

Diss. ETH No. 18331

“Multi-Dimensional Investigation of Mechanical Stresses and
Microstructure Evolution at Small Length-Scales Characterized and
Visualized by Raman Microscopy”

A dissertation submitted to the
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

for the degree of

Dr. sc. ETH Zürich

presented by

Thomas Wermelinger

Dipl. Werkstoffing. ETH

Born October 25th, 1978

Citizen of Hergiswil (Luzern)

Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, co-examiner
Prof. Dr. Edoardo Mazza, co-examiner

Zurich, 2009

Summary

Goal of the thesis was to measure and characterize multi-dimensional mechanical stresses and changes of the microstructure in materials at small length-scales by means of Raman microscopy. The work is motivated by the constant progress and development in the fields of microelectronics and the resulting ongoing miniaturization of its components. Miniaturization can cause new kinds of stress related problems in materials which may have a negative influence on the reliability and durability of devices. Stresses and changes of the microstructure can also affect optical and electronic properties of semiconductors such as zinc oxide (ZnO). To fully understand the behavior and properties of materials on the nano- and micro-scopic scale, it is essential to measure stresses with the highest possible lateral resolution. At present, several techniques are available for analyzing stresses and changes of the microstructure with a high spatial resolution such as Raman microscopy, X-ray microdiffraction or convergent beam electron diffraction. All methods have their advantages and drawbacks. Raman microscopy was the method of choice as it features a spatial resolution in the submicrometer range, a high data acquisition rate as well as high strain sensitivity.

Experiments in one-, two- and three-dimensions were performed focusing each time on different aspects of mechanical stresses and changes of the microstructure. The findings of the work are published in five full length articles and can be divided into two main parts. The first part mainly covers the methodology of Raman microscopy itself. The second part concentrates on the measurements of stresses and properties of different materials.

Raman Microscopy

In a full length article about compression tests performed on 8 μm diameter silicon pillars combined with a micro-Raman set-up, we have shown that Raman microscopy is an accurate method for measuring mechanical stress. The uniaxial stress in the micro-pillars was applied with a micro-indenter while Raman measurements were performed *in situ*. The deviation between the stresses calculated from the Raman peak shifts and a load cell was less than 3% throughout the whole test until the rupture of the pillars.

In the third chapter of the thesis, a method for the mapping of 2-dimensional stresses in metal thin films was developed by means of Raman microscopy using a silicon thin film as a strain gage material. The sample consisted of layers of 280 nm poly-silicon, 30 nm silicon nitride and 850 nm aluminum. At 200°C the measured thermal stresses in the silicon film were on the order of +250 MPa to +450 MPa which directly corresponded to compressive stresses of -90 MPa to -160 MPa in the aluminum film.

This work presents in the chapters 5 and 6 illustrate a novel approach in measuring and visualizing three dimensional stresses in transparent, Raman active materials using confocal Raman microscopy. Two cases studies on a ZnO single crystal and a sapphire single crystal were performed with a spatial resolution in the sub micrometer range. Although, the method was more of a qualitative nature than a quantitative one it is a very useful tool for visualizing 3-D stress fields. Quantifying stresses requires the presumption of certain defined stress states.

Besides measuring stresses, the laser of the Raman microscope was used to induce grain growth in amorphous silicon thin films. The focused laser with a spot size of 300 nm was used to successfully produce well-defined, crystalline structures with a diameter in the range of one micrometer. This could be a useful tool to fabricate freestanding structures or electrical conductors.

Materials Aspects

Raman and TEM analysis showed that the main deformation mechanism of the silicon micro pillars is brittle fracture. No phase transformations and nucleation were observed. Also the movement of dislocations seems to play a minor role. The average compressive failure strength of the micro-pillars was -5.1 GPa. The authors have indications that Raman microscopy allowed observing cracks propagating through the pillars.

