

**Kwantitatieve meetmethodologie voor
het bepalen van inwendige spanningen
in dunne filmen en deklagen**

Wetenschappelijk ondersteuningsprogramma
voor de normalisatie

deel III

Eindverslag

Federale Diensten voor
WETENSCHAPPELIJKE, TECHNISCHE
EN CULTURELE AANGELEGENHEDEN

DWTC eindverslag

0. Administratieve gegevens

Onderzoeksovereenkomst nr. NO/07/005

Kwalitatieve meetmethodologie voor het bepalen van inwendige spanningen in dunne filmen en deklagen

Leden van het consortium

Coördinator	LUC – Instituut voor Materiaal Onderzoek
Partner	KUL – departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde
Buitengewone leden	WTCM oppervlakte veredeling, Pool 10 IMEC Balzers NV – Balinit Center Benelux

1. Inleiding

Definitie van restspanningen

Restspanningen zijn spanningen die in een materiaal aanwezig zijn zonder dat op het materiaal een externe belasting wordt aangelegd.

Belang

In meer en meer industrietakken ervaart men het belang van de kennis van de spanningen die aanwezig zijn in contact oppervlakken. Hierbij kan verwezen worden naar dunne lagen met functionele eigenschappen zoals corrosiebescherming of bescherming tegen slijtage. Een hele reeks functionele eigenschappen zoals maatnauwkeurigheid, sterkte, slijtvastheid, vermoeiings- en corrosieweerstand worden in sterke mate beïnvloed door aanwezige restspanningen. Daarnaast zijn het optreden van spanningscorrosie of het onvoorziene buigen van platen na een snijoperatie andere veel voorkomende problemen.

Het belang van spanningen wordt overigens erkend in tweejaarlijkse conferenties rond restspanningen (European Conference on Residual Stresses en International Conference on Residual Stresses), alsook het regelmatig verschijnen van boeken die de stand der techniek belichten [1], [2].

Daar waar men deze problemen vroeger soms overzag, dringt de vraag naar een steeds hogere kwaliteit, engere toleranties en het opkomen van near net shape producten een beheersing van deze spanningen op. Het spreekt voor zich dat dit inhoudt dat men daartoe een meetmethode nodig heeft om deze te kunnen bepalen.

Er zijn verschillende technieken gekend voor het meten van spanningen. Enerzijds heeft men de mechanische methode waarbij men een deel materiaal wegneemt en de vervorming, die als gevolg van de relaxatie van het resterende materiaal optreedt, meet. Deze methode is een indirecte methode, aangezien enkel de vervorming veroorzaakt door spanningsrelaxatie gemeten wordt, en niet de spanning zelf. Er bestaan verschillende varianten van deze methode. Een eerste variatie bestaat erin dat men van – bijvoorbeeld – een plaat een laagje verwijdert en dan de resulterende kromming meet. Uit de kromming wordt met behulp van de elasticiteitsleer de spanning berekend [3]. Bij een tweede variatie plaatst men rekstrookjes op het materiaal en boort men vervolgens een gat in het materiaal. De meetwaarden die de rekstrookjes opleveren worden dan weer met formules uit de elasticiteitsleer verwerkt. [4].

Anderzijds heeft men de röntgenografische methode die steunt op diffractie van een röntgenstraal door het atoomrooster, zodat vervormingen op atomair niveau gemeten worden. Deze techniek heeft als voordelen dat ze niet-destructief is en meer betrouwbaar is.

Hoewel deze röntgenografische techniek al lang wordt toegepast (jaren '30, zie bijvoorbeeld [5]) is ze tot op heden nog niet genormeerd. Dit gebrek wordt ook internationaal meer en meer als beperkend ervaren, wat geïllustreerd wordt door verscheidene internationale prenormalisatie initiatieven. Hierbij wordt vooral gedacht aan een actieve Franse groep op dit gebied, waar beide partners deel van uitmaken en een Duits initiatief.

De doelstellingen van dit project zijn : 1) het normalisatieproces in het domein van de restspanningsmetingen te versnellen en 2) een methode voor te stellen die algemeen kan gebruikt worden voor restspanningsmetingen in oppervlaktelagen. Hiertoe werden verschillende technieken met elkaar vergeleken. Er werden gevalstudies uit verschillende sectoren bestudeerd met name spanningen in dunne slijtvaste lagen enerzijds en spanningen in gepassiveerde metallisaties uit de micro-elektronische industrie anderzijds.

Internationale contacten

In het verlengde van dit project namen de onderzoekspartners deel aan de vergaderingen van de GFAC (Groupement Français d'Analyse des Contraintes) voor het opstellen van een norm voor de meting van spanningen in (bulk)materiaal met behulp van X-stralen diffractie. Deze groep heeft begin januari '98 een voorstel tot prenorm bij het Frans normalisatie instituut AFNOR ingediend. Daarnaast is men begonnen met round robin experiment waarbij de mogelijkheden van de $d\text{-sin}^2\psi$ methode worden getest (paragraaf 3.4).

2. Methodologie

Omdat alle meettechnieken een rek meten en geen spanning moet men de elastische eigenschappen van het onderzochte materiaal kennen voor de omrekening van de gemeten rek naar de spanning. Een probleem is dat elastische eigenschappen van de onderzochte materialen niet altijd in de literatuur terug te vinden te zijn. Daarenboven betreffen de getabuleerde waarden meestal bulkmateriaal, die sterk kunnen verschillen van deze in dunne

deklagen. Daarom werd geopteerd om verscheidene technieken te evalueren waarmee elastische eigenschappen van dunne lagen kunnen worden gemeten. (Taak 1)

Er is voor gekozen om wat betreft X-stralen diffractie verschillende bestaande technieken met elkaar te vergelijken (Taak 2). Hiervoor kwamen de volgende meetmethodes in aanmerking : de veel gebruikte $d\text{-sin}^2\psi$ methode [1], een methode die ontwikkeld werd aan de KULeuven voor de meting van dunne deklagen [6] (de zogenaamde Low Incidence Beam Angle Diffraction methode) en de Fixed Crystal Orientation methode van het LUC [7]. De in de micro-elektronische wereld vaak gebruikte methode van Flinn [8] is een bijzonder geval van de FCO methode. Op deze methodes wordt in paragraaf 3.2 verder ingegaan.

Daarnaast was het ook de bedoeling om deze resultaten te vergelijken met een mechanische methode : de doorbuigproef (Taak 2). De methode waarbij men een gat boort werd hier niet overwogen omdat deze niet thuishoort in de wereld van de dunne deklagen, maar zich eerder toespitst op machinebouw en dergelijke.

De evaluatie van de methodes om de elastische constanten te bepalen en de methodes om de rek te meten zal dan toelaten om een methodologie voor het bepalen van de spanningen te bekomen. (Taak 3)

Om deze proeven uit te voeren zijn ons verscheidene monsters ter beschikking gesteld door WTCM Diepenbeek (harde, slijtvaste lagen : TiN), IMEC (verschillende varianten op gepasiveerde aluminiumlagen) en MTM (Co/Cu multilagen). De keuze van de verscheidene monsters gebeurde op basis van volgende criteria : de deklagen hebben een aantoonbare economische finaliteit, de dikte in functionele toepassingen bedraagt maximaal 10 μm , de spanningsniveaus zijn fundamenteel verschillend en gaan van ~ 50 MPa tot ~ 10 GPa (zowel trek- als drukspanningen), en de deklagen zijn afkomstig uit verschillende sectoren. De onderzochte deklaagsystemen zijn voorgesteld in tabel 1.

