

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 27 日 (27.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/168601 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 23/04 (2018.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/077962

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 13 日 (13.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910120919.7 2019 年 2 月 19 日 (19.02.2019) CN

(71) 申请人: 大连理工大学 (**DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 张振宇 (**ZHANG, Zhenyu**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 崔俊峰 (**CUI, Junfeng**); 中国辽宁

省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 刘冬冬 (**LIU, Dongdong**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) **Title:** METHOD FOR IN SITU NANOINDENTATION ON DAMAGE LAYER OF SILICON IN TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE

(54) 发明名称: 一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕方法

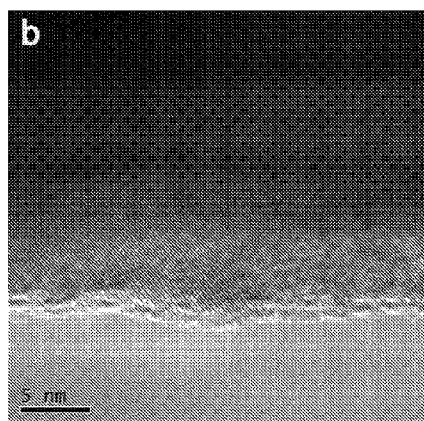


图 1

(57) **Abstract:** A method for in situ nanoindentation on a damage layer of silicon in a transmission electron microscope, relating to the field of in situ nanomechanical testing in transmission electron microscopes. A wedge-shaped silicon sample is prepared by means of wet etching and ion beam etching; the wedge-shaped silicon obtained after the etching is thinned and trimmed by means of a focused ion beam, wherein the ion beam current for thinning is 30 kV:50-80 nA, and the ion beam current for trimming is 5 kV:1-6 pA, so as to make the top of the wedge-shaped silicon to have a width of 80-100 nm. The sample is fixed on a sample holder of an in-situ nanomechanical system in a transmission electron microscope by means of a conductive silver adhesive, and the sample is indented by means of an indenter in the transmission electron microscope, so that the thickness of the damage layer of the sample is 2-200 nm; an in-situ nanoindentation experiment is performed on the damage layer of the sample in the transmission electron microscope. The method implements an in-situ nanoindentation experiment on a damage layer of silicon in a transmission electron microscope, and can perform atomic scale characterization.

(57) **摘要:** 一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕方法, 属于透射电镜原位纳米力学测试领域。采用湿法刻蚀与离子束刻蚀方法制备出楔形硅样品; 利用聚焦离子束对刻蚀出的楔形硅进行减薄和修整, 减薄采用离子束束流为 30kV: 50-80nA, 修整采用离子束束流为 5kV: 1-6pA, 使楔形硅顶部宽度为 80-100nm。用导电银胶将样品固定在透射电镜原位纳米力学系统的样品座上, 在透射电镜中用压针对样品进行压痕, 使样品损伤层厚度为 2-200nm; 在透射电镜中对样品的损伤层进行原位纳米压痕实验。该方法实现了硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕实验, 并且能够进行原子尺度表征。



WO 2020/168601 A1

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称：一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕方法

技术领域

[0001] 本发明属于透射电镜原位纳米力学测试技术领域，涉及纳米压痕方法，特别涉及一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕方法以及硅片磨粒加工机理研究方法。

背景技术

[0002] 硅由于储量丰富、具有优异的光电性能，广泛应用于半导体、微电子和光电子产业。传统的机械加工往往会导致硅片表面产生一层较厚的损伤层，而表面损伤层会严重影响器件的性能。超精密磨削方法具有磨削效率高，面型精度好等综合优点，广泛应用于硅片的超精密加工领域，主要用金刚石砂轮对硅片进行超精密磨削，但磨削后硅片的表面损伤层厚度一般大于160 nm。因此，通常需要化学机械抛光去除超精密磨削过程中产生的表面损伤层，但化学机械抛光是超精密加工过程中时间和成本最高的一种方法，超精密磨削过程中产生的表面损伤层越薄，化学机械抛光用时越短，成本越低，因此，减小超精密磨削过程中产生的表面损伤层厚度对半导体、微电子、光电子等领域具有重要的现实意义。

