \Phi)$ ，而無需自 ODF 計算此種極密度：

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P^{hkl}(\Psi, \Phi) \sin \Psi d\Psi = 1 \quad (12)$$

此外，當織紋狀多晶材料係為具有纖維織紋之薄膜或塗層之形態時（即各微晶體或晶粒具有平行於樣品上之特定方向（例如，正交於樣品表面之方向）之相同的特定結晶取向，且環繞此軸亂數旋轉），極密度係與方位角極座標 Φ 無關，而可將其表示為 $P^{hkl}(\Psi)$ 。可經由在測量過程中使樣品旋轉而以實驗方式強化纖維對稱性。在此一情況中，由於不需要樣品的 Φ 旋轉，且只要一個由面積偵測器記錄之繞射框架即足以進行定量相分析，因而測量

辦法簡化。

本發明之又一態樣係關於一種定量相分析系統，其包含：

包含兩種以上之織紋狀多晶材料之混合物的樣品，此樣品定義一相關的樣品平面；

用於將輻射能量導引至樣品上之測量點的輻射源；

記錄在測量點自樣品繞射之輻射能量的二維偵測器，其中輻射源及二維偵測器彼此呈現固定的空間關係，且其充分地靠近測量點，而可捕捉在面積偵測器之單一數據捕捉框架內的複數個繞射弧；

使樣品於樣品平面中移動的樣品移動組件；及

以電腦為基礎的定量相分析儀，其係經構造及設置成可收集及處理繞射數據，以分析樣品之相組成物。

本發明之定量相分析系統經由使用單色輻射能量之準直源於將輻射能量導引至樣品上之測量點，及使用二維偵測器於記錄自測量點繞射之輻射能量，且輻射能量之準直源及二維偵測器彼此呈現固定的空間關係，其充分地靠近樣品測量點，而可捕捉在偵測器之單一數據捕捉框架內的複數個繞射弧，而可顯著地降低所需之數據擷取時間。

使用面積 X-射線偵測器，相對於傳統上用於偵測繞射 X-射線光束之點掃描偵測器，經由捕捉相當大範圍之倒易空間，及將其儲存為數位化電子檔案，而可大大地降低數據擷取時間。因此可在單一偵測器框架內捕捉多個繞射弧，而降低數據擷取時間及提高準確度。

本發明之 X-射線光束源及面積 X-射線偵測器係以經小心選擇

之固定空間位置設置，其決定在 2θ 及 Ψ 方向中之樣品覆蓋的相對固定範圍。習知之 x-射線繞射系統需要使偵測器於 2θ 方向中移動，及使樣品於 Ψ 方向中移動，以得到用於計算取向分佈函數之充分完整的極圖。相對地，本發明經由將 x-射線光束源與面積 x-射線偵測器之間之空間關係固定，而固定在 2θ 及 Ψ 方向中之樣品覆蓋，因此而免除偵測器及樣品在此兩方向中之移動。

此外，將此種在 x-射線光束源與面積 x-射線偵測器之間之固定空間位置與特定的樣品移動組合（通常係在由樣品固定裝置所界定之樣品平面內的平面移動，以得到充分的織紋資訊）最佳整合，及與本發明之系統所用以分析之主要的材料組最佳整合。如此可免除在先前技藝系統中為得到充分完整極圖所需之用於使樣品於 Ψ 方向中旋轉之習知之歐拉筒架，用於使樣品旋轉之 θ 旋轉平台，及用於使偵測器旋轉之 2θ 旋轉平台。免除此等移動平台可大大地簡化系統及顯著地降低其之成本。

圖 2 顯示使用於本發明之裝置的一例子。本發明之裝置利用一具有準直裝置之 x-射線源及一其之定位經對倒易空間內之特定覆蓋範圍最佳化之面積 x-射線偵測器。

裝置包括三個交互作用的組件較佳：準直 x-射線源組件、樣品固定裝置、及面積偵測器。x-射線面積偵測器 60 係安裝至固定的基底。x-射線源 50、單色器 51、及 x-射線準直儀 55 亦係安裝至固定的基底。在此特定例子中，樣品固定裝置係由具有 y-平台 10、x-平台 20、z-平台 30、及 ϕ -平台 40 之樣品移動裝置所組成。亦顯示非必需的影像顯微鏡 80。本發明之範例的應用主要係經設計於處理直徑至多 300 毫米之樣品 70，但亦可容易地將裝置

