

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 23/20 (2006.01)

G01N 23/225 (2006.01)

H01J 37/295 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480020726.6

[43] 公开日 2006 年 8 月 30 日

[11] 公开号 CN 1826523A

[22] 申请日 2004.7.16

[21] 申请号 200480020726.6

[30] 优先权

[32] 2003.7.18 [33] FR [31] 0308782

[86] 国际申请 PCT/FR2004/001877 2004.7.16

[87] 国际公布 WO2005/010479 法 2005.2.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.18

[71] 申请人 原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 让-吕克·鲁维埃 洛朗·克莱芒
罗兰·潘特尔

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司
代理人 顾晋伟 刘继富

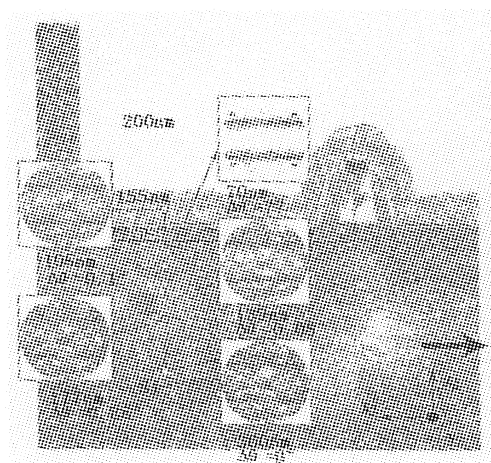
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称

测量复合材料体系中至少一个微米或纳米尺寸相的物理参数的方法

[57] 摘要

本发明涉及测定复合材料体系中至少一种材料的至少一个力学参数的方法，所述复合材料体系包含至少两个不同相。本发明方法包括：a) 制备至少一个试样，所述试样包含第一相的第一部分和第二相的第二部分，所述第二部分由所要表征的材料组成，所述试样具有至少一个足够小的尺寸，以便于释放其中的应变；b) 根据位于离所述第一和第二相之间的界面不同距离的多个点，测量所述试样上至少所述第一相的至少一个形变参数；和 c) 至少根据所述形变参数，确定所述第二相的至少一个力学参数。



1. 测定包含至少两个不同相(A、B)的复合材料体系中的至少一种材料的至少一个力学参数的方法,其特征在于所述方法包括:

a) 制备至少一个试样(L),所述试样(L)包含第一相(A)的第一部分和第二相(B)的第二部分,所述第二部分由所要表征的材料构成,所述试样(L)具有至少一个足够小的尺寸(t),以允许所述试样中的应变得以松弛;

b) 对应于离所述第一相(A)和第二相(B)之间的界面不同距离处的多个点,测定所述试样(L)上的至少所述第一相(A)的至少一个形变参数(β);和

c) 至少根据所述形变参数(β),确定所述第二相的至少一个力学参数。

2. 权利要求1所述的方法,其包括:

i) 制备在至少一个几何特性方面互不相同的多个试样(L);

ii) 对每个所述试样(L)执行步骤b);和

iii) 在步骤c)中使用在所述多个试样上得到的测量结果。

3. 权利要求1或2所述的方法,其中对于至少一个试样(L)来说,在至少两个不同温度下重复步骤b)。

4. 前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤c)包括:

i) 利用所述第二相(B)材料的至少一项力学性能的第一估计,模拟所述试样(L)中的应变松弛;

ii) 比较步骤b)的测量结果和所述模拟结果;以及

iii) 修正所述第二相材料的至少一项力学性能的所述估计,并重复步骤i)-iii),直至所述测量结果与模拟结果之间的差异达到最小。

5. 权利要求4所述的方法,其中所述模拟是有限元数值模拟。

6. 前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述复合材料体系选自:在其表面上具有连续层的衬底;在其表面上具有金属化的带或岛状物的衬底;具有包含在衬底中的区域的层;晶体管;在衬底内部的层;含有包含物、纤维或长丝的基体。

7. 前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述试样(L)具有至少一个微米

级或纳米级尺寸 (t)。

8. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述试样 (L) 是具有两个近似平行的片层, 所述近似平行面近似垂直于所述第一相 (A) 和第二相 (B) 之间的界面。

9. 权利要求 2 和 8 所述的方法, 其包括制备具有不同厚度的多个片层 (L)。

10. 权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其中所述试样是与所述第一相 (A) 和第二相 (B) 之间的界面成一定角度设置的片层。

11. 权利要求 2 和 10 所述的方法, 其包括制备与所述第一相 (A) 和第二相 (B) 之间的界面成不同角度设置的多个片层。

12. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述试样是两个面之间形成一定角度的楔形片层。

13. 权利要求 12 所述的方法, 其包括制备两个面之间形成不同角度的多个片层。

14. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中步骤 b) 中所提供的测量是通过会聚电子束的衍射来进行的。

15. 权利要求 14 所述的方法, 其中步骤 b) 包括观测所述第一相 (A) 的至少一个晶平面的 Holz 线, 并且确定所述 Holz 线的宽度、所述 Holz 线的位置和所述 Holz 线的内部结构中的至少一个参数。

16. 权利要求 15 所述的方法, 其中步骤 b) 包括至少测定至少一些所述 Holz 线的宽度, 并对它们中的每一个, 计算沿电子束轴的最大旋转 $\beta_{\max}$ 。

17. 权利要求 16 所述的方法, 其中步骤 c) 包括绘制至少一条曲线, 该曲线表示所述最大旋转与相对于所述第一相 (A) 和第二相 (B) 之间界面的距离的函数关系。

18. 权利要求 17 所述的方法, 其中步骤 c) 还包括通过模拟所述第二相 (B) 材料的杨氏模量和/或泊松比的可能值, 绘制表示最大旋转 $\beta_{\max}$ 与相对于所述第一相 (A) 和第二相 (B) 之间界面的距离的函数关系曲线, 而且使模拟曲线和实验曲线之间的差异最小化, 以确定所述第二相 (B) 材料的杨氏模量和/或泊松比。

测量复合材料体系中至少一个微米或纳米尺寸相的物理参数的方法

本发明的主题是测定复合材料体系中至少一种材料的至少一个力学参数的方法，所述复合材料体系包含至少两个不同相。更具体而言，本方法适用于所要表征的相具有微米级或纳米级结构并且至少一种其它材料构成衬底或基体的情况。例如，本方法适用于表征沉积在衬底上的薄膜或者基体中的包含物、长丝或纤维。

术语“力学参数”在此处用于表示力学和热机械性能，如杨氏模量、泊松比、热膨胀系数等，以及应变和/或应力状态。

了解体系或物理器件的力学性能使得能够对其操作进行最优化。无论何种材料都承受外部应力，能够测定其对这种应力的耐受性是必要的。因此，重要的是完全测定体系的弹性性能，尤其是置于衬底表面上的一层或多层的弹性性能。这是因为这一层（或视为子体系的这些层）的性能明显不同于单独获取的膜的性能。

材料的弹性性能涉及许多应用领域：机械部件的涂层、结构变形等。它们在电子电路制造中起到越来越重要的作用：由于器件的尺寸逐渐减小，因而器件的不同部件的界面处所产生的应变也相应变大。

已经开发的用于测定弹性常数和膨胀系数的方法通常是在宏观尺度上进行的。

传统方法有：

A) 宏观或较小试样的挠曲或形变，参见例如：“*Measurement of elastic modulus, Poisson ratio and coefficient of thermal expansion of on-wafer submicron films*”，Jie-Hua Zhao, Todd Ryan, Paul S. Ho, Andrew J. Mckerrow and Wei-Yan Shih, PRC/MER2.206, Journal of Applied Physics (1999), 85(9), 6421-6424；或“*Elastic modulus measurements by three methods on a 2-D laminated continuous fiber-reinforced ceramic matrix composite*”，S.T. Gonczy and M.G. Jenkins, Ceramic Transactions (2000), 103 (Advances in Ceramic-Matrix Composites V), 541-547；或者“*Analysis of residual stress in cubic boron nitride thin films using micromachined cantilever beams*”，G. F. Cardinale, D.G. Howitt, K. F. McCarty, D. L. Medlin, P. B.