A lamella was extracted from the center of a micro indent in a silicon wafer by means of focused ion beam (FIB). 2-D Raman maps showed that the width of the Raman peaks correlates to the defect density of the lamella, which was analyzed by TEM. Further, the study demonstrated nicely how implanted Ga^+ -ions, originating from the lamella extraction process, shift the Raman signal to lower wavenumbers. This averted the measurement of residual stresses in the lamella and leads to the question how much the sample preparation changes the properties of the sample itself.

The residual stress fields in the vicinity of micro indents in a sapphire single crystal and in a ZnO single crystal were analyzed and visualized in 3-D with a confocal Raman microscope. Two studies, presented as full length articles, showed that the residual stress field is mainly influenced by the deformation mechanism of the material and not by the indenter geometry. While the indents in both materials exhibited a fourfold symmetry, the residual stress field in sapphire and in ZnO possessed a threefold and a twofold symmetry, respectively. In the case of ZnO the biaxial stress field at the surface of the crystal was calculated. The stress field is highly anisotropic as the distortion caused by the dislocations is much stronger along the x -axis than along the c -axis. In both materials an evolution of the microstructure was observed. Sapphire exhibited a phase transformation directly below the indent while in ZnO the volume of the area with a high dislocation density ($226 \mu\text{m}^3$) could be calculated from the 3-D maps.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es mittels Raman Mikroskopie mechanische Spannungen und Veränderungen der Mikrostruktur in Materialien ein-, zwei- und dreidimensional zu messen. Die Motivation der Arbeit liegt hauptsächlich in den andauernden Fortschritten und Entwicklungen auf dem Gebiet der Mikroelektronik. Durch die ständige Verkleinerung der einzelnen Komponenten und Bauteile können in den verwendeten Materialien neue spannungsbedingte Probleme auftauchen, welche die Zuverlässigkeit und die Dauerhaftigkeit negativ beeinflussen können. Mechanische Spannungen und Veränderungen der Mikrostruktur beeinflussen unter Umständen auch die optischen und elektrischen Eigenschaften von Halbleitern wie zum Beispiel Zinkoxid (ZnO). Um das Verhalten und die Eigenschaften von Materialien im Nano- und Mikrometerbereich vollständig zu verstehen, ist es wichtig, dass man die mechanischen Spannungen als auch Veränderungen der Mikrostruktur mit einer grösstmöglichen örtlichen Auflösung messen kann. Mehrere verschiedene Methoden wie zum Beispiel Röntgen-Mikrobeugung, konvergente Elektronenstrahlbeugung und Raman Mikroskopie ermöglichen es heutzutage Spannungen mit einer hohen örtlichen Auflösung zu messen. Alle Methoden haben ihre Vor- und Nachteile und eignen sich für eine bestimmte Art von Messungen. Raman Mikroskopie wurde für diese Arbeit gewählt, weil die Methode eine hohe örtliche Auflösung hat, schnell Daten akquiriert und sehr dehnungssensitiv ist.

Im Rahmen der Arbeit wurden ein-, zwei-, und dreidimensionale Untersuchungen durchgeführt, welche sich jeweils auf bestimmte Aspekte der Thematik von mechanischen Spannungen und Veränderung der Mikrostruktur konzentrierten. Die Ergebnisse der Arbeit wurden in fünf Artikeln veröffentlicht und können grundsätzlich in zwei Teile unterteilt werden. Ein erster Teil der Resultate bezieht sich vor allem auf die Methode der Raman Mikroskopie, während der zweite Teil auf materialspezifische Erkenntnisse fokussiert.

Raman Mikroskopie

Im ersten Kapitel, welches das Verhalten von 8 μm breiten Siliziumsäulen unter einachsigen Druckspannungen untersucht, konnte bewiesen werden, dass Raman Mikroskopie eine genaue Methode ist um Spannungen zu messen. Die gemessenen Spannungen mittels Raman Mikroskopie und mittels einer Kraftmesszelle wichen während der ganzen Messung bis zum Bruch der Säulen nie mehr als 3% voneinander ab.