修改成處理較大或較小的樣品。

本發明之一較佳態樣係將 x-射線源及偵測器固定於特定的空間位置中。樣品處理裝置係以在空間上不會干擾 x-射線源、準直儀或偵測器，但使樣品可充分移動，以涵蓋樣品表面之所有位置，且亦使其可於所有此等位置平面內旋轉的方式裝置。在範例的形態中，樣品移動平台係自頂部至底部以下列次序設置： ϕ 旋轉，z(垂直)移動、x 線性移動、及 y 線性移動。此等樣品移動係以可容許完整的樣品移動，以及使面積偵測器可靠近晶圓測量點 75 的方式構造。

在本發明，經由將偵測器 60 及 x-射線源 50 設置於非常特定的永久位置，而使 2θ 及 ψ 之固定範圍對一組特定材料系統最佳化。經由對各反射在一較佳的 ψ 範圍捕捉一組期望的結晶反射，可透過新穎及更有效率的分析而自測量過程取得最大量的織紋訊息。

Bruker AXS(Madison, WI)製造之 Hi-Star®多線氣體比例計數器現為適用於擷取多晶材料之繞射數據的較佳面積 x-射線偵測器。其提供高敏感度結合直徑 11.5 公分之大的總圓形偵測面積。可使用任何其他具充分角度範圍及空間解析之適當的二維型面積偵測器，其包括(但不限於)，x-射線影像電荷耦合裝置(CCD)照相機、x-射線影像板、及其他 2-D x-射線偵測器。此種面積偵測器具大面積，高敏感度，及使數據快速轉變成電子數位格式之機構較佳。

x-射線源可為標準的單色密封光束管、旋轉陽極、整合密封管-多毛細管(polycapillary)光學系統、整合密封管-光柵鏡系統或

任何其他用於產生及瞄準 x-射線之適當的源。

其他關於裝置設置之資訊包含在 2001 年 10 月 9 日發證之美國專利第 6,301,330 號，「半導體晶圓之織紋分析裝置及方法 (Apparatus and Method for Texture Analysis on Semiconductor Wafers)」，茲將其全體內容併入本文作為供各種用途用之參考資料。

根據說明於前文之方法，樣品之相組成物係利用以電腦為基礎之定量相分析儀測定，其可包含電腦、中央處理器單元 (CPU)、微處理器、積體電路，其係經操作及設置成收集及處理繞射數據，以測定織紋狀多晶薄膜或任何其他多相樣品之相組成物。此定量相分析儀包含用於計算進行說明於上之相組成物測定方法的相組成物測定辦法較佳。相組成物測定辦法可以任何適當形式具體化，諸如可以通用可程式化數位電腦操作之軟體。或者，可將此辦法固線於微電子計算模組之電路中，具體化為韌體 (firmware)，或以在站台 (Internet site) 上之操作應用程式 (applet) 於線上取得供相分析用。

雖然本發明已參照說明具體例及特徵以各種方式揭示於文中，但當明瞭說明於前文之具體例及特徵並非要限制本發明，且熟悉技藝人士當可容易明白其他的變化、修改及另類具體例。因此，應將本發明廣義地解釋為包括在隨後之申請專利範圍之精神及範圍內之此等變化、修改及另類具體例。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示由面積偵測器所捕捉的繞射框架。

圖 2 顯示使用於本發明之裝置。

(元件符號說明)

- 10 y-平台
- 20 x-平台
- 30 z-平台
- 40 ϕ -平台
- 50 x-射線源
- 51 單色器
- 55 x-射線準直儀
- 60 x-射線面積偵測器
- 70 樣品
- 75 晶圓測量點
- 80 影像顯微鏡

伍、中文發明摘要：

一種基於經校正及積分 x-射線繞射強度定量測定包含兩種以上之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的方法。基於得自樣品混合物之織紋訊息，織紋的效應經以分析方式自此種經校正及積分 x-射線繞射強度除去。