Mirkarimi and N. R. Moody, *Diamond and Related Materials* (1996), 5(11), 1295-1302;

B) 电声波法: 例如, “*Hardness and Young’s modulus of high-quality cubic boron nitride films grown by chemical vapor deposition*”, X. Jiang, J. Philip, W. J. Zhang, P. Hess and S. Matsumoto, *Journal of Applied Physics* (2003), 93(3), 1515-1519 或 “*Thin-film elastic-property measurements with laser-ultrasonic SAW spectrometry*”, D. C. Hurley, V. K. Tewary and A. J. Richards, *Thin Solid Films* (2001), 398-399, 326-330; 和

C) 纳米压痕 (nanoindentation) 法: 例如, “*Determination of mechanical film properties of a bilayer system due to elastic indentation measurements with a spherical indenter*”, T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter and U. Beck, *Thin Solid Films* (2000), 377-378, 366-372 或 “*Hardness and elastic modulus measurements of AlN and TiN sub-micron thin films using the continuous stiffness measurement technique with FEM analysis*”, T. A. Rawdanowicz, J. Sankar, J. Narayan and V. Godbole, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2000), 594 (Thin Films-Stresses and Mechanical Properties VIII), 507-512。

还有测定小物体的力学性能的更新的方法, 例如原子力显微镜 (AFM) 法, 该方法例如在 “*Measurements of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy*”, S. Amelio, A. V. Goldade, U. Rabe, V. Scherer, B. Bhushan and W. Arnold, *Thin Solid Films* (2001), 392(1), 75-84 中有所描述。

本发明的目的是测定一个或多个力学参数, 尤其是材料的弹性常数和热膨胀系数以及该材料在与其它材料结合时所产生的应变。其特征是能够在接近于它们的应用环境的条件下测定这些参数: 薄或厚膜、非均质层、不连续“层”或沉淀物/包含物、纤维或长丝、以及箱形物 (box) (该术语更具体而言是指电荷局限于由不同于衬底的第二种材料所形成的这些箱形物中的半导体材料)。现有知识妨碍了人们主张显微测量参数可用于小尺寸即微米级或纳米级尺寸的结构中。

本发明的基本思想在于利用众所周知但是通常认为是缺点而试图避免或忽略的现象：在具有至少一个足够小尺寸例如微米级或亚微米级尺寸的试样中，由于接近于自由表面，因而初始器件中所积累的应变得到松弛（参见前述 **D. Perovic, G. Weatherly and D. Houghton, Phil. Mag. 64, (1991)**的文献）。根据本发明，不需要直接在所要表征的材料上测量（这并不总是可以的或容易的）：通过测量衬底或基体的源于试样中应变松弛的形变参数，可以获得具有微米级或纳米级结构的相的参数。在技术上可行的情况下，对该相进行的任何测量都提供额外的信息，但它们一般来说不是必需的。

术语“形变参数”应理解为不仅是指通常以符号 ϵ 表示的纯形变，还指以符号 β 表示的晶轴局部旋转，其中所述纯形变从微观角度来看对应于晶体参数的变化。

因此，本发明涉及测定包含至少两种不同相的复合材料体系中至少一种材料的至少一个力学参数的方法，其特征在于所述方法包括：

a) 制备至少一个试样，所述试样包含第一相的第一部分和第二相的第二部分，所述第二部分由所要表征的材料构成，所述试样具有至少一个足够小的尺寸，以允许所述试样中的应变得以松弛；

b) 对应于离所述第一和第二相之间的界面不同距离处的多个点，测量所述试样上至少所述第一相的至少一个形变参数；和

c) 至少根据所述形变参数，确定所述第二相的至少一个力学参数。

根据具体实施方案：

- 所述方法包括：

i) 制备在至少一个几何特性方面互不相同的多个试样；

ii) 对每个所述试样执行步骤 b)；和

iii) 在步骤 c)中使用在所述多个试样上得到的测量结果；

- 对至少一个所述试样，在至少两个不同温度下重复步骤 b)；

- 步骤 c)包括：

i) 利用所述第二相(B)材料的至少一项力学性能的第一估计，模拟所述试样(L)中的应变松弛；

ii) 比较步骤 b) 的测量结果和所述模拟结果；和

iii) 修正所述第二相材料的至少一项力学性能的所述估计，并重复步骤 i)-iii)，直至所述测量结果和模拟结果之间的差异达到最小。

在本文中，术语“模拟”不仅包括数值模拟，还包括近似分析模拟 (**approximate analytical model**)。有利的是可以使用有限元数值模拟；

- 所述复合材料体系选自：在其表面上具有连续层的衬底；在其表面上具有金属化的带或岛状物的衬底；具有包含在衬底中的区域的层；晶体管；在衬底内部的层；含有包含物、纤维或长丝的基体；

- 所述试样具有至少一个微米级或纳米级尺寸；

- 所述试样是具有两个近似平行面的片层，所述近似平行面与所述第一和第二相之间的界面近似垂直，在这种情况下，对于具有不同厚度的多个片层来说，有利的是重复步骤 b)；

- 根据一个替代实施方案，所述试样是与所述第一和第二相之间的界面成一定角度设置的片层，在这种情况下，对于与所述第一和第二相之间的界面成不同角度设置的多个片层来说，有利的是重复步骤 b)；

- 根据另一替代实施方案，所述试样是两个面之间形成一定角度的楔形片层，在这种情况下，对于两个面之间形成不同角度的多个片层来说，有利的是重复步骤 b)；

- 步骤 b) 中所提供的测量是通过会聚电子束的衍射来进行的；

- 步骤 b) 包括观测所述第一相的至少一个晶平面的 **Holz** 线，并且测定所述 **Holz** 线的宽度、所述 **Holz** 线的位置及所述 **Holz** 线的内部结构中的至少一个参数。

- 步骤 b) 包括至少测定至少一些所述 **Holz** 线的宽度，并对它们中的每一个，计算沿电子束轴的最大旋转 $\beta_{\max}$ ；和

- 步骤 c) 包括绘制至少一条曲线，表示所述最大旋转与相对于所述第一和第二相之间界面的距离的函数关系。

根据优选实施方案，步骤 c) 还包括通过模拟所述第二相材料的杨氏模量和/或泊松比的可能值，绘制表示最大旋转 $\beta_{\max}$ 与相对于所述第一和第二相之间界面的距离的函数关系曲线，而且使模拟曲线和实验曲线之间的差异最小化，以确定所述第二相

材料的杨氏模量和/或泊松比。

结合附图阅读以下说明，将会更加清楚地理解本发明，在附图中：

- 图 1a-1f 说明所要研究的器件的各种构造：图 1a，单一膜；图 1b，金属化的带或岛状物；图 1c，具有包含在衬底中的区域的膜；图 1d，晶体管；图 1e，衬底内的薄膜；和图 1f，基体中的纤维。一般地，A 表示衬底或基体，B 表示所要表征的微米或纳米相；

- 图 2a 和 2b 示出晶体管的截面图，所述晶体管具有由硅 Si 制成的衬底，其中有厚度 $e=20\text{nm}$ 的 NiSi 膜和 Si_3N_4 膜。钨接触构成漏极接触 D。所分析的区域（图 2b）以箭头 F 表示。图 2b 中所示薄片层具有厚度 t （可以改变）。平均入射电子束（ z_0 方向）沿 y_2 轴射入以得到 CBED 图案，所述 y_2 轴与垂直于片层方向的 y_1 轴形成一定角度 γ 。所述的方向和对应的晶轴在图 2b 中示出。注意，CBED 表示会聚束电子衍射；