Deklaagtype		Laagdikte	Spanningsniveau
Monolaag	Al	0.8 μm	0.05-0.5 GPa
	TiN	0.9-5.5 μm	1-10 GPa
Multilaag	Al/SiO ₂	2 μm	0.1-0.5 GPa
	Co/Cu	3 μm (totale laagdikte)	0.1-0.5 GPa

Tabel 1 : Geselecteerde gevalstudies.

3. Resultaten

3.1 Bepaling van de elastische constanten (Taak 1)

X-stralen diffractie is een techniek waarbij men op een nauwkeurige wijze de afstand tussen atoomvlakken kan meten. Dit houdt in dat men spanningen slechts indirect kan meten; men meet namelijk wijzigingen in de afstand tussen atoomvlakken. Deze metingen vormen de basis voor de bepaling van de rek. De rek wordt dan met behulp van de mechanische constanten van het materiaal omgerekend naar de spanning. Dit vereist vanzelfsprekend de

kennis van de mechanische eigenschappen (de elastische constanten) van het materiaal. De klassieke methode om deze te bepalen is het uitvoeren van een trekproef of een drie (of vier) puntsbuig experiment.[9]

De elastische constanten zijn niet altijd gekend, zo is het bijvoorbeeld in het geval van titaannitride onmogelijk om een bulk monster te maken, zodat de klassieke trekproef niet kan gebruikt worden om de nodige metingen te doen. Daarenboven is de fysische realiteit van deklagen door de aanwezigheid van poriën en andere specifieke defecten niet noodzakelijk die van een bulkmateriaal, zodat de bulkgegevens niet altijd de realiteit van een dunne film weergeven.

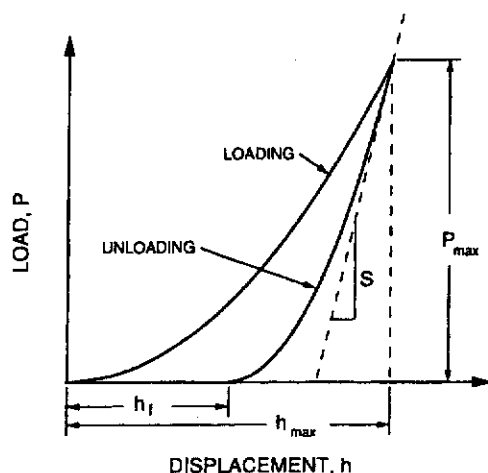
Een tweede probleem dat hierbij opduikt is een gevolg van het onderliggende fysische principe van X-stralendiffractie : er is enkel een meetsignaal als de atoomvlakken en de meetbundel voldoen aan een welbepaalde relatie, de zogenaamde wet van Bragg. Dit houdt in de praktijk in dat slechts een welbepaalde subset van de kristallen van het polykristallijn materiaal gemeten wordt. Als men nu een materiaal op microscopische schaal (als één-kristal) bestudeert, dan blijken de mechanische eigenschappen richtingsafhankelijk te zijn. Op macroscopische schaal merkt men daar voor een homogeen polykristallijn materiaal weinig van omdat de richtingsafhankelijke eigenschappen worden uitgemiddeld over een groot aantal willekeurig georiënteerde korrels. Dit is niet het geval voor een diffractiemeting, zodat men in principe één-kristal data zou moeten gebruiken. Mechanische proeven om de elastische constanten te bepalen zijn in principe mogelijk indien men beschikt over een één-kristal van het materiaal. Dit laatste is echter niet altijd het geval, zodat vaak de elastische constanten van een homogeen polykristallijn materiaal (of bulk elasticiteitsconstanten) gebruikt worden, wat aanleiding geeft tot een systematische fout.

De twee technieken die besproken worden voor de bepaling van de elasticiteitsconstanten van dunne films zijn : 1) nanoindentatie en 2) foto-akoestische meettechnieken. De eerste methode wordt gebruikt voor het bepalen van de 'bulk' elasticiteitsconstanten van de titaannitride deklagen die bestudeerd worden in het kader van dit project. De mogelijkheden van de tweede techniek worden besproken maar niet gevalideerd in het kader van dit project.

Nanoindentatie

Nanoindentatie is een techniek die kan gebruikt worden voor de bepaling van de elasticiteitsmodulus van materialen.

Hierbij gaat men als volgt te werk : een indenter wordt met een constante snelheid in een oppervlak ingedrukt tot een bepaalde maximale belasting bereikt wordt. Daarna wordt op een gecontroleerde manier de belasting weggenomen. Gedurende het proces van belasten en ontlasten wordt de aangelegde belasting en de indrukking continu geregistreerd. Een typische kracht-verplaatsingscurve is weergegeven in figuur 1.



Figuur 1 : Schematische kracht-verplaatsingscurve van een nanoindentatietest. [10]

Deze data worden dan gebruikt om de hardheid en de elasticiteitsmodulus te bepalen. De hardheid wordt berekend uit de belastingscyclus, de elasticiteitsmodulus uit de helling van de ontlastingscyclus. [11]

In de groep van professor Celis (MTM) wordt momenteel onderzoek gedaan naar de toepasbaarheid van nanoindentatie als techniek voor het bepalen van de elastische constanten van harde deklagen. Het blijkt dat er nog een heel aantal beperkingen zijn, zoals de calibratie van de indenter, de nood om voor elk specifiek monster een standaardtest uit te voeren en de grote spreiding op de bekomen resultaten. Bovendien is de waarde die men kan bekomen een gemiddelde waarde voor de elasticiteitsmodulus. Deze beperking kan wel omzeild worden door ofwel één-kristallen, ofwel zeer sterk getextureerd materiaal te meten; het is echter veelal moeilijk om gepast materiaal te vinden. Aangezien voor de bepaling van restspanningen anisotropie een belangrijke rol speelt, is het met de huidige stand van zaken nog niet mogelijk om aan deze behoefte te voldoen.

MTM heeft op de titaannitride monsters nanoindentatie proeven uitgevoerd. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in tabel 2. Omdat het hier bulkeigenschappen betreft, werd er voor gekozen om voor de berekeningen van de spanningen niet deze waarden te gebruiken, maar één-kristal gegevens uit de literatuur.

Dikte deklaag (μm)	Textuurcomponent ¹	Hardheid [GPa]	E-modulus [GPa]
Standaard depositie			
1.6	(111) vezel	39 ± 6	540 ± 130
3.8	(111) vezel	38 ± 4	510 ± 60
4.8	(111) vezel	36 ± 5	510 ± 80
4.9	(111) vezel	35 ± 5	510 ± 90
Koude depositie			
0.9	(111) + (211) vezel	31 ± 1	400 ± 30
5.5	(111) + (200) vezel	38 ± 4	510 ± 60

¹ Voor meer uitleg rond textuur, zie paragraaf 3.2.

*Tabel 2 : Overzicht meetresultaten nanoindentatie op de titaannitride lagen
Foto-akoestische metingen*

Eén van de mogelijkheden om de mechanische eigenschappen van een deklaag te meten is het gebruik van een foto-akoestische meettechniek. Bij deze methode wordt een klein oppervlak van de deklaag belicht met gemoduleerd monochromatisch licht. Een foto akoestisch signaal wordt veroorzaakt doordat een deel van de gemoduleerde optische energie omgezet wordt in warmte in het monster. De periodieke absorptie van licht veroorzaakt naast een snel afvallende thermische golf ook een akoestisch signaal en dit door het lokaal uitzetten en inkrimpen van het monster door de periodieke opwarming.