陸、英文發明摘要：

A method for quantitatively determining the phase composition of a sample mixture that comprises two or more textured polycrystalline materials, based on corrected and integrated x-ray diffraction intensities. The effect of texture has been analytically eliminated from such corrected and integrated x-ray diffraction intensities, based on the texture information obtained from the sample mixture.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 10 y-平台
- 20 x-平台
- 30 z-平台
- 40 ϕ -平台
- 50 x-射線源
- 51 單色器
- 55 x-射線準直儀
- 60 x-射線面積偵測器
- 70 樣品
- 75 晶圓測量點
- 80 影像顯微鏡

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

拾、申請專利範圍：

1. 一種定量測定包含多相之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的方法，該方法包含下列步驟：

(a) 利用包含下列之步驟收集該樣品混合物之多相之多個不完整的極圖：

(i) 利用來自輻射源之輻射能量照射樣品混合物上之測量區域；

(ii) 在偵測軌跡偵測自樣品混合物繞射之輻射能量，其中該偵測軌跡係以可在單一數據捕捉框架內捕捉複數個繞射弧的方式設置；及

(iii) 產生包含多相之多個不完整極圖的繞射影像；

(b) 基於在繞射影像上收集得之不完整極圖，對樣品混合物所包含之第一組第一相之結晶平面(hkl)計算完整的極密度分佈；

(c) 經由使用於步驟(b)中計算得之完整的極密度分佈，校正對第一組第一相之結晶平面(hkl)於繞射影像上收集得之繞射強度，以自其消除結晶織紋；

(d) 將第一組第一相之結晶平面(hkl)之繞射強度的校正值積分；

(e) 重複步驟(b)-(d)，以對樣品混合物所包含之所有相求得積分及經校正繞射強度；及

(f) 自於步驟(d)及(e)中求得之經校正及積分繞射強度計算樣品混合物之相組成物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該樣品混合物包含兩已知晶體結構及晶格參數之織紋狀多晶材料。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該樣品混合物包含多於兩種已知晶體結構及晶格參數之織紋狀多晶材料。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該樣品混合物之相組成物係根據直接比較方法自經校正及積分繞射強度計算得。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該樣品混合物之相組成物係根據半定量分析 (standardless) 方法自經校正及積分繞射強度計算得。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該樣品混合物之相組成物係根據半定量分析映射 (mapping) 方法自經校正及積分繞射強度計算得。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該於步驟 (b) 中之一組一相之結晶平面 (hkl) 之完整的極密度分佈係利用包含下列之步驟計算得：

(i) 基於由步驟 (a) 所收集得之多個不完整極圖計算取向分佈函數 (ODF; Orientation Distribution Function); 及

(ii) 由取向分佈函數計算該組該相之結晶平面 (hkl) 的完整極密度分佈。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該步驟 (i) 中之取向分佈函數係經由使用具有任意階梯分解的直接方法計算得。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該直接方法係選自包括 Williams-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) 方法及任

意定義單元(ADC; Arbitrary Defined Cell)法。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該任意階梯不多於 5 度。

11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該任意階梯不多於 1 度。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(a)(ii)中，該偵測軌跡係充分靠近該測量區域，以捕捉至少一不低於 90 度之繞射弧，及其中該步驟(b)中之完整的極密度分佈係經由使用正規化方程式而對由該至少一繞射弧所反射之特定組之結晶平面(hkl)直接計算得。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該偵測軌跡係充分靠近該測量區域，以捕捉至少一約 360 度之繞射弧。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(a)(ii)中，該偵測軌跡係對輻射源呈固定的空間關係。

15. 一種定量測定包含多相之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的方法，該方法包含下列步驟：