- 图 3a 是示出选自实际所要求保护的、沿垂直于表面（ $-z_2$ 方向）的直线与漏极接触 D 距离 155nm 处的约五十幅图像中的五个 CBED 衍射图案的照片组合。对于每个图案，示出与衬底表面（与薄膜之间的界面）的距离 $-z_2$ （以纳米计）和测量角度 $\Delta\theta$ ，图 3b 中的曲线示出计算角度 $\Delta\theta$ 作为 $-z_2$ 的函数的变化；

- 图 4a 示出沿具有大深度 $z_2=300\text{nm}$ 的无应变硅中 [230] 区域轴（ $x_2//[3,-2,0]$ ， $y_2//[2,3,0]$ ， $z_2//[001]$ ）得到的 CBED 衍射图案；

- 图 4b 是由“JEMS”软件定位的 Holz 线经过调整的图案 4a。这些线的位置使得可以精确测定入射束的半会聚角和加速电压（此处的方法与用于“STREAM”计划中的方法相似）；

- 图 5a 是沿变形硅中 [230] 区域轴的 CBED 图案（在深度 $z_2=140\text{nm}$ 处得到的 C 型 CBED 图案）；

- 在图 5b 中，由用“JEMS”软件进行三次模拟所获得的线叠加于上述图案上：

- 第一线系代表相对于 $x_2//[3-20]$ 轴倾斜 $+\theta_{\max}$ 的完美硅晶体的衍射图案模拟，
- 第二线系代表相对于 $x_2//[3-20]$ 轴倾斜 $-\theta_{\max}$ 的完美硅晶体的衍射图案模拟，和
- 第三线系（虚线）代表未倾斜的完美硅晶体的衍射图案模拟。角度 $2\theta_{\max}$ 用 $\Delta\theta$

表示;

- 图 6a-6d 说明使材料的弹性系数最小化的可行性。三个参数已经通过试错被手动最小化, 即相干温度 T_0 (两种材料相干处的假想温度)、杨氏模量 E 和泊松比 ν 。

平方代表角度 $\Delta\theta$ 的实验测量值。多点曲线由有限元模拟得到, 并代表角度 $0.98\Delta\beta$, 此处 $\Delta\theta = 2\beta_{\max}$ 。对于该硅化物以下的各种深度 z_2 和不同的片层厚度 t , 最小化判据 χ 确定测量角 $\Delta\theta$ 和计算角 $0.98\Delta\beta$ 之间的差异;

- 图 6a: 片层厚度 $t=300\text{nm}$,

取自文献的参数初始值: $T=410^\circ\text{C}$; $E=150\text{GPa}$; $\nu=0.1$;

- 图 6b: 片层厚度 $t=300\text{nm}$,

取自文献的参数初始值: $T_0=410^\circ\text{C}$; $E=150\text{GPa}$; $\nu=0.1$;

- 图 6c: 片层厚度 $t=320\text{nm}$,

部分手动最小化后的最终值: $T_0=430^\circ\text{C}$; $E=115\text{GPa}$; $\nu=0.288$;

- 图 6d: 片层厚度 $t=320\text{nm}$,

部分手动最小化后的最终值: $T_0=430^\circ\text{C}$; $E=115\text{GPa}$; $\nu=0.288$;

- 图 7a 是对于片层厚度 $t=320\text{nm}$ 、在距离表面 $-z_2=84\text{nm}$ 处得到的 CBED 衍射图案;

- 图 7b 是图 7a 中的 Holz 带在 (537) 面上所得的分布图。角度差 $\Delta\theta_g$ 以两条垂直线标示并代表 Holz 带的宽度;

- 图 7c 是图 7b 的分布图的模拟, 表明可以重现 Holz 线的加宽和 Holz 带中强度 $1-A_g^2(\theta)$ 的变化。该模拟利用有限元计算的结果, 其为点 iv 的图解 (最优弹性常数和位移 $R(y_1z_1)$)。 $\Delta\theta_g$ 等于 0.11° , 对应于 x_2 轴转过角度 $\Delta\theta=0.14^\circ$ 。在初步计算中, 忽略 $x_2/[320]$ 轴的宽度 $\Delta\theta_g$ 。更精确的最小化算法将寻求重现整体上类似于 7b 以及其振幅的曲线, 而不是仅仅重现关于角度 $\Delta\theta$ 的宽度 $\Delta\theta_g$;

- 图 8a-8d 说明第二实验实施例, 其中硅衬底 A 的表面上覆盖有 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 膜, 然后覆盖 Si 膜。图 8a 示出厚度 t 的薄片层。图 8b-8d 分别是 $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ 膜内 [230] 方向上的、远离变形区的 Si 衬底中的和接近变形区的 Si 衬底中的 CBED 衍射图案; 和

- 图 9 示出执行本发明方法的一种方式的流程图。

以下详细说明涉及所要表征的相是薄膜的具体实例,所用的试样为具有不同厚度的薄片层形式,所讨论的形变参数是晶轴在垂直于膜的平面上的旋转,所采用的测量技术是 **CBED** (会聚束电子衍射)。

在这种情况下,本发明的方法包括:

a) 制备具有足够小厚度 t 并且具有与所述衬底表面近似垂直的两个近似平行面的片层 L ;

b) 在所述片层上测量与距离所述表面不同深度处衬底的至少一个形变参数;形变参数还应理解为是指衬底的平均旋转参数;和

c) 根据至少所述形变/旋转参数确定所述膜的至少一个力学参数。

该方法可包括制备不同厚度的几个片层和对所述片层的每一个执行步骤 b)。对于至少一个所述片层,可以在至少两个不同温度下重复步骤 b)。

有利的是,对于衬底上位于不同深度处的点,通过形成与所述片层法线方向偏离的轴 Z_0 的会聚电子束的 **CBED** 衍射图案来进行所述测量,其中所述图案具有 **Holz** 线或带。然后,步骤 c)中的确定可以包括对于衬底的至少一个晶平面,至少一些所述图案中的 **Holz** 线宽度的测量结果。可以根据这些 **Holz** 线的宽度对每个图案计算沿电子束轴的最大旋转 $\beta_{\max}$ 。该旋转由置于衬底上的层(或多层)导致,并且所述角表征了其特性。

接下来,可以绘制表示所述旋转 $\beta_{\max}$ 与得到所述图案的深度的函数关系曲线。然后可以通过模拟所要选取的参数可能值,绘制至少一条表示该旋转与深度的函数关系曲线,所述参数例如各向同性近似(**isotropic approximation**)情况下的所要分析的膜的杨氏模量和/或泊松比,并使至少一条模拟曲线和相应的实验曲线之间的差异最小化,从而确定这些参数。在本领域技术人员已知的各向同性参数模拟(**isotropic modeling**)中可以采用类似技术。取得到与实验曲线最接近的模拟曲线的参数值。

下文将介绍本发明的前述四点。

第(i)点: 从器件中提取可控几何形状的薄片层,或者在器件中减薄。平行面的片层是优选的,但不是绝对必要的。可以稍微存在一定角度。采用聚焦离子束(**FIB**)法,但也可以采用传统用于电子显微镜试样制备的替代方法(机械减薄、解理等),

但是 FIB 技术具有快速、不会机械干扰体系或器件以及完全可控操作的优点。

第 (ii) 点：为了测量形变，使用例如扫描模式的会聚电子束 (CBED)。纳米级电子束聚焦在试样的多个点上，以完全描绘薄片层的形变 (图 3)。因此在各点处得到 CBED 衍射图案。该图案包括许多 Holz 线 (多于 10 条)，每条线都对应于以倒易晶格矢量 g 所表示的晶平面。优选的是获得衬底 (A 部分) 中的 CBED 图案，这是因为 B 部分通常太薄或太不完善而不能在该区域 b 获得好的衍射图案。但是，对于某些良好结晶的体系来说，可以得到区域 a 和 b 中的图案。这例如层 a 是硅层、膜 b 由两层薄膜即 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 膜 (低 Ge 组成 x，例如 10%) 和 Si 膜组成的情况。