[0003] 减小超精密磨削过程中产生的表面损伤层厚度，就需要知道超精密磨削加工机理，超精密磨削是利用金刚石磨粒不断去除损伤层的过程，在损伤层被去除的同时又不断产生新的损伤层。但是，由于研究技术条件的限制，超精密磨削过程中损伤层的产生过程并不清楚。近年来随着透射电镜原位纳米力学测试技术的发展，研究人员对纳米尺度的晶体硅进行原位压缩实验，用于探索晶体硅到非晶硅的转变过程，但该实验方法中样品只受到单轴压缩应力，且样品为没有损伤层的晶体硅，实验条件与超精密磨削过程相差较大，因此实验结果与超精密磨削结果不同。压痕实验中，样品受力复杂，除了受到轴向压缩应力，还受到剪切应力，与超精密磨削过程中样品受力类似。因此，开发一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕实验方法，对研究硅片超精密磨削机理是十分重要的。

发明概述

技术问题

[0004] 一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕方法，采用湿法刻蚀与离子束刻蚀方法制备出楔形硅样品，在透射电镜中用金刚石压针压制出硅的损伤层，损伤层厚度为2-200 nm，对硅的损伤层进行原位纳米压痕实验，实现了硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕实验，并且能够进行原子尺度表征。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明的技术方案：

[0006] 采用湿法刻蚀与离子束刻蚀方法制备出楔形硅样品，楔形硅顶部宽度为80-100 nm，压痕实验的压针为cube-corner金刚石压针，压针曲率半径为50-70 nm；利用聚焦离子束对刻蚀出的楔形硅进行减薄和修整，减薄采用离子束束流为30 kV：50-80 nA，修整采用离子束束流为5 kV：1-6 pA，使楔形硅顶部宽度为80-100 nm。用导电银胶将样品固定在透射电镜原位纳米力学系统的样品座上，在透射电镜中用压针对样品进行压痕，使样品损伤层厚度为2-200 nm；在透射电镜中对样品的损伤层进行原位纳米压痕实验。本发明实现了硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕实验，并且能够进行原子尺度表征。

[0007] 样品为单晶硅片，金刚石压针为cube-corner压针，压针曲率半径为50-70 nm。单晶硅具有优异的光电性能，广泛应用于半导体、微电子和光电子产业，对单晶硅进行超精密磨削的工具往往是金刚石砂轮，选择曲率半径为50-70 nm的cube-corner金刚石压针，在进行压痕实验过程中样品可以受到较大的应力，同时样品受力复杂，更接近实际的超精密磨削过程。

[0008] 利用金刚石笔将硅片切成长度为3-5 mm，宽度为2-3 mm的块体。为了能使样品固定在透射电镜原位纳米力学测试样品杆上，利用金刚石笔将硅片切成长度为3-5 mm，宽度为2-3 mm的块体，样品过大会触碰透射电镜极靴，样品过小会增加样品制备的难度。

[0009] 将硅片表面甩一层厚度为100-300 nm的电子束光刻胶，利用电子束刻蚀出宽度为400-800 nm，长度为10-60 μm的矩形图案。电子束光刻技术是目前已知分辨率