(a) 利用包含下列之步驟收集該樣品混合物之多相之多個不完整的極圖：

(i) 利用來自輻射源之輻射能量照射樣品混合物上之測量區域；

(ii) 在偵測軌跡偵測自樣品混合物繞射之輻射能量，其中該偵測軌跡係以可在單一數據捕捉框架內捕捉複數個繞射弧的方式設置；及

(iii) 產生包含多相之多個不完整極圖的繞射影像；

(b)在於繞射影像上收集得之不完整極圖之所有結晶取向上將對第一組第一相之結晶平面(hkl)於繞射影像上收集得之繞射強度平均；

(c)將步驟(b)中之第一組第一相之結晶平面(hkl)之繞射強度之平均值積分；

(d)利用一校正因子校正步驟(c)中之積分繞射強度，此校正因子係對第一組第一相之結晶平面(hkl)測得之完整極密度分佈對不完整極密度分佈之比；

(e)重複步驟(b)-(d)，以對樣品混合物所包含之所有相求得積分及經校正繞射強度；及

(f)自於步驟(d)及(e)中求得之經校正及積分繞射強度計算樣品混合物之相組成物。

16.如申請專利範圍第15項之方法，其中該樣品混合物包含兩已知晶體結構及晶格參數之織紋狀多晶材料。

17.如申請專利範圍第15項之方法，其中該樣品混合物包含多於兩種已知晶體結構及晶格參數之織紋狀多晶材料。

18.如申請專利範圍第15項之方法，其中該樣品混合物之相組成物係根據直接比較方法自經校正及積分繞射強度計算得。

19.如申請專利範圍第15項之方法，其中該樣品混合物之相組成物係根據半定量分析方法自經校正及積分繞射強度計算得。

20.如申請專利範圍第15項之方法，其中該樣品混合物

之相組成物係根據半定量分析映射方法自經校正及積分繞射強度計算得。

21. 一種測定包含多相之織紋狀多晶材料之樣品混合物之相組成物的定量相分析系統，其包含：

包含兩種以上之織紋狀多晶材料之混合物的樣品，該樣品定義一相關的樣品平面；

用於將輻射能量導引至樣品上之測量點的輻射源；

記錄在測量點自樣品繞射之輻射能量的二維偵測器，其中輻射源及二維偵測器彼此呈現固定的空間關係，且其充分靠近測量點，而可在面積偵測器之單一數據捕捉框架內捕捉複數個繞射弧；

使樣品於樣品平面中移動的樣品移動組件；及

以電腦為基礎的定量相分析儀，其係經構造及設置成可收集及處理繞射數據，以分析樣品之相組成物。

拾壹、圖式：

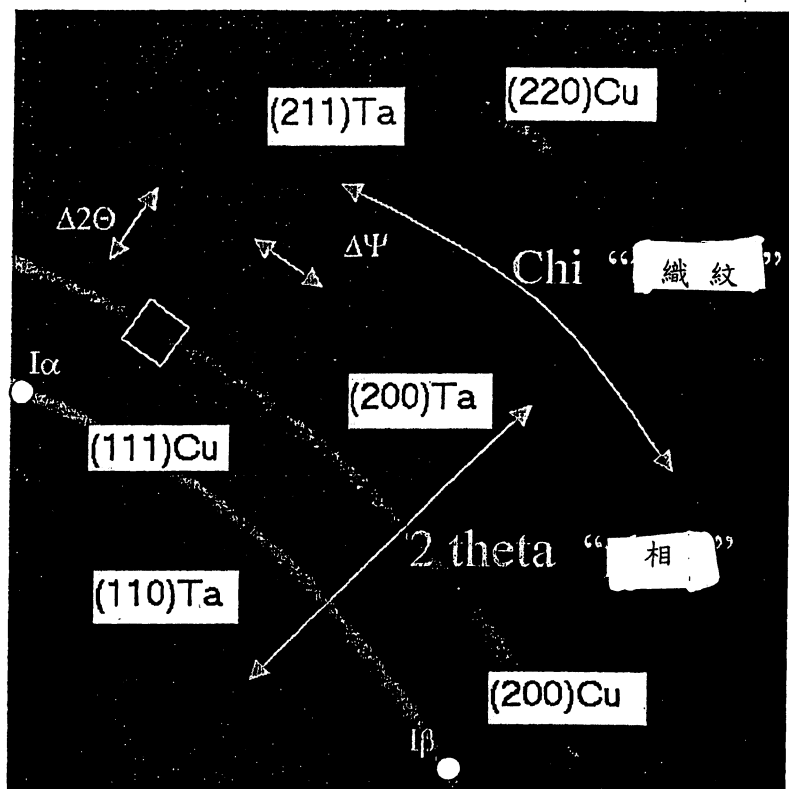


圖1