对于给定的片层厚度和给定的观测温度，产生整个系列的 CBED 图案，以便确定衬底的晶体参数和旋转。

第 (iii) 点：通过改变片层厚度 (FIB 技术使得该操作容易进行) 和显微镜中的观测温度，得到整个系列的实验数据点，这使得可以 (第 iv 点) 计算 B 部分的弹性常数、膨胀系数和未减薄的初始器件中的应变。如果 B 部分由给定材料的均质膜组成，那就不需要在一系列以不同厚度减薄的相同片层上进行测量。但是，在单一片层上测量时，精度提高，当所述体系由单一纳米体系组成时 (例如晶体管)，这是必需的。单一片层厚度使得不能正确计算材料的所有常数。单一片层厚度仅提供关于材料中应变的信息 (这是通过 Stoney 公式研究半导体晶圆曲率的情形)。由于衬底的曲率，应变部分松弛 (参见例如：“*Measurement of elastic modulus, Poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of on-wafer submicron films*”, Jie-Hua Zhao, Todd Ryan, Paul S. Ho., Andrew J. McKerrow and Wei-Yan Shih, *Journal of Applied Physics* (1999), **85**(9), 6421-6424)。

第 (iv) 点：随后利用弹性理论进行模拟，以重现实验结果。在复合体系中，仅可以进行有限元计算。在更简单的体系 (B 部分 = 薄膜) 中，可以实现分析公式。所述模拟重现以下现象：

- 在初始器件中，多个部分发生应变或部分应变——从初始器件中提取薄片层的事实使应变以晶体参数旋转/改变的形式松弛，并且观测和模拟该应变松弛使得我们可以确定 B 部分的参数。

本发明将广泛适用于机械部件的表面处理、电子电路（金属接触、氧化物膜等）的最优化或者存在两种不同材料必然产生机械应变的器件。

根据本发明的方法是新颖的，虽然其利用了众所周知的技术或物理作用：

- 用于试样制备的 FIB（聚焦离子束）技术；
- 会聚束技术（CBED：会聚束电子衍射），一种用于电子显微镜的特殊技术。

STREAM 计划（参见例如出版物“*Software for Automation of TEM/CBED Methodology for strain determination*”，IST-1999-10341 STREAM Consortium – Deliverable D23）采用类似技术（FIB、会聚束、模拟），但是所述技术主要测量晶体参数的变化，而根据本发明的方法主要着眼于晶格的局部旋转。此外，STREAM 计划的目的是不是测量弹性常数，而是测量集成电路中所包含的变形应变。

STREAM 计划仅仅测量远离器件的 A 和 B 两个部分的晶体参数的变化，并忽略薄片层中的应变松弛。根据本发明，检测晶格的旋转使得该方法更快速和更精确，并允许靠近 A 和 B 部分之间的界面。

通过分析由集成电路中的 NiSi 膜（图 2a 中的试样 1）所产生的应变，已经论证了根据本发明的方法的能力。该体系是相对复杂的，因为存在几个电接触和几种材料。对于严格处理（这是非常可能的）来说，必须考虑体系的所有部件。

在首次分析中，假设 B 部分可以视作其上覆盖有大气的无限横向延伸的薄膜（置于 NiSi 膜上的层用实验方法除去，所述薄膜的厚度经测量为 $t=20\text{nm}$ （参见图 2b））。

下文将描述实施部分 3 的上述四点的精确方法。

为此，有必要限定多个几何坐标系。

$R_0 = (x_0, y_0, z_0)$ 是指依赖于显微镜的几何坐标系。 z_0 轴平行于显微镜的光轴，定义为在试样前电子传播的平均方向。图像或衍射图案记录在 (x_0, y_0) 平面上。

还限定了依赖于硅衬底（A 部分）的晶体结构的多个坐标系 $R_c = (x_c, y_c, z_c)$ 、 $R_1 = (x_1, y_1, z_1)$ 和 $R_2 = (x_2, y_2, z_2)$ ，其中：

$$\begin{aligned} x_c &= [100], y_c = [010], z_c = [001] \\ x_1 &= 1/\sqrt{2}[1\bar{1}0], y_1 = 1/\sqrt{2}[110], z_1 = [001] \\ x_2 &= 1/\sqrt{13}[3\bar{2}0], y_2 = 1/\sqrt{13}[230], z_2 = [001] \end{aligned}$$

坐标系 R_2 由坐标系 R_1 通过将[001]轴转动角度 $\gamma=11.31^\circ$ 而推导出（参见图 2b）。显微镜坐标系和晶体坐标系之间的关系取决于显微镜中试样的取向。

第 (i) 点：用 FIB 法制备具有实际平行面的薄片层（参见注释 1 和 2）。选择所述面的法线方向，使其与 y_1 方向非常接近（图 2b）（但是此处也可以选择不同的几何条件，如 y_2 ）。在第一系列试验中，片层的厚度 t 为 $t=320\text{nm}$ 。通过较传统的会聚束技术测量该厚度——参见书目 “*Electron MicroDiffraction*”，J. C.H. Spence and J. M. Zuo（Plenum Publishing Corporation）。

注释：1) 通过会聚束和能量损失技术测量平行偏差。这些技术较为传统（cf. 关于会聚束参见前述书目 “*Electron MicroDiffraction*”，J. C.H. Spence and J. M. Zuo 和关于能量损失参见书目 “*Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*”，Reimer, 由 Springer Verlag 出版）。因此测量与上层相距不同距离处的片层厚度。发现，上片层与下片层形成 1.15° 的角度。在我们的可行性论证中，忽略了该角度并且将片层视为具有平行面。但是，将该角度引入到有限元计算中也是可以的。

2) FIB 法也可以制备具有较好平行性的片层。

第 (ii) 点：沿（或非常接近于）取向方向 $y_2=[230]$ 获取 CBED 图案，也就是说 y_2 平行于 z_0 。这是 STREAM 计划中所采用的方向（但是其它观测方向也是可以的。在多个方向形成 CBED 图案会增加实验数据点的个数）。通常，选取电子束的尺寸使其等于 0.4nm ，束角为约 15mrad 。在扫描过程中，从表面开始，沿垂直于表面的方向（ z_2 方向）每 4nm 取 50-100 个 CBED 图案，但是只有约 10 个图案用于计算。图 3 示出沿 z_2 轴得到这些实验图案中的五个的位置。

可以限定多种类型的 CBED 图案：

a) 远离 A 和 B 部分的界面，在测量精度范围内，将硅衬底视作未变形的（例如图 3a 中 $-z_2=300\text{nm}$ 的图案）。这可以作为确定实验参数的参考，如 STREAM 计划中进行的那样；

b) 通过向界面靠近，Holz 线保持微细，但是开始稍微偏移——衬底的晶体参数发生非常小的变化。这是 STREAM 计划中测量到的和定量的结果；

c) 较接近于界面，Holz 线变宽（例如，图 3a 中 $-z_2=139\text{nm}$ 的图案）。我们将称

之为 **Holz** 带。这是以下测量到的和定量的结果；和

d) 更接近于界面，**Holz** 线变得过宽和过弱：**CBED** 图案不再包含进行定量的足够细节（例如，图 3a 中 $-z_2=70\text{nm}$ 的图案）。