Onder bepaalde voorwaarden wordt een breedband oppervlakte golf gegenereerd, die ook surface acoustic wave (SAW) wordt genoemd. De oppervlakte golf kan gedetecteerd worden door middel van een piëzoelectrische transducer [11]. Uit een meting van de fase snelheid van de SAW als functie van de frequentie van twee golfpulsen die een verschillende afstand hebben afgelegd tussen bron en detector kan ondermeer de modulus van Young worden bepaald (ook dichtheid en laagdikte). Deze techniek is geschikt voor het bepalen van de bulk elasticiteits constanten van dunne films. Dit komt doordat de SAW een beperkte indringdiepte heeft in het materiaal (van de orde van de golflengte van de laserpuls, exponentieel dalend).

De periodieke thermische uitzetting van het oppervlak van het monster, veroorzaakt door het gemoduleerd invallende laser licht, kan eveneens gedetecteerd worden door de richtingsverandering van de reflectie van een optische meetbundel van een laag vermogen laser [12].

Deze meettechniek kan in principe één-kristal data genereren indien de metingen uitgevoerd worden op één-kristallen – of bij gebrek hieraan op zeer sterk getextuureerd materiaal.

In het kader van dit project heeft men in het Laboratorium voor Akoestiek en Warmtegeleiding, Departement Natuurkunde van Katholieke Universiteit Leuven (professor Thoen) getracht om de mechanische eigenschappen van titaannitride te meten door middel van het detecteren van de richtingsverandering van de reflectie van een optische meetbundel (laag vermogen laser). Titaannitride bleek echter te stijf om gemeten te worden met de experimentele opstelling waarover men beschikte.

Omdat het gebruik van één-kristal data beter overeenkomt met de fysische realiteit werd er in dit project voor gekozen om één-kristal mechanische eigenschappen te gebruiken.

De elasticiteitsconstanten gebruikt in de berekening van de restspanning in de aluminium deklagen zijn $S_{11} = 16.0 \text{ TPa}^{-1}$, $S_{44} = 35.3 \text{ TPa}^{-1}$, $S_{12} = -5.8 \text{ TPa}^{-1}$ [13]. In het geval van TiN werd met de volgende waarden gewerkt : $S_{11} = 2.17 \text{ TPa}^{-1}$, $S_{44} = 5.95 \text{ TPa}^{-1}$, $S_{12} = -0.38 \text{ TPa}^{-1}$ [14].

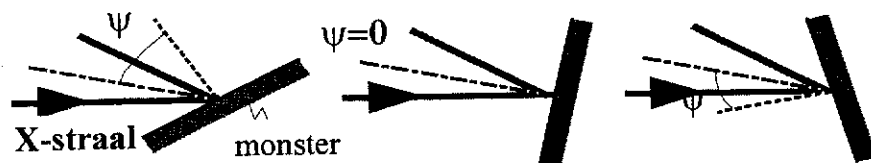
3.2. Spanningsmeettechnieken (Taak 2)

Alvorens de bekomen meetresultaten te vergelijken, is het aangewezen om een korte beschrijving te geven van de verschillende meettechnieken.

Methodes gebaseerd op X-stralendiffractie

- $d\text{-sin}^2\psi$ methode

Bij deze methode wordt de roostervlakkenafstand d_{hkl} opgemeten van één welbepaald roostervlak voor verschillende oriëntaties van het monster. De oriëntatie wordt gekarakteriseerd door de ψ -hoek, zijnde de hoek tussen de normale op het monsteroppervlak en de normale op de diffracterende vlakken. Het principe van deze methode is voorgesteld in figuur 2 voor drie verschillende ψ -hoeken.



Figuur 2 : Principe van de $d\text{-sin}^2\psi$ methode

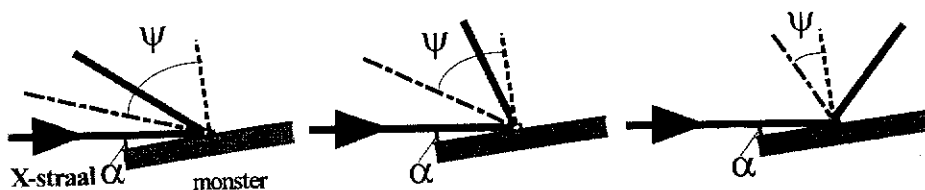
De macroscopische restspanning wordt dan bepaald uit de helling van de $d\text{-sin}^2\psi$ curve. Deze methode is de meest gebruikte methode bij de studie van bulk materialen. [1]

Aangezien men bij deze methode steeds met een relatief grote invalshoek werkt, blijft het afgelegde pad van de röntgenstraal binnen de deklaag beperkt, als de laag dun is (minder dan $1\ \mu\text{m}$, maar dit is wel sterk materiaal en golflengte afhankelijk) dan is de intensiteit van de gediffracteerde straling meestal laag. Bij zeer dunne deklagen en bij aanwezigheid van een sterke preferentiële groei in de deklaag kan dit aanleiding geven tot een te zwak signaal.

- LIBAD methode (*Low Incident Beam Angle Diffraction*)

Deze methode werd op MTM ontwikkeld [6] voor het meten van spanningen in dunne deklagen. De diffractiemetingen worden in dit geval uitgevoerd onder een vaste, lage invalshoek, waardoor het afgelegde pad van de röntgenbundel binnen de dunne film merkkelijk hoger ligt dan bij de $d\text{-sin}^2\psi$ methode. De intensiteit van de gediffracteerde straal is daarom beduidend hoger dan bij de klassieke methode.

Bij deze methode worden de roostervlakkenafstanden van verschillende roostervlakken opgemeten en daarna omgerekend naar de roosterparameter (deze bijkomende stap hoeft niet voor de voorgaande methode, omdat altijd hetzelfde vlak gemeten wordt). Het principe van deze methode is voorgesteld in figuur 3.



Figuur 3 : Principe van de LIBAD methode

- FCO-methode (*Fixed Crystal Orientation*)

Aangezien er in de deklagen meestal een sterke textuur aanwezig is en aangezien deze textuur de meting bemoeilijkt, werd een derde methode gebruikt die rekening houdt met de textuur.[7] Op basis van een textuurmeting wordt bepaald onder welke invalshoek elk roostervlak maximaal zichtbaar is. Er wordt dus met een aangepaste invalshoek per roostervlak gewerkt. Op die manier wordt enkel gekeken naar de kristallen met de meest voorkomende oriëntatie en niet naar de kristallen met een afwijkende oriëntatie. Op deze manier is men dus zeker dat het gediffracteerde signaal steeds voldoende sterk is.

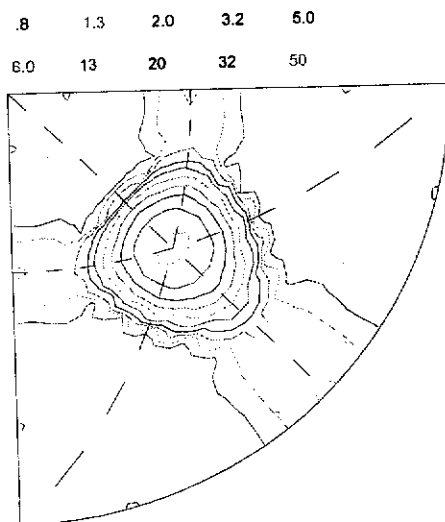
In de micro-electronica wordt een variante van de FCO-methode gebruikt, met name de methode van Flinn [8], waarbij slechts 1 roostervlak beschouwd wordt en men bestraalt dit vlak enkel onder de ideale oriëntaties.