最高的光刻技术，并且电子射线波长小，衍射效应可以忽略，所以选择用电子束刻蚀，由于电子束刻蚀速率较慢，所以电子束光刻胶厚度选择100-300 nm。

- [0010] 将样品表面镀一层厚度为1-3 μm 的 SiO_2 保护层。保护层选用 SiO_2 ，是因为 SiO_2 膜对碱液具有良好的抗刻蚀性能，在 HF 溶液中， SiO_2 的刻蚀速率比 Si 的刻蚀速率高，所以 SiO_2 膜最终很容易去掉。
- [0011] 将整个样品浸泡在丙酮中超声清洗10-30分钟。丙酮可以有效溶解光刻胶，将整个样品浸泡在丙酮中超声清洗10-30分钟，用于去除样品表面的光刻胶以及光刻胶上面的 SiO_2 保护层，只留下矩形图案的保护层。
- [0012] 用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，将整个样品浸泡在 NaOH 溶液中进行刻蚀，刻蚀时间为15-30分钟。 NaOH 溶液可以刻蚀 Si 而保护 SiO_2 膜下面的 Si 不被刻蚀。
- [0013] 用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，将整个样品浸泡在 HF 溶液中进行刻蚀，刻蚀时间5-10分钟。 HF 溶液对 SiO_2 的刻蚀速率较快，将整个样品浸泡在 HF 溶液中刻蚀5-10分钟，将 SiO_2 膜除去。
- [0014] 用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，利用聚焦离子束对刻蚀出的楔形硅进行减薄和修整，减薄采用离子束束流为30 kV: 50-80 nA，修整采用离子束束流为5 kV: 1-6 pA，使楔形硅顶部宽度为80-100 nm。要对样品进行原子尺度的观察，样品厚度要小于100 nm，所以要对刻蚀之后的楔形硅样品进行减薄，由于压针曲率半径为50-70 nm，所以楔形硅顶部宽度最终为80-100 nm，由于较大的离子束束流会对样品造成损伤，所以减薄时离子束束流选择30 kV: 50-120 pA，并用5 kV: 10-30 pA束流进行修整，用于去除损伤层。
- [0015] 用导电银胶将样品固定在透射电镜原位纳米力学系统的样品座上。在透射电镜中，导电性越好，成像越清晰，并且越稳定，所以利用导电银胶将样品固定在样品座上。
- [0016] 将样品座利用螺钉固定在样品杆上，用金刚石压针在透射电镜中对样品进行压痕，使样品损伤层厚度为2-200 nm。在透射电镜中对样品进行压痕，可以精准控制损伤层厚度，从而可以对不同厚度的损伤层进行原位纳米压痕实验。
- [0017] 在透射电镜中对样品的损伤层进行原位纳米压痕实验，从而实现对损伤层的应

力诱导损伤起源和演变的实时观测。透射电镜原位纳米力学测试可以实现原子及纳米尺度的加载变形，是研究磨粒加工导致的损伤层的纳米尺寸材料去除机理和损伤起源及演变的有效方法。

发明的有益效果

有益效果

- [0018] 本发明的效果和益处是采用湿法刻蚀与离子束刻蚀方法制备出楔形硅样品，实现了硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕实验，并且能够进行原子尺度表征。

对附图的简要说明

附图说明

- [0019] 图1a是无损伤层的楔形硅样品的透射电镜低倍形貌图，图1b为图1a方框部分的透射电镜高分辨图。
- [0020] 图2a是损伤层厚度为67 nm的楔形硅样品的透射电镜低倍形貌图，图2b为图2a方框部分的透射电镜高分辨图。
- [0021] 图3a是对楔形硅样品损伤层进行透射电镜原位纳米压痕之后的透射电镜低倍形貌图，图3b为图3a方框部分的透射电镜高分辨图。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0022] 以下结合附图和技术方案，进一步说明本发明的具体实施方式。

实施例

- [0023] 利用金刚石笔将硅片切成长度为4 mm，宽度为3 mm的块体，将硅片表面甩一层厚度为200 nm的电子束光刻胶，利用电子束刻蚀出宽度为600 nm，长度为30 μm 的矩形图案；将样品表面镀一层厚度为1.5 μm 的 SiO_2 保护层，将整个样品浸泡在丙酮中超声清洗20分钟，用于去除电子束光刻胶以及光刻胶上面的 SiO_2 保护层，只留下矩形图案的 SiO_2 保护层；用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，将整个样品浸泡在 NaOH 溶液中进行刻蚀，刻蚀时间为25分钟；用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，将整个样品浸泡在 HF 溶液中进行刻蚀，刻蚀时间为8分钟，用于去除 SiO_2 保护层；用去离子水对样