第 (iii) 点：

一旦完成厚度 $t=320\text{nm}$ 处的系列测量，就将该片层进一步减薄至 $t=300\text{nm}$ 。然后进行第二系列的测量。

为第一厚度选择十四个图案，为第二厚度选择十个图案（参见图 5）。该数目足以重现旋转中的变化。

第 (iv) 点：

使用 **JEMS** 软件（P. Stadelmann, CIME-EPFL CH1015-LAUSANNE）来重现远离界面的 **CBED** 图案（**CBED** 图案类型）中 **Holz** 线的位置，但也可以使用 Spence 和 Zuo 的前述书目中所提出的其它软件包或理论。如果硅衬底——参比晶体——的这些 **Holz** 线移至 c 型 **CBED** 图案上，那么这些线位于 **Holz** 带的中间（片层是均质对称的）。通过将参比晶体的 $x_2//[3-20]$ 轴以角度 $-\theta_{\max}$ 旋转倾斜（图 5b 中的线）而在 **JEMS** 软件中模拟这些 **Holz** 带的末端之一的位置。通过将参比晶体的 $x_2//[3-20]$ 轴以角度 $\theta_{\max}$ 旋转倾斜（图 5b 中的线）而在 **JEMS** 软件中模拟第二末端的位置。因此旋转角度 $\Delta\theta=2\theta_{\max}$ 使得 **Holz** 带的可变宽度 $\Delta\theta_g$ 能够以良好的近似性重现。

在利用 **FIB** 技术进行减薄操作之前，硅衬底发生应变，但是通常仅仅发生微小变形。减薄之后，A 和 B 部分之间的界面所产生的应变被松弛。因而在每个坐标点 (y_1, z_1) 处，有限元提供 u 和 v 部分沿 y_1 和 z_1 轴的位移 $R(y_1, z_1)$ 。该位移可以分解成局部平移、纯形变 $\varepsilon(y_1, z_1)$ 和 x_1 轴以角度 $\beta(y_1, z_1)$ 的局部旋转：

$$\beta(y_1, z_1) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial y_1} - \frac{\partial u}{\partial z_1} \right)。$$

JEMS 软件中的模拟指出沿电子束（ z_0 方向）的这些局部旋转 $\beta(y_1, z_1)$ 是 **Holz** 线变宽为 **Holz** 带的主要原因。 x_1 轴以角度 $\beta(y_1, z_1)$ 的旋转可以分解成 x_2 轴以角度 $\theta(y_1, z_1)$ 、 y_2 轴以角度 $\theta'(y_1, z_1)$ 和 z_2 轴以角度 $\theta''(y_1, z_1)$ 的三个旋转。首先，这三个旋转中只有第一个是重要的，符合等式：

$$\theta(y_1, z_1) = 0.98\beta(y_1, z_1)。$$

具体而言，还示出角度 $\theta_{\max}$ 首先等于 $0.98\beta_{\max}$ ，此处 $\beta_{\max}$ 是沿电子束即沿 y_2 的角度 $\beta(y_1, z_1)$ 的最大值，或者总而言之，等于沿 y_1 方向的角度 $\beta(y_1, z_1)$ 的最大值，这是因为我们的片层在 x_1 方向上是周期性的：

$$\theta_{\max}(z_1) = 0.98\beta_{\max}(z_1) = 0.98\text{Max}(\beta(y_1, z_1))。$$

在该可行性论证中，这种近似特性用于优化材料常数。因此，所选取的具有厚度 t 和深度 z_2 的每个CBED图案以单一参数 $\Delta\theta(z_2) = 2\theta_{\max}(z_2)$ 表征（图3b）。

图6中所示曲线绘制实验测得的 $\Delta\theta$ 值和根据有限元计算确定的 $0.98\Delta\beta$ 值（此处 $\Delta\beta = 2\beta_{\max}$ ）。

图6a和6b中的计算曲线采用文献中的NiSi材料的参数。为了更好地重现实验曲线，在图6c和6d中所示的计算曲线的计算中改变NiSi材料的参数。通过试错，得到NiSi层的常数（杨氏模量 E 和泊松比 ν ）（利用各向同性近似）。

现在将给出关于有限元使用的几个细节。使用商业软件，并采用平面应变近似。三个特殊状态是重要的：

状态1：假定存在温度 $T_0 = T_1 + \Delta T$ ，该温度下硅衬底和NiSi膜将是相干的和无应变的（该温度不需要是可以得到的——可称作“假想相干温度”）；

状态2：将厚度为 t 、在温度 T_0 处相干的薄片层冷却到实验温度 $T_1 = T_0 - \Delta T$ 。薄片层表面处的应变部分松弛。

采用固体力学的经典法则来确定位移 $R(y_1, z_1)$ 。具体而言，应力和应变之间的等式由下式给出：

$$\begin{pmatrix} \sigma_{y_1 y_1} \\ \sigma_{z_1 z_1} \\ \sigma_{y_1 z_1} \end{pmatrix} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{pmatrix} 1-\nu & \nu & 0 \\ \nu & 1-\nu & 0 \\ 0 & 0 & 1-2\nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{y_1 y_1} \\ \epsilon_{z_1 z_1} \\ \epsilon_{y_1 z_1} \end{pmatrix} - \frac{E}{(1-2\nu)} \begin{pmatrix} \alpha \\ \alpha \\ 0 \end{pmatrix} \Delta T$$

其中 $\Delta T = T_0 - T_1$ ， E 是杨氏模量， ν 是泊松比， α 是热膨胀系数。利用平面应变假设将这些等式应用于Si衬底（ $E_A = 156 \text{ GPa}$ ， $\nu_A = 0.277$ ， $\alpha_A = 2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）和NiSi薄膜（ E_B 、 ν_B 、 α_B 和 ΔT 通过使实验和计算曲线之间的距离 χ 最小化而进行优化（参见图6））中。在由入射电子、 y_1/z_0 和 z_1 轴方向所限定的平面中计算应变；和

状态 3: 在提取片层之前, 体系具有大得多的应变, 这是因为应变没有通过表面松弛。一旦确定了参数 (例如弹性系数和热膨胀系数), 则减薄前的集成电路中的应变就可以通过本方法确定。晶体管中的应变利用最优化常数进行计算: 这些是取自具有非常大厚度 t_0 的片层或无限厚度的周期性片层中间的应变。

注释:

R₁) 关于第 (iv) 点, 在可行性论证中, 弹性常数经手动调整, 但是可以进行自动优化。

R₂) 关于第 (iv) 点, 我们还采用了近似等式: $\theta_{\max} = 0.98\beta_{\max}$, 也就是说, 只考虑 Holz 带的总宽度 $\Delta\theta_g$ 。非常精确但是更长时间的调整将在于整体上重现 Holz 带。然后每个 CBED 图案将不再以单一值 $\Delta\theta$ 表征, 而是以与图 7b 中所示相同的一套分布线来表征。

这些分布线事实上表示函数 $1-A_g^2(s)$, 此处 $A_g(s)$ 是由标记为 g 的平面所衍射的波函数的振幅, s 是测量这些平面 g 对 Bragg 法则的偏离。如 Spence 和 Zuo 的上述书目中所述, s 和 θ 通过简单公式相联系, 并且可以进行各种近似, 从而计算 $A_g(s)$ 。已经表明, 对于沿 $y_2/[230]$ 方向获取的 CBED 图案的 Holz 细线, 双波近似或动态近似给出相同的物理结果。在动态近似中:

$$A_g(s, z_2) = \frac{i\pi}{\xi_g} \int \exp(-2\pi i g R(y_2, z_2)) \exp(-2\pi i s y_2) dy_2$$

在这种情况下, 将被最小化的参数将是图 7b 和 7c 中所示类型的曲线之间距离的总和。以上公式的优点是在 $R(y_2, z_2)$ 方面不仅考虑旋转还考虑纯形变 (即使已经表明导致 Holz 带加宽的主要因素是局部旋转)。