Aangezien het voor de FCO methode van belang is om de kristaloriëntaties vooraf te kennen, werden er eveneens textuurmetingen gedaan op de deklagen.

De kristallografische textuur duidt op de voorkeursoriëntatie van de korrels in een polykristallijn materiaal.

Bij een klassieke textuurmeting worden voor kubische materialen zoals aluminium of titaannitride 4 poolfiguren opgemeten. In een poolfiguur zijn intensiteiten van een welbepaalde vlakkenfamilie in verschillende kristaloriëntaties uitgezet ten opzichte van een textuurloos testmonster. Daaruit kan dan de oriëntatie distributie functie (ODF) mathematisch afgeleid worden en bekomt men een volledig beeld van de textuur.[15]

De deklagen waarvan sprake in dit project hebben allen een vezeltextuur. De gebruikelijke manier om een vezeltextuur voor te stellen is met behulp van inverse poolfiguren. Een voorbeeld van een inverse poolfiguur vindt men in figuur 4.

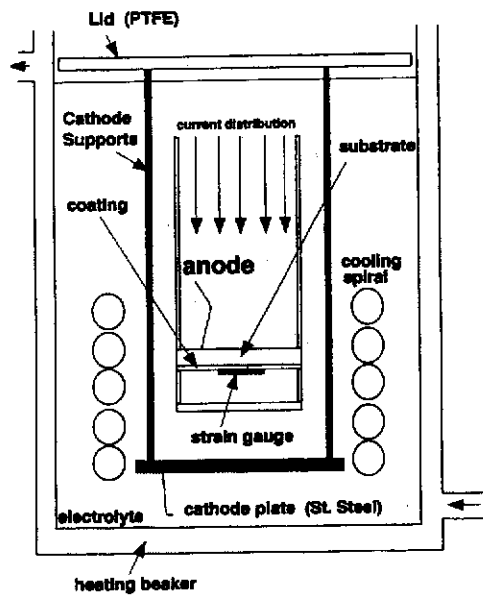


Figuur 4 : Inverse poolfiguur van de Al-film. De Al-film heeft een (111) vezeltextuur.

Doorbuigingsmethode

Voor de doorbuigingsmethode werd gebruik gemaakt van een opstelling waarbij het substraat op elektrochemische wijze geleidelijk weggeëetst wordt. [17] De deklaag, waarop een rekstrookje is aangebracht, buigt door relaxatie van inwendige spanningen. Het rekstrookje vervormt mee en laat dusdanig toe de rek op te meten. Het resultaat is een grafiek van de vervorming als functie van de residuele substraaddikte. Hieruit kan met behulp van de Stoney vergelijking de inwendige spanning in de deklaag berekend worden.[18]

De gebruikte opstelling is voorgesteld in figuur 5. De deklaag met hierop bevestigd het rekstrookje bevinden zich in een ruimte waarin geen etsvloeistof aanwezig is. De electrolyt etst het substraat weg. De proeven vinden plaats bij 50°C.



Figuur 5 : Cel gebruikt voor spanningsmetingen met de doorbuigingsmethode. [17]

3.3. Experimentele opstelling diffractiemetingen

De spanningsmetingen met X-stralen diffractie werden uitgevoerd op een röntgengoniometer. Er waren kleine verschillen in meetcondities tussen IMO en MTM. Deze verschillen zijn aangegeven in onderstaande tabel.

	Methode	MTM	IMO
Al metalisaties	d-sin ² ψ	Cu Kα straling (422)	Cu Kα straling (422)
	LIBAD	Cu Kα straling, α=1°	
	FCO	Cu Kα straling	Cu Kα straling
TiN lagen	d-sin ² ψ	Cu Kα straling (422)	Co Kα straling (420)
	LIBAD	Cu Kα straling, α=5°	Co Kα straling α=3.5°
	FCO	Cu Kα straling	Co Kα straling

Tabel 3 : Meetcondities IMO en MTM

Het grootste verschil tussen MTM en IMO is de gebruikte straling. Het gebruik van verschillende stralingen leidt tot een verschil in indringdiepte van de röntgenstraling, zodat de informatiediepte verschilt. Wanneer er een spanningsgradiënt aanwezig is in de dikterichting kan het gebruik van verschillende stralingen leiden tot een verschillende spanningswaarde. Voor de aluminium-film en lijntjes zijn er geen problemen, aangezien de dikte ervan zo gering is dat met beide stralingen bij alle methodes informatie bekomen wordt uit de volledige laag. Bij de titaannitride-deklagen zou dit een probleem kunnen zijn. In dit geval werd nagegaan of er een spanningsgradiënt aanwezig is in de dikterichting (zie paragraaf 4.3), maar dit was niet het geval, zodat het gebruik van verschillende stralingen a priori geen verschillen in spanningen te verwachten zijn.

3.4. Experimenten in internationaal verband

In het kader van de contacten met de GFAC (Groupement Français d'Analyse des Contraintes) is men begonnen met een round robin experiment waarbij de mogelijkheden van de $d\text{-sin}^2\psi$ methode wordt getest voor 6 materialen (zie onderstaande tabel) tussen de deelnemende laboratoria (waaronder de onderzoekspartners). Tegelijk wordt er aan een definitieve norm gewerkt, maar hiervoor wacht men ook op de reacties op de prenorm en de resultaten van het round robin experiment. De onderzochte systemen zijn voorgesteld in tabel 4.

Golflengte	Meetbereik – Materiaal	
	$2\theta=155^\circ$	$2\theta=145^\circ$
Chroom	Al <222>, α -Fe <211>	Al <311>
Kobalt	γ -Fe <400>	Al <331>, Ti <211>
Koper	Ni <420>	Cu <420>
Mangaan	Co <311>	γ -Fe <400>

Tabel 4 : Round Robin experiment GFAC.

4. Vergelijking van de bekomen meetresultaten

4.1. TiN deklagen

Algemeen

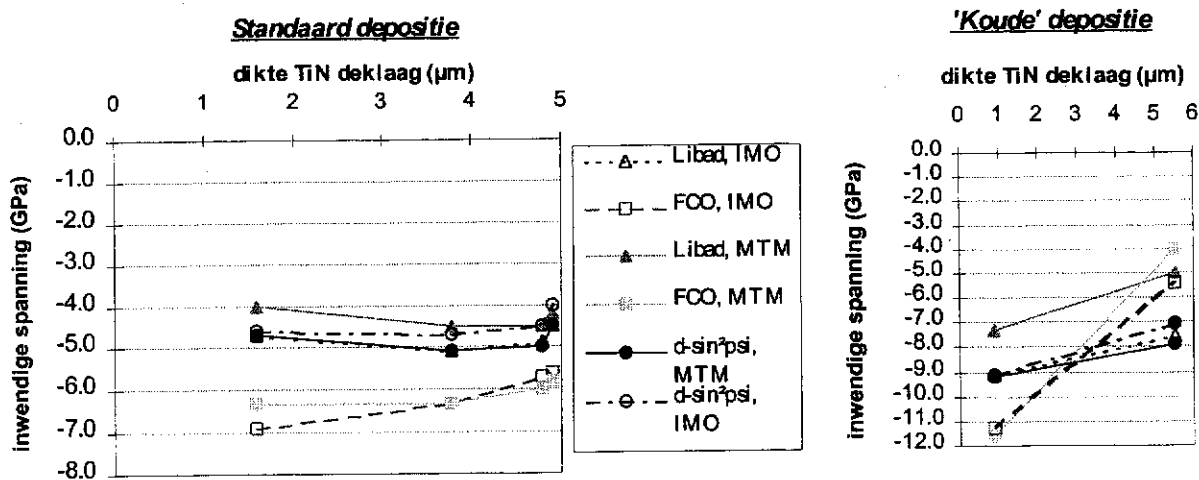
De TiN deklagen werden geleverd door WTCM-Diepenbeek. De dikte varieert tussen 0.9 μm en 5.5 μm . Verder is er onderscheid tussen 2 types deklagen, met name deze afgezet onder standaard voorwaarden en deze afgezet met een lage temperatuursproces. Zoals blijkt uit tabel 5 zijn de depositiecondities een belangrijke factor voor de resulterende textuurcomponenten.