品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，利用聚焦离子束对刻蚀出的楔形硅进行减薄和修整，减薄采用的离子束束流为30 kV: 50 pA，修整采用的离子束束流为5 kV: 20 pA，使楔形硅顶部宽度为80 nm；利用导电银胶将样品固定在透射电镜原位纳米力学系统样品杆的样品座上，将样品座利用螺钉固定在样品杆上，制备好的楔形硅样品的透射电镜图如图1a所示，图1b为图1a方框部分的透射电镜高分辨图，可看出样品为无晶格缺陷的晶体硅；用曲率半径为66 nm的cube-corner金刚石压针在透射电镜中对样品进行压痕，使样品损伤层厚度为67 nm，如图2a所示，图2b为图2a方框部分的透射电镜高分辨图；在透射电镜中对样品的损伤层进行原位压痕实验，图3a是对楔形硅样品损伤层进行透射电镜原位纳米压痕之后的透射电镜低倍形貌图，图3b为图3a方框部分的透射电镜高分辨图。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种硅的损伤层透射电镜原位纳米压痕方法，采用湿法刻蚀与离子束刻蚀方法制备出楔形硅样品，在透射电镜中用金刚石压针压制出硅的损伤层，对硅的损伤层进行原位纳米压痕实验，其特征在于：
- (1) 样品为单晶硅片，金刚石压针为cube-corner压针，压针曲率半径为50-70 nm；
 - (2) 利用金刚石笔将单晶硅片切成长度为3-5 mm，宽度为2-3 mm的块体；
 - (3) 将单晶硅片表面甩一层厚度为100-300 nm的电子束光刻胶，利用电子束刻蚀出宽度为400-800 nm，长度为10-60 μm 的矩形图案；
 - (4) 将样品表面镀一层厚度为1-3 μm 的 SiO_2 保护层；
 - (5) 将整个样品浸泡在丙酮中超声清洗10-30分钟；
 - (6) 用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，将整个样品浸泡在 NaOH 溶液中进行刻蚀，刻蚀时间为15-30分钟，形成楔形硅；
 - (7) 用去离子水对楔形硅进行清洗，并用压缩气体将楔形硅吹干，楔形硅浸泡在 HF 溶液中进行刻蚀，刻蚀时间5-10分钟；
 - (8) 用去离子水对样品进行清洗，并用压缩气体将样品吹干，利用聚焦离子束对刻蚀出的楔形硅进行减薄和修整，减薄采用离子束束流为30 kV: 50-80 nA，修整采用离子束束流为5 kV: 1-6 pA，使楔形硅顶部的宽度为80-100 nm；
 - (9) 用导电银胶将样品固定在透射电镜原位纳米力学系统的样品座上；
 - (10) 将样品座利用螺钉固定在样品杆上，用金刚石压针在透射电镜中对样品进行压痕，使样品损伤层厚度为2-200 nm；
 - (11) 在透射电镜中对样品的损伤层进行原位纳米压痕实验，从而实现对损伤层的应力诱导损伤起源和演变的实时观测。