R₃) 还对部分 3 中所述的试样 2 实施第 (i) 点和第 (ii) 点。

R₄) 在不同温度下, 本方法的原理仍相似, 并且在应变测试中是较为传统的。引入不同温度下的测量导致实验数据点数目和待优化参数数目的增加: 方法十分相似。

图 9 中所示流程图提供执行以上详细说明的本发明方法的方式的总结图。

本方法的步骤 E1 是切下包含部分衬底和置于其表面上的部分膜的至少一个片层。这导致应变松弛 (E2), 并且所述片层因此而变形。在步骤 E3 中, 测量对应于

所述片层上与膜/衬底界面相距不同深度的多个点的至少一个形变参数(优选旋转 β)。

独立于步骤 E1-E3, 进行通常通过有限元分析进行的应变片层模拟, 所述应变片层即切下之前的片层。为此, 首先估计薄膜的力学性能, 如杨氏模量 E' 、泊松比 ν' 及其相干温度 T'_0 (步骤 E4)。接下来, 在步骤 E5 中模拟应变的松弛。这可以通过用自由边界条件取代插入的(零)位移边界条件来进行。在步骤 E6 中, 根据该模拟确定形变参数或对应于进行步骤 E3 测量的点处的参数的期望值 ϵ' 、 β' 。

优选地, 但不是必需的, 对于具有不同厚度的多个片层或者更一般的具有不同几何形状和/或不同温度下的片层重复步骤 E1-E6。

计算测量值和期望值之间的均方根误差 (E7), 并通过改变薄膜力学性能的估计 (E9) 和重复步骤 E4-E7 来进行最小化, 直至达到一致 (E8)。

这样, 在均方根误差范围内, 得到所述膜的力学性能的最优估计 (E10)。

任选地, 使用这样得到的信息, 在步骤 E11 中, 计算薄膜和/或衬底的形变和/或应变状态。

以上描述基本限于衬底上沉积薄膜的情况, 并限于在通过具有垂直于衬底和膜之间界面的大致人为平行面的片层形成的试样上进行测量。但是, 本方法也适用于具有不同形状的试样, 例如楔形。重要的是, 该试样的几何形状是准确已知的, 从而能够进行模拟, 并且其允许应变松弛。

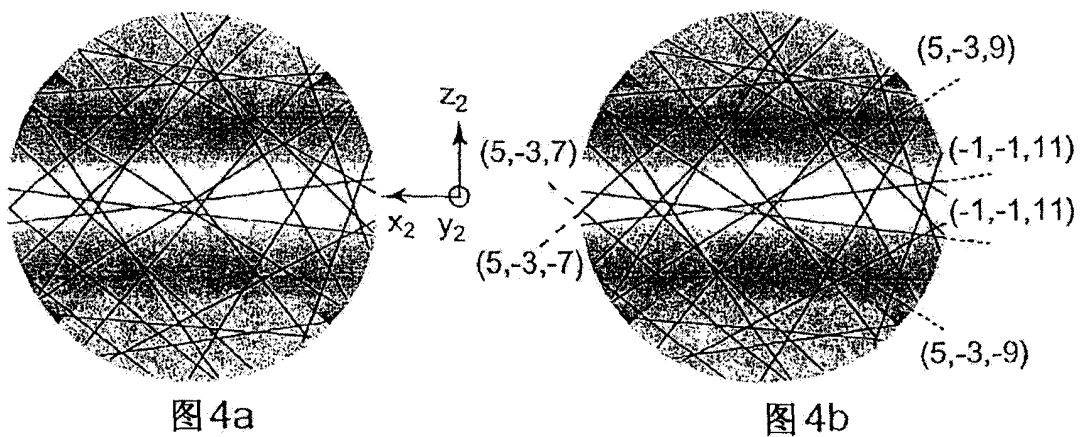
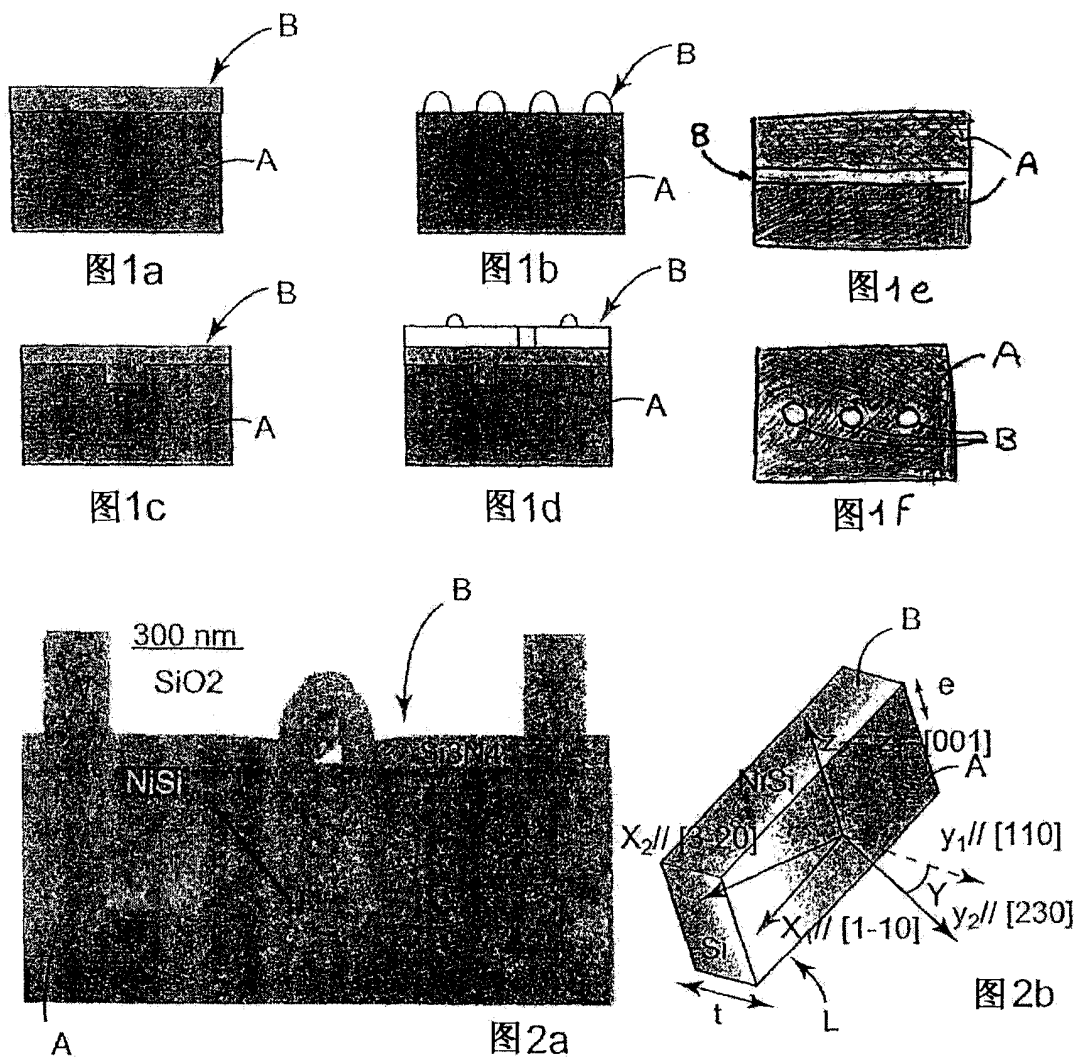
类似地, 当在多个试样上进行测量以更好地估计所述膜的力学性能时, 改变所述试样的力学性能, 而不是调整它们的厚度。例如, 可以使用在它们的面之间具有不同角度和/或相对于膜/衬底界面以不同角度倾斜的一系列楔形试样。

由于表面层的特征受到特别关注, 因此在距离膜/衬底界面不同深度处进行形变参数的多次测量。更一般地, 在包含物、纤维或长丝的情况下, 不再使用术语“深度”, 而是仅仅使用与所讨论的两相之间界面相距的距离。此外, 某些测量点可以, 至少在某些情况下, 位于所要表征的纳米或微米相内。

关于测量技术, 可以采用除 CBED 之外的方法, 例如 LACBED (大角会聚束电子衍射)。

在所讨论的实施例, 所考虑的唯一形变参数是旋转角度 β , 通过测量 Holz

的加宽 $\Delta\theta$ 来确定。还可以考虑与纯形变相关的 **Holz** 线的位移。更一般地,本发明的方法可以包括使用根据多种直接测量的量来确定的一个或多个形变参数。