Dikte deklaag (μm)	Textuurcomponent	Textuursterkte ²
Standaard depositie		
1.6	(111) vezel	5.9
3.8	(111) vezel	19.2
4.8	(111) vezel	20.5
4.9	(111) vezel	16.7
Koude depositie		
0.9	(111) + (211) vezel	1.4 (111) / 2.6 (211)
5.5	(111) + (200) vezel	4.4 (111) / 3.8 (200)

Tabel 5 : Onderzochte TiN deklagen.

Vergelijking resultaten IMO-MTM

De drie methodes werden zowel op IMO als op MTM toegepast op de monsters die beschreven zijn in tabel 5. Voor de meetcondities wordt verwezen naar tabel 3. De resultaten bekomen op IMO en MTM zijn voorgesteld in figuur 6.



Figuur 6 : Vergelijking van de resultaten van de spanningsmetingen in TiN deklagen

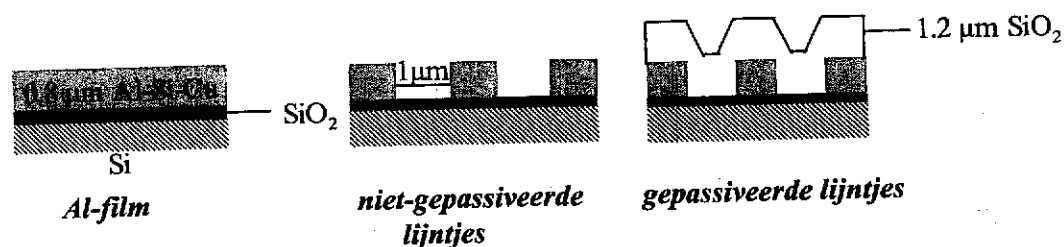
Om de vergelijking van de resultaten te vergemakkelijken zijn de meetpunten onderling verbonden. Deze verbindingslijnen hebben echter geen enkele fysische betekenis. Ze geven wel een duidelijke trend aan. De resultaten bekomen met de verschillende methodes vertonen een verschuiving langs de spanningsas. Hierop wordt verder nog ingegaan. (zie paragraaf 4.3)

² Als definitie voor de textuursterkte wordt hier de maximale waarde van de ODF gebruikt.

4.2. Aluminium-metallisaties

Algemeen

De onderzochte aluminium-metallisaties zijn voorgesteld in figuur 7. Het gaat hier om 3 types monsters geleverd door IMEC. Het eerste monster is de aluminium-film (of 'Al-film', zoals verder in de tekst gebruikt wordt). Deze bestaat uit een uniforme Al-1%Si-0.5%Cu deklaag op een geoxideerd silicium substraat. De dikte van de film bedraagt 0.8 μm . Uit deze film worden lijntjes van 1 μm breed weggeëtst; dit monster wordt in het verder verloop van de tekst de 'niet-gepassiveerde lijntjes' genoemd. Bij de 'gepassiveerde lijntjes' is er bovenop de lijnen nog een 1.2 μm dikke SiO_2 -passivatielaag aangebracht, zodat hier sprake is van een multilaagsysteem.



Figuur 7 : Beschrijving van de aluminium-metallisaties

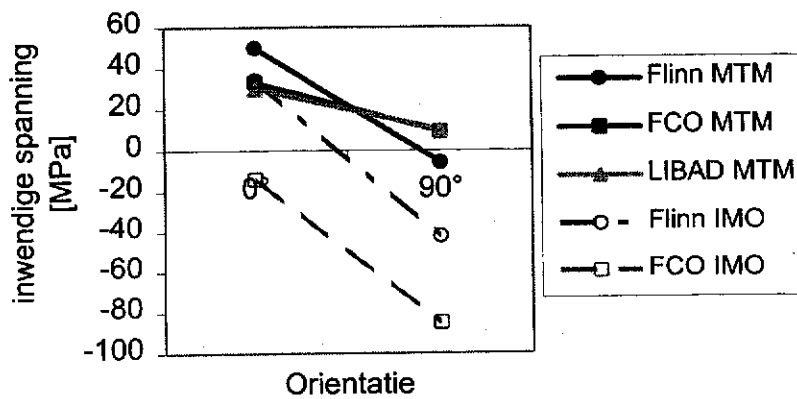
De aluminium laag op de 3 monsters heeft altijd een (111) vezeltextuur. De lagen zijn zeer dun in vergelijking met de indringdiepte van zowel kobalt straling als koper straling in aluminium.

Vergelijking resultaten MTM - IMO

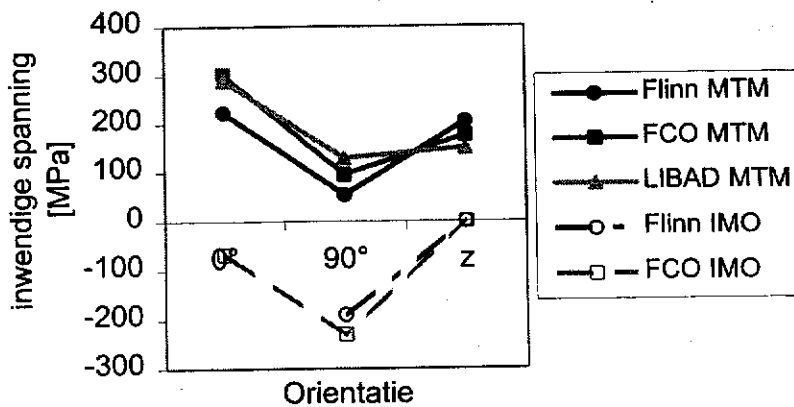
De drie methodes werden op MTM toegepast op de monsters die beschreven zijn in figuur 7. Op het IMO werden de $d\text{-sin}^2\psi$ methode en de FCO methode gebruikt. Voor de meetcondities wordt verwezen naar tabel 3. De resultaten bekomen op IMO en MTM zijn voorgesteld in figuur 8a tot en met 8c.



b) Al niet-gepassiveerde lijntjes



c) Gepassiveerde Al-lijntjes



Figuur 8 : Vergelijking van de resultaten van de spanningsmetingen in aluminium deklagen
 a) Al film b) niet-gepassiveerde lijntjes c) gepassiveerde lijntjes

De inwendige spanning is voorgesteld als functie van de oriëntatie. De oriëntatie 0° stemt overeen met de richting in het vlak van de film die parallel is met de lengte van de lijntjes, terwijl 90° parallel is met de breedterichting van de lijntjes. De oriëntatie z stemt overeen met de richting loodrecht op het vlak van de lijntjes. Voor de aluminium film en de niet-gepassiveerde lijntjes is spanningscomponente volgens z steeds gelijk aan nul, aangezien de film en de niet-gepassiveerde lijntjes vrij kunnen bewegen in de z-richting bij afkoeling. Wanneer er echter een passivatielaag aanwezig is, verwacht men een van nul verschillende z-componente.