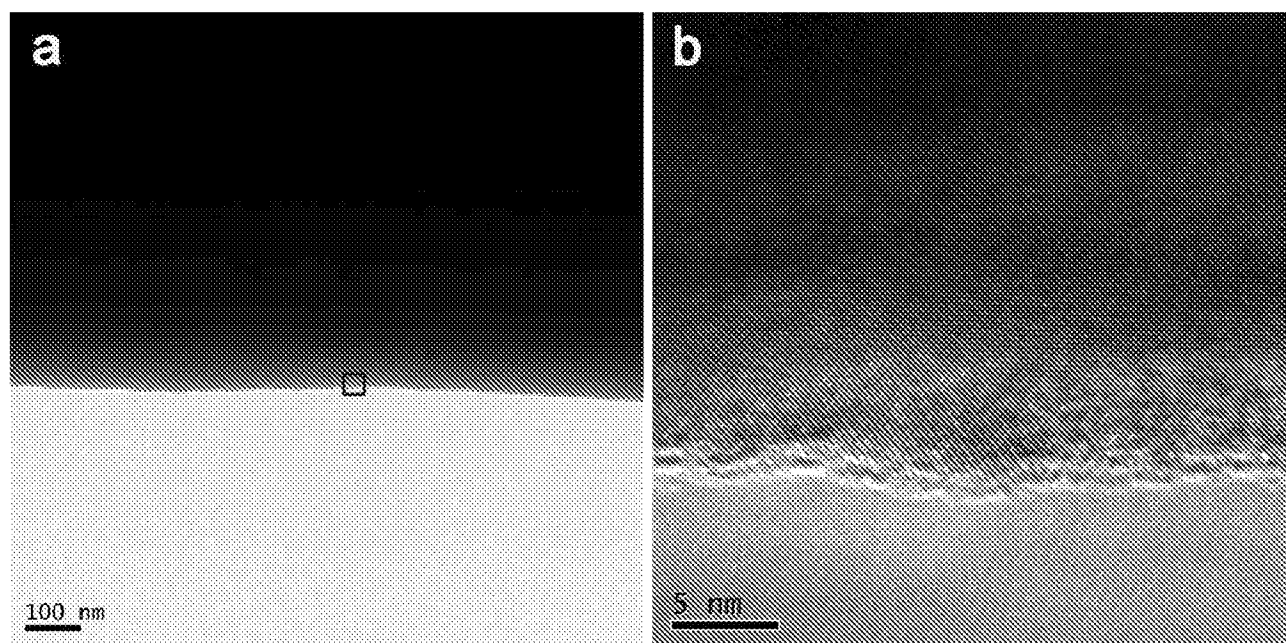


图 1

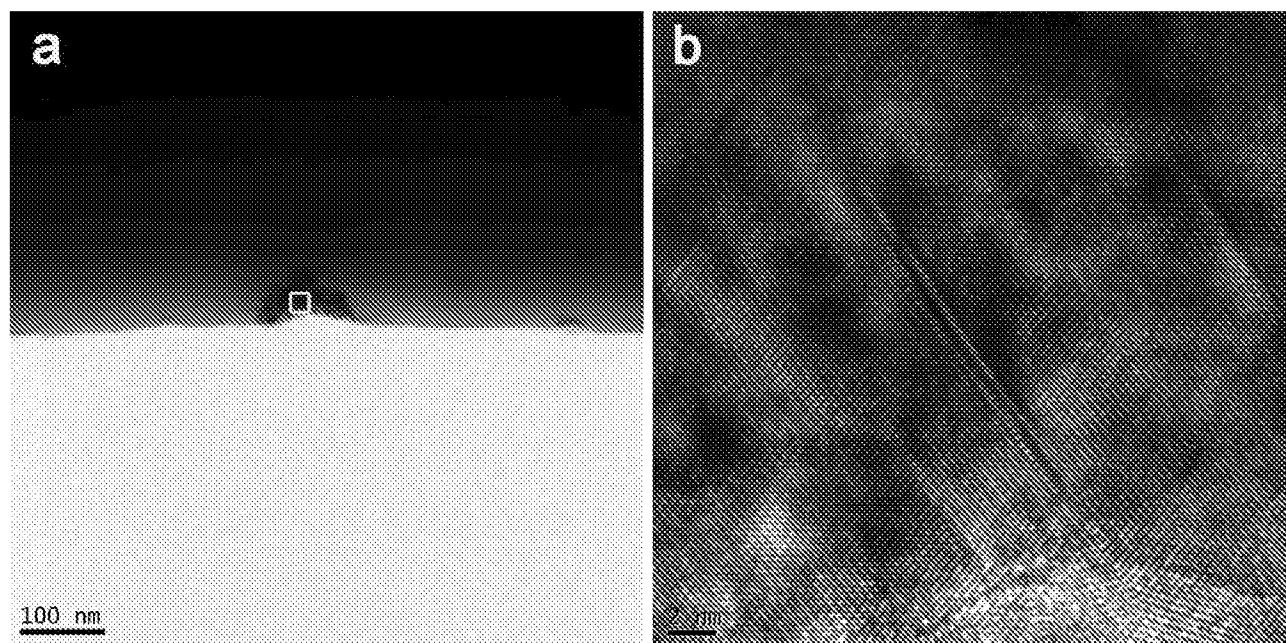


图 2

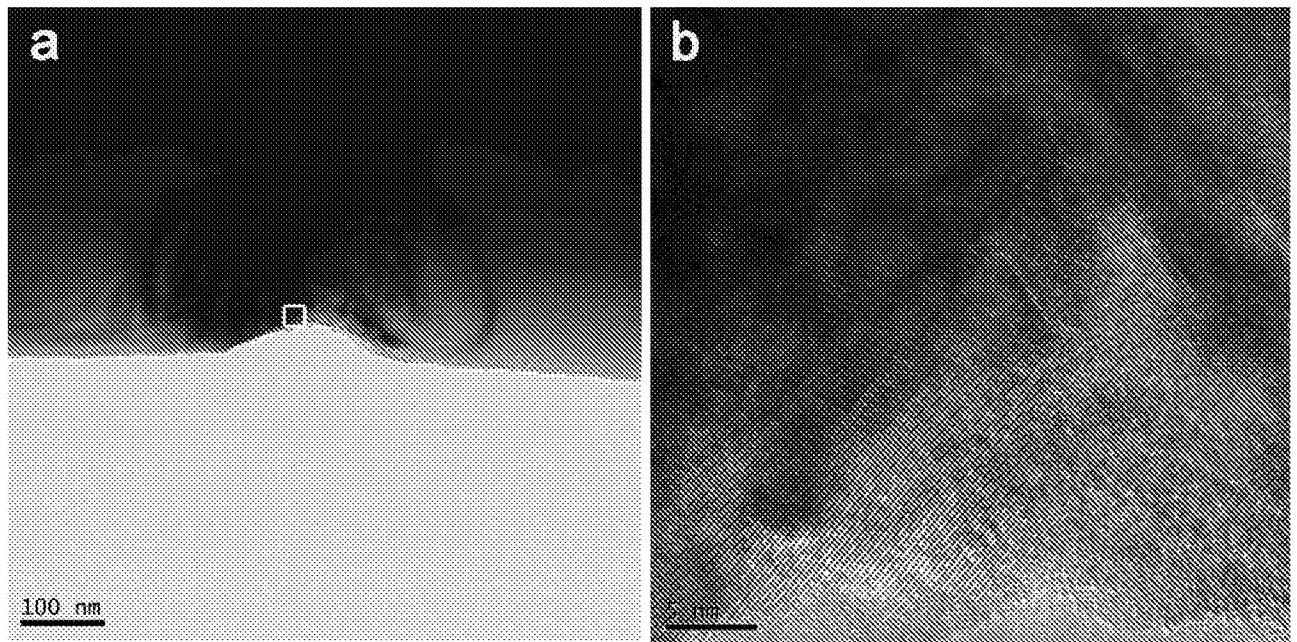


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/077962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 23/04(2018.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

硅, 透射电镜, 原位纳米压痕, 损伤层, silicon, transmission electron microscopy, in-situ, nanoindentation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107621471 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 January 2018 (2018-01-23) entire document	1
A	CN 102621169 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 01 August 2012 (2012-08-01) entire document	1
A	CN 106033040 A (JIANGSU PROVINCE (DANYANG) HIGH-PERFORMANCE ALLOY MATERIAL RESEARCH INSTITUTE) 19 October 2016 (2016-10-19) entire document	1
A	US 2013277573 A1 (MILLER, J. M. et al.) 24 October 2013 (2013-10-24) entire document	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 November 2019

Date of mailing of the international search report

21 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088

China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/077962

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107621471	A	23 January 2018	None			
CN	102621169	A	01 August 2012	CN	102621169	B	06 November 2013