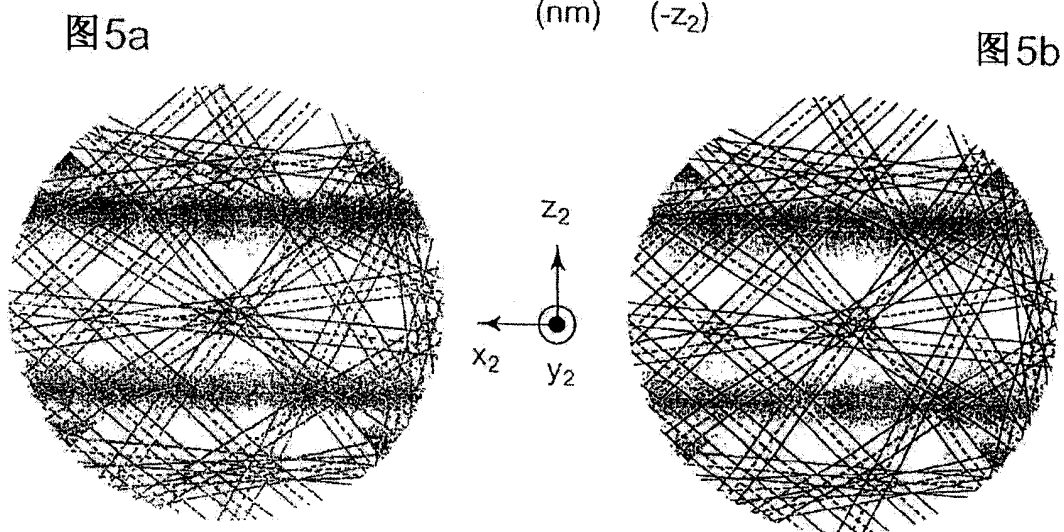
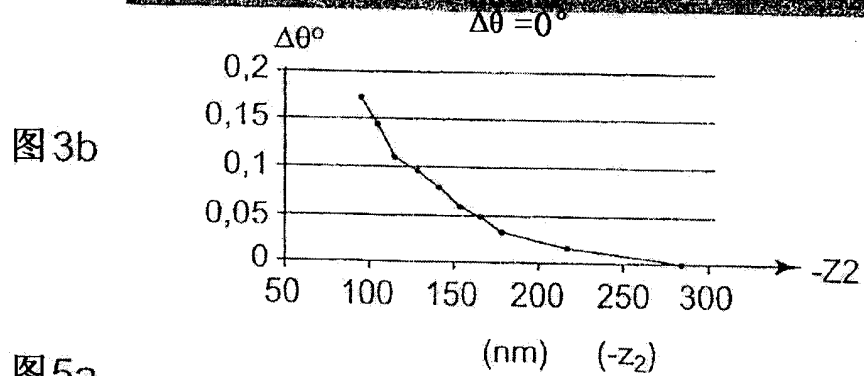
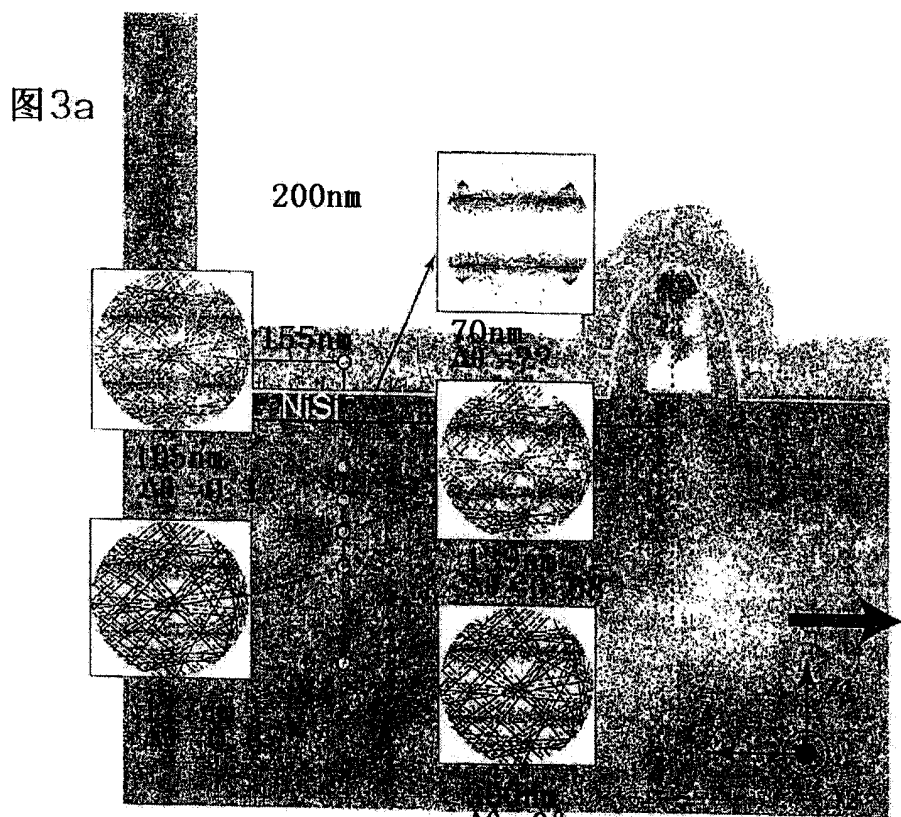


图6a

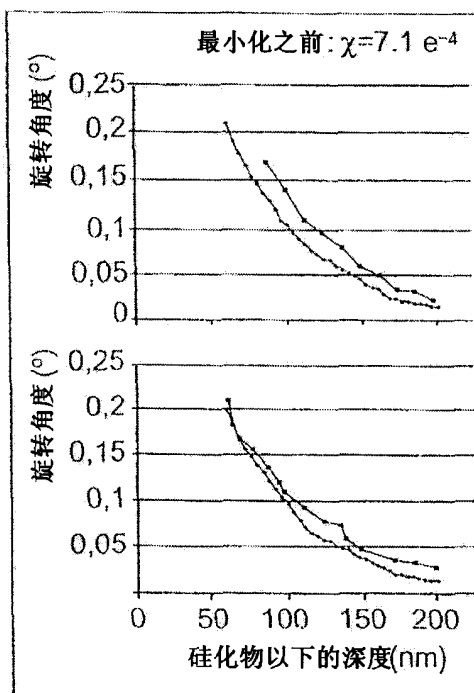


图6b

图6c

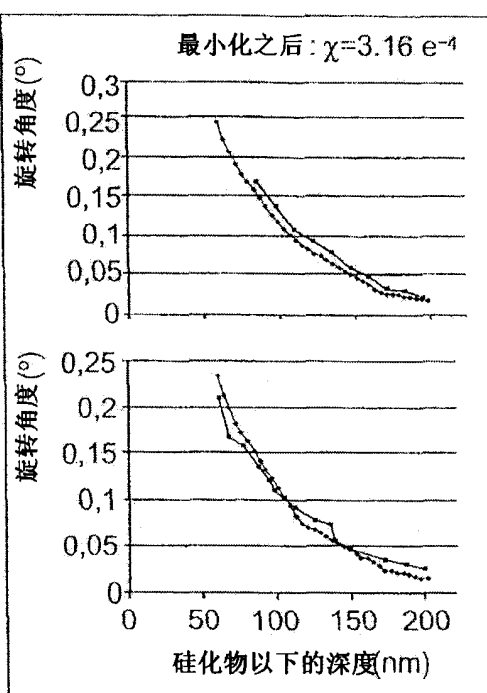


图6d

图7

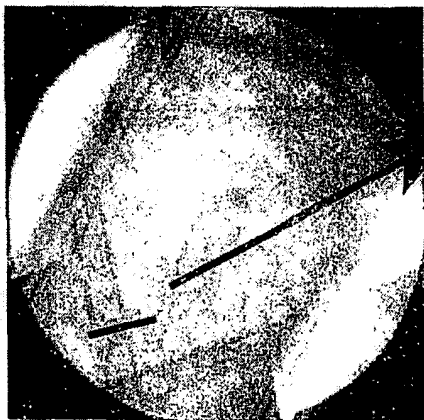


图7b

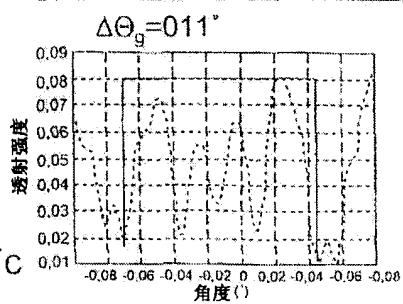
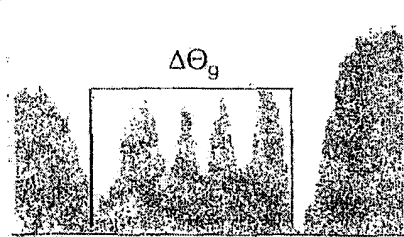