Ook in dit geval is de spanningswaarde verschillend naargelang de gebruikte methode. Dit zal in een volgende paragraaf verder bestudeerd worden.

Wat betreft de bepaling van triaxiale spanningen met röntgendiffractie moeten er toch enkele opmerkingen gemaakt worden.

Het is met röntgendiffractie niet mogelijk om de spanningsvrije roosterparameter d_0 en de spanning in de richting loodrecht op het vlak van de deklaag onafhankelijk van elkaar te bepalen. Dit houdt in dat indien men de spanning in de dikterichting wenst te bepalen, men over de kennis van de spanningsvrije roosterparameter moet beschikken.[20] Daarbij komt dat een kleine variatie van de opgegeven spanningsvrije roosterparameter een grote invloed heeft op de berekende spanningswaarden.

Deze spanningsvrije roosterparameter kan men voor bulk materialen terugvinden in de literatuur. (Zie o.a. [14]) Voor deklagen kan deze waarde evenwel verschillen van deze voor bulk materialen, aangezien ze sterk beïnvloed wordt door de samenstelling, aanwezigheid van onzuiverheden en dergelijke. Voor een tweedimensionele spanningsanalyse kan men het probleem van de exacte kennis van de spanningsvrije roosterparameter omzeilen omdat deze parameter in dit geval als een onbekende kan beschouwd worden (de spanning in de z-richting is immers gekend; aangezien de kracht die de lucht op het monsters uitvoerende verwaarloosbaar is stellen we deze gelijk aan nul). Voor een driedimensionale spanningsanalyse moet men met de nodige voorzichtigheid te werk gaan en beseffen dat de spanningen die men bekomt sterk afhankelijk zijn van de nauwkeurigheid van de gebruikte d_0 -waarde.

4.3. Bespreking van de resultaten voor TiN deklagen en aluminium metallisaties

We stellen vast dat er zowel voor de aluminium metallisaties als voor de TiN-deklagen een systematisch verschil is tussen de gebruikte methodes. Om deze verschillen te verklaren hebben we een aantal hypothesen getest.

- *Is de informatiediepte voor alle methodes gelijk ?*

Hierbij moeten we onderscheid maken tussen de verschillende materialen.

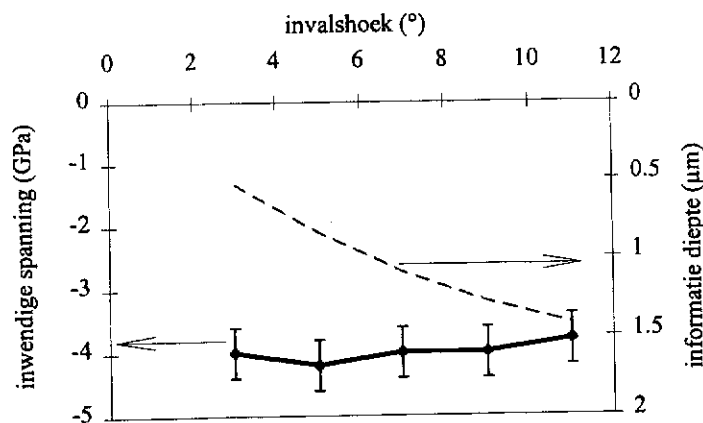
Wat aluminium betreft is de informatiediepte duidelijk gelijk voor alle methodes, aangezien men bij aluminium wegens de beperkte absorptie van röntgenstraling door aluminium en de geringe dikte van de films informatie krijgt uit de volledige laag. De röntgenstraal gaat namelijk volledig door de deklaag, zowel voor koper straling als voor kobalt straling.

Wat titaannitride betreft, zijn de informatiedieptes echter verschillend. Enerzijds zijn de diktes van de deklagen groter en anderzijds is de absorptiecoëfficiënt van TiN veel groter dan deze van aluminium. De informatiediepte is het grootste voor de $d\text{-sin}^2\psi$ methode en het kleinste voor de LIBAD methode.

Wanneer de informatiediepte verschillend is en de spanning varieert in de dikterichting van de deklaag, dan kan de bekomen spanningswaarde verschillen naargelang de gebruikte methode. Wanneer de spanning bijvoorbeeld geconcentreerd is aan het grensvlak deklaag-substraat, dan verwacht men hogere spanningen met de $d\text{-sin}^2\psi$ methode dan met de LIBAD methode.

- *Bestaat er een spanningsgradiënt in de dikterichting ?*

Voor TiN werd nagegaan of er een spanningsgradiënt bestaat in de dikterichting. Er zijn verschillende methodes om na te gaan of er een spanningsgradiënt aanwezig is. [19] De meest eenvoudige methode bestaat erin om met behulp van de LIBAD methode metingen onder verschillende invalshoeken uit te voeren. Op die manier kan men de informatiediepte variëren en het bestaan van een spanningsgradiënt opsporen. De resultaten van deze metingen zijn voorgesteld in figuur 9.

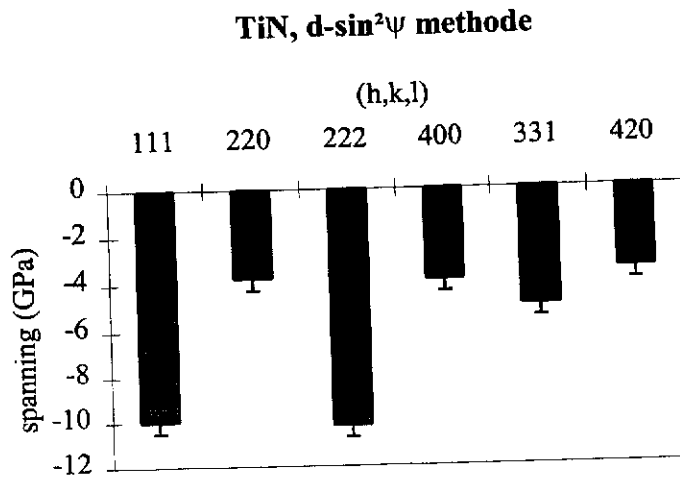


Figuur 9 : Spanning als functie van de invalshoek en informatiediepte voor een TiN deklaag (dikte=4.8 μm)

Zoals uit figuur 8 blijkt is de spanning voor alle invalshoeken ongeveer gelijk aan -4 GPa en ligt de afwijking hierop duidelijk binnen de foutenmarge. Er is bijgevolg geen reden om te veronderstellen dat de oorzaak van de verschillende resultaten te wijten is aan de aanwezigheid van een spanningsgradiënt.