CN	106033040	A	19 October 2016	None			
US	2013277573	A1	24 October 2013	US	2016067738	A1	10 March 2016
				WO	2012094634	A2	12 July 2012
				WO	2012094634	A3	01 November 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/077962

A. 主题的分类

G01N 23/04 (2018.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

G01N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

硅, 透射电镜, 原位纳米压痕, 损伤层, silicon, transmission electron microscopy, in-situ, nanoindentation

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 107621471 A (大连理工大学) 2018年 1月 23日 (2018 - 01 - 23) 全文	1
A	CN 102621169 A (大连理工大学) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1
A	CN 106033040 A (江苏省丹阳高性能合金材料研究院) 2016年 10月 19日 (2016 - 10 - 19) 全文	1
A	US 2013277573 A1 (MILLER JOHN M等) 2013年 10月 24日 (2013 - 10 - 24) 全文	1

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 6日

国际检索报告邮寄日期

2019年 11月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

戴瑞烜

电话号码 62084135

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/077962

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107621471	A	2018年 1月 23日	无	
CN	102621169	A	2012年 8月 1日	CN	102621169 B 2013年 11月 6日
CN	106033040	A	2016年 10月 19日	无	
US	2013277573	A1	2013年 10月 24日	US	2016067738 A1 2016年 3月 10日
				WO	2012094634 A2 2012年 7月 12日
				WO	2012094634 A3 2012年 11月 1日