图7c

图8a

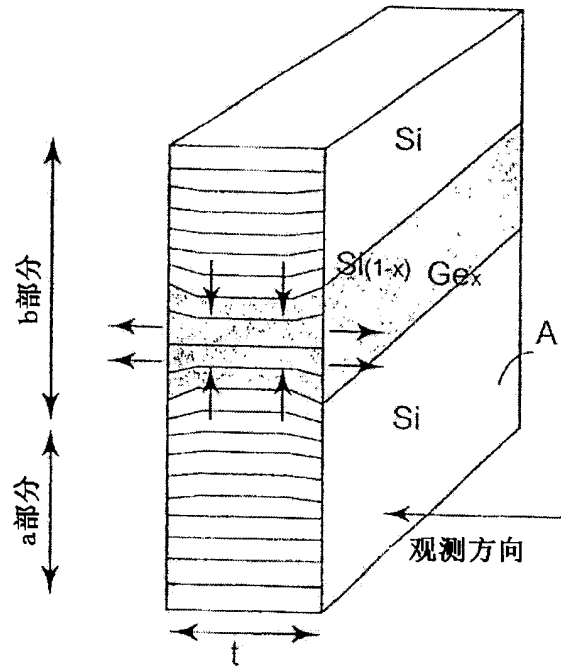


图8b

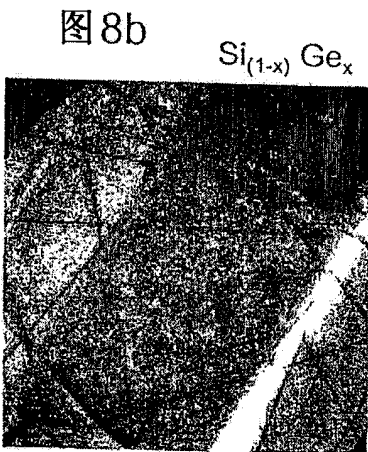


图8c

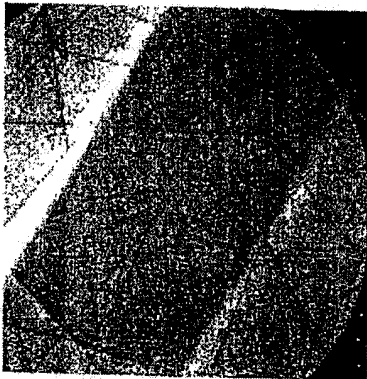
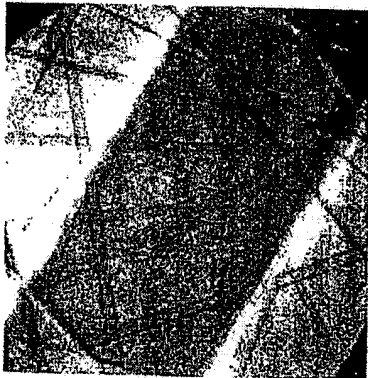


图8d



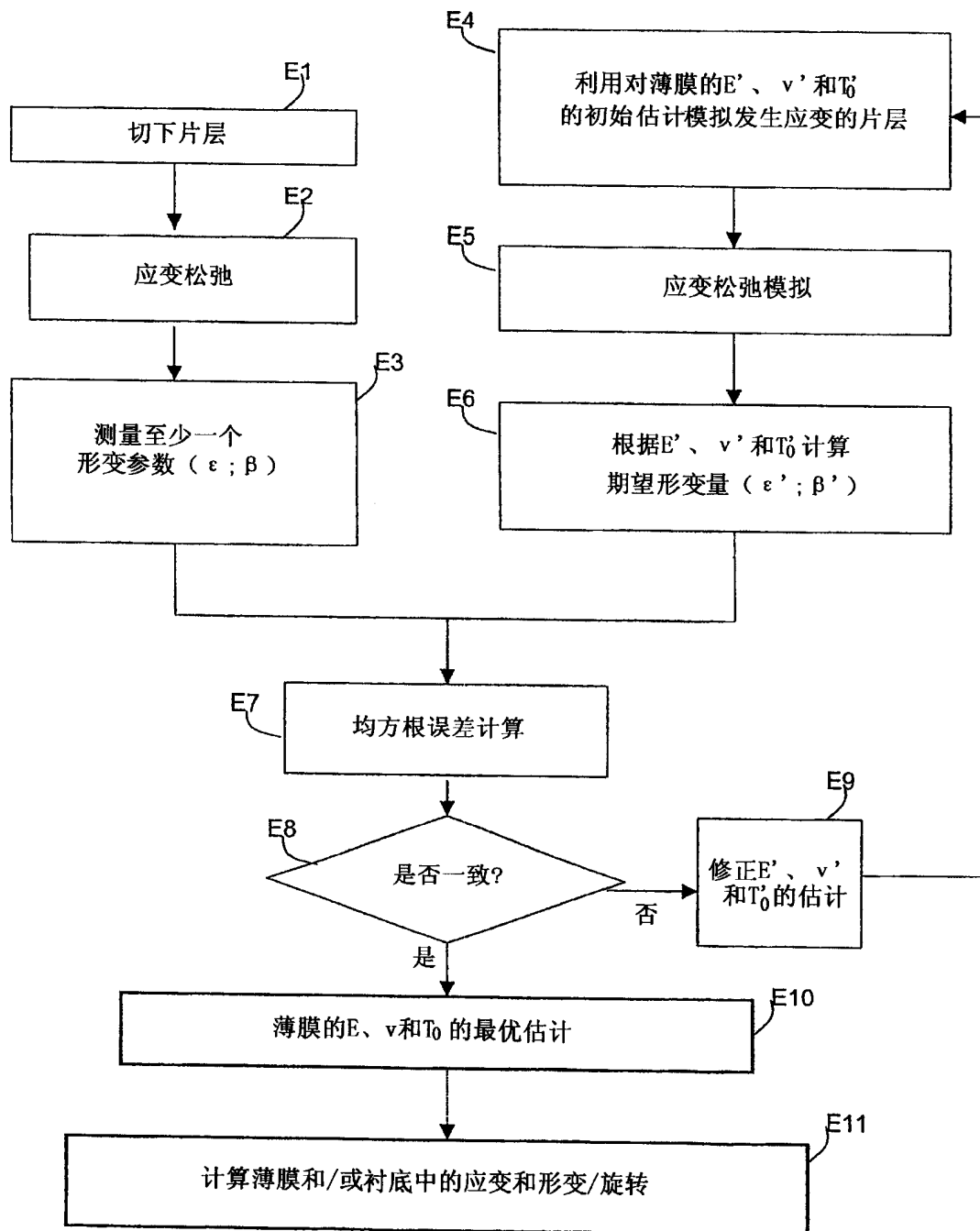


图9