- *Is de gevonden spanningswaarde vlakken afhankelijk ?*

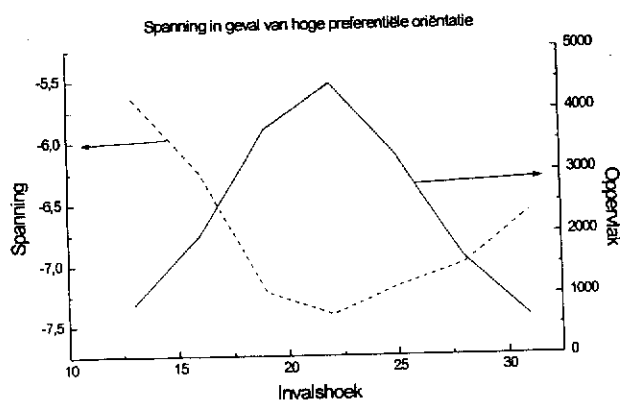
Om de gevonden resultaten te checken werden in juni 1998 metingen uitgevoerd met synchrotronstraling in Daresbury, UK. Omdat ginds de mogelijkheid bestaat om de golflengte continu te variëren (bij een normale diffractometer gebeurt dit discreet, door een andere buis te plaatsen), is het mogelijk om $d\text{-sin}^2\psi$ metingen uit te voeren op vlakken die anders niet geschikt zijn voor spanningsmetingen omdat hun 2θ hoek te klein is voor een nauwkeurige meting. Het resultaat van een dergelijke uitgebreide set $d\text{-sin}^2\psi$ metingen op TiN is voorgesteld in figuur 10.



Figuur 10 : Spanningswaarden bekomen met de d-sin²ψ methode voor verschillende reflecties (h,k,l) voor een TiN deklaag (dikte=4.8 μm)

Uit figuur 10 valt onmiddellijk op dat de spanning sterk afhankelijk is van de reflectie (hkl). Dit kan natuurlijk ook verklaren waarom men met een LIBAD of FCO methode (waarbij alle (hkl) gemeten worden) een andere waarde vindt dan wanneer men een d-sin²ψ meting doet op slechts 1 vlak.

- *Bestaat er een verband tussen de textuur en de spanning ?*
De spanningswaarden bekomen met de FCO methode zijn systematisch groter in absolute waarde. Bij de FCO-methode meet men slechts die kristallen met één welbepaalde textuurcomponent. Er werden een aantal FCO-metingen gedaan op een TiN deklaag. Een eerste meting is de ideale FCO-methode. Daarnaast werden er ook metingen gedaan waarbij systematisch enkele graden afwijking gegeven werden ten opzichte van de ideale oriëntatie. Het resultaat hiervan is weergegeven in figuur 11. In deze grafiek wordt de spanning uitgezet als functie van de invalshoek. Er blijkt wel degelijk een sterke variatie van de spanning te zijn als functie van de textuurcomponent.



figuur 11 : Spanning als functie van de oriëntatie voor een TiN deklaag (dikte=4.8 μm, <111>-vlak als referentie)

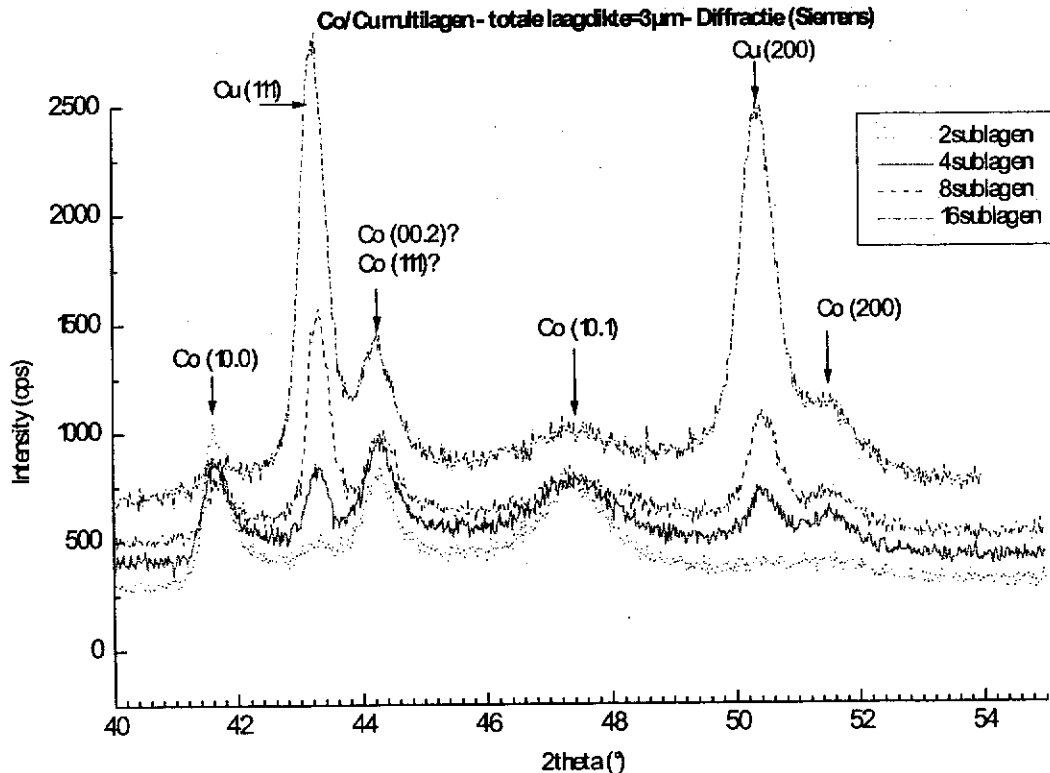
In Daresbury hebben we met synchrotronstraling gelijkaardige experimenten gedaan. Een gelijkaardige resultaat werd bekomen.

4.4. Co/Cu multilagen

In de onderzoeksovereenkomst werd een Cu/Ni systeem voorgesteld voor proeven op multilagen. Op basis van verder onderzoek van dergelijke multilagen in de groep van professor Celis (MTM) heeft men vastgesteld dat Cu/Ni zeer onstabiel is door diffusie en dat er snel veroudering optreedt. Vandaar dat geopteerd werd om dit systeem te vervangen door Co/Cu, aangezien hierbij geen diffusieproblemen optreden en aangezien dit materiaal interessante magnetische eigenschappen heeft.

De multilagen hebben een nominale dikte van 3 μm . Er werden monsters gemaakt met respectievelijk 2, 4, 8 en 16 sublagen, dus met een respectievelijke sublaagdikte van 1.5, 0.75, 0.375 en 0.19 μm .

Als voorbereiding van de restspanningsmetingen werden een aantal diffractiemetingen uitgevoerd. De resultaten hiervan zijn voorgesteld in figuur 12. Hieruit blijkt dat de pieken van kobalt en koper overlappen, wat de spanningsmetingen zal bemoeilijken. Verder blijkt dat kobalt in 2 fasen aanwezig is. Het bepalen van spanningen in een dergelijk systeem is dan ook allesbehalve voor de hand liggend, en er werd dan ook voor geopteerd om dit systeem voorlopig buiten beschouwing te laten voor normalisatie.



Figuur 12 : Diffractogram van de Co/Cu multilagen

4.5. Resultaten met de doorbuigingsmethode (Taak 2)

De doorbuigingstesten werden uitgevoerd op het departement MTM.

Vooraf kunnen enkele algemene opmerkingen gemaakt worden betreffende de praktische aspecten van deze testen.

Deze testen zijn zeer arbeids- en tijdsintensief. Er is heel wat voorbereidend werk voor nodig, zoals het bevestigen van de rekstrookjes, ervoor zorgen dat de ruimte waarin deklaag en rekstrookjes zich bevinden voldoende afgeschermd is van de etsvloeistof, het voorkomen van elektrisch contact tussen rekstrookje en kathode en dergelijke.