In einem weiteren Kapitel wurde eine Methode entwickelt um mechanische Spannungen zweidimensional in dünnen Metallfilmen zu messen. Dabei wurde eine polykristalline Siliziumdünnschicht als Dehnmessstreifen benutzt. Der Mehrschichtenverbund bestand aus 280 nm poly-Silizium, 30 nm Siliziumnitrid und 850 nm Aluminium. Bei einer Temperatur von 200°C wurden in der Siliziumschicht Zugspannungen von +250 MPa bis +450 MPa gemessen was Druckspannungen von -90 MPa bis -160 MPa in der Aluminiumschicht entspricht.

Die Doktorarbeit präsentiert einen neuartigen Ansatz um mechanische Spannungen in transparenten, Raman aktiven Materialien zu messen und darzustellen. In zwei Fallbeispielen, durchgeführt in Saphir und Zinkoxid, konnten die Eigenspannungen rund um einen Indent dreidimensional gemessen werden. Die räumliche Auflösung war dabei besser als ein μm^3 . Die Messungen haben allerdings eher einen qualitativen als einen quantitativen Charakter. Um quantitative Aussagen möglich zu machen, müssen bestimmte Annahmen bezüglich des herrschenden Spannungszustands gemacht werden.

Neben dem Messen von Spannungen war es auch möglich, den Laser des Raman Mikroskops zu verwenden, um Kornwachstum in einem amorphen Siliziumdünnfilm zu generieren. Da der fokussierte Laser einen Durchmesser von minimal 300 nm hatte, konnten kristalline Strukturen in der Größenordnung von ungefähr einem Mikrometer erzeugt werden. Diese Methode könnte Anwendung beim Produzieren von freistehenden, kristallinen Strukturen und elektrischen Leiterbahnen finden.

Materialspezifische Aspekte

Analysen durchgeführt mit Raman Mikroskopie und TEM zeigten, dass der Bruchmechanismus von Siliziummikrosäulen hauptsächlich spröde ist. Es wurde keine Phasentransformationen beobachtet. Nukleierung von Versetzungen als auch die Bewegung von Versetzungen scheinen eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Raman Mikroskopie ermöglichte es, Risse zu detektieren, welche durch die Siliziummikrosäulen liefen.

Eine Lamelle wurde mittels Focused Ion Beam (FIB) aus dem Zentrum eines Mikroindents, platziert in einem Siliziumwafer, extrahiert. Zweidimensionale Raman Messungen, durchgeführt auf der Lamelle, zeigten dabei, dass die Breite des Silizium Ramansignals sehr gut mit der Defektdichte rund um den Indent korreliert. Weiter wurde ersichtlich, dass die Ga^+ -Ionen, welche zum Extrahieren der Lamelle verwendet werden, in die Oberfläche implantiert werden. Die implantierten Ionen führen zu einer Veränderung des Ramansignals. Dies verunmöglichte die Messung von Eigenspannungen in der Lamelle.

Die Eigenspannungen, welche sich rund um Mikroindents bilden, konnten in Saphir als auch in ZnO dreidimensional gemessen werden. Beide Studien wurden als Artikel veröffentlicht und zeigten, dass die räumliche Anordnung von Eigenspannungen hauptsächlich von den Mechanismen der plastischen Deformationen des jeweiligen Materials abhängig ist und nicht von der Geometrie der verwendeten Indenterspitze. Im Falle von ZnO konnte das biaxiale Spannungsfeld an der Kristalloberfläche berechnet werden. Die Resultate weisen darauf hin, dass die Eigenspannungen stark anisotrop sind, da die Verzerrungen durch die Versetzungen entlang der x-Achse viel stärker sind als entlang der c-Achse. In beiden Materialien konnten Veränderungen der Mikrostruktur gemessen werden. Direkt unter dem Eindruck wurde in Saphir eine Phasentransformation beobachtet. In ZnO war es möglich, das Volumen des Gebietes mit einer hohen Defektdichte ($226 \mu\text{m}^3$) zu berechnen.