De duur van een experiment bedraagt ongeveer 16 uur, wat lang is in vergelijking met de gemiddelde duur van een röntgenexperiment (gemiddeld vier uur).

Bovendien waren er problemen met het design van de doorbuigingscel, waardoor in eerste instantie het omhullend materiaal werd weggeëtsd in plaats van het substraat. De rekstrookjes bleken eveneens snel los te komen.

Omwille van bovenstaande problemen is het uiteindelijk niet gekomen is tot succesvolle metingen met deze methode.

In [17] wordt bij de conclusies van de methode vermeld dat de reproduceerbaarheid niet zo hoog is en dat het niet altijd mogelijk is om op een homogene manier het substraat weg te etsen.

4.6. Algemene bespreking resultaten spanningsmetingen met X-stralen diffractie

Indien de resultaten onderling vergeleken worden, dan valt het op dat ze blijkbaar in twee groepen kunnen onverdeeld worden. Zo zijn er de 'willekeurige' methodes en de 'specifieke' meetmethodes. Hierbij wordt verwezen naar de mate waarbij de verschillende methodes rekening houden met de textuur die in het monster aanwezig is. De 'willekeurige' methodes ($d\text{-sin}^2\psi$ en LIBAD) houden bij het uitvoeren van de meting geen rekening met de eventuele textuur die in een monster aanwezig is. (Bij de verwerking van de resultaten wordt hiermee wel rekening gehouden). Dit is in tegenstelling tot de FCO methode en de wijze van meten zoals voorgesteld door Flinn. Deze technieken meten enkel de kristal oriëntatie die het meest voorkomt (en dus het meest representatief is).

Dit onderscheid blijkt niet enkel op meettechnisch gebied een verschil te maken, maar ook uit de metingen. Zo blijkt dat de 'specifieke' methodes hogere spanningen in absolute termen meten dan de 'willekeurige' technieken.

5. Algemeen

Twee lacunes kunnen aangeduid worden. Zo hebben er zich meer praktische problemen voorgedaan bij de doorbuigproeven, zodat deze uiteindelijk niet konden uitgevoerd worden.

Daarnaast bleek de keuze van het multilagen systeem verkeerd door het overlappen van de verschillende pieken. Dit onderdeel van het project was wellicht te ambitieus, gezien de stand van zaken van de normalisatie voor enkelvoudige lagen. Meervoudige lagen kunnen immers leiden tot meervoudige spanningstoestanden die dan moeilijk van elkaar te onderscheiden zijn.

Het is niet gekomen tot een praktisch voorstel voor het meten van de elastische constanten van deklagen. Hiertoe zijn weliswaar inspanningen geleverd, maar de huidige stand der techniek laat nog niet toe om enkele betrouwbare methodes voor te stellen voor de bepaling ervan in het geval van dunne deklagen. De technieken die effectief onderzocht werden zijn nano-indentatie en akoesto-optische technieken, maar geen van beide is als bevredigend ervaren.

6. Synthese van het onderzoek

6.1. Besluiten

Er is weinig twijfel over het feit dat X-stralen diffractie de aangewezen methode is om op een niet-destructieve wijze restspanningen te meten. De vraag spitst zich toe op welke werkwijze er moet gekozen worden om de meting uit te voeren. Hierboven is reeds aangegeven dat de zogenaamde 'specifieke' methodes tot de beste resultaten leiden. Het probleem is echter dat deze ook veruit de meeste tijd vragen om uit te voeren en dat de graad van specialisatie om dergelijke metingen uit te voeren ook beduidend hoger liggen dan de 'willekeurige' methoden (De 'specifieke' methodes vergen een voorafgaande textuurmeting. Als de textuur niet cirkelsymmetrisch is dan kunnen deze niet uitgevoerd worden met een eenvoudige twee cirkel goniometer, maar zijn meer ingewikkelde apparaten nodig).

6.2. Aanbevelingen

Omdat er geen eenduidig besluit kan gegeven worden wat betreft de meest aangewezen techniek, kan er wellicht het volgende aanbevolen worden. Gezien de eenvoud is het best om een $d\text{-sin}^2$ meting uit te voeren. Dit soort meting is ook de meest gebruikte en commerciële software is beschikbaar voor de verwerking. Mocht uit de meting blijken dat deze methode voor bepaalde monsters ontoereikend is, dan is het aangewezen om contact op te nemen met een onderzoeksinstituut dat beschikt over de nodige expertise om de meer complexe methoden toe te passen.

Daarnaast is het ongetwijfeld nuttig om de initiatieven die ontplooid worden door andere groepen en vooral dan de Franse GFAC te volgen. Deze laatste groep is nu in een vergevorderd stadium voor het invoeren van een prenorm in verband met restspanningsmetingen in bulk materialen. Daarnaast is ook een round robin experiment bezig tussen 15 laboratoria, waaronder IMO en MTM. Voor deze round robin werden 6 verschillende materialen geselecteerd.

6.3. Voorlopige conclusies/algemene trends ivm Franse round robin

In mei '98 is er met de round robin begonnen. Nu lijkt er een vertraging opgetreden te zijn; beide partners hebben drie sets monsters ontvangen, ze indien mogelijk gemeten en vervolgens teruggestuurd. De verantwoordelijken voor de andere monsters hebben echter nog geen contact opgenomen en daarom werd een vergadering uitgesteld, waar de tussenresultaten zouden besproken worden.

Jammer genoeg kon geen van beide partners zich vrijmaken voor de laatste vergadering (september '98), maar een verslag werd aangevraagd.

7. Bijlagen

Referentielijst

- [1] I. C. Noyan, J.B. Cohen, *Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation*, ISBN 0-387-96378-2.
- [2] V. Hauk, *Structural and Residual Stress Analysis by non-destructive methods : Evaluation, Application, Assessment*, 1997, ISBN 0-444-82476-6.
- [3] J. Flavenot, A. Niku-Lari, *Mesure des contraintes résiduelles sur des surfaces planes*, CETIM-information 48, 1976, 25-37.
- [4] J. Mathar, *Determination of initial stresses by measuring the deformation around drilled holes*, *Trans. ASME*, 56/4, 1934, 249-254.
- [5] H. Möller, *Über die Messung von Spannungen durch Röntgenstrahlen*, *Z. f. tech. Phys.* 14, 1933, 217-220.
- [6] L. De Buyser, *Een nieuwe methode voor de meting van restspanningen in getextureerde deklagen*, Ph.D. Thesis, K.U.Leuven, 1993.
- [7] C. Quaeys, G. Knuyt, L.M. Stals, *J. Vac. Sci. Tech. A* 14(4), Jul/Aug 1996, 2462-2469.
- [8] P. Flinn, C.H. Chiang, *X-ray diffraction determination of the effect of various passivations on stress in metal films and patterned lines*, *J. Appl. Phys.* 67/6, 1990, 2927-2931.
- [9] V. Hauk, *Röntgenographische Elastizitätskonstanten (REK)*, in : *Eigenstressen und Lastspannungen (HTM Beiheft)*, Carl Hanser Verlag, München, 1982, 49-57.
- [10] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, *J. Mater. Res.*, 7(6), 1992, 1564-1583.
- [11] M.F. Doerner, W.D. Nix, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*, *J. Mater. Res.* 1/4, 1986, 601.
- [12] D.Schneider, H.Ollendorf, T.Schwarz 'Non-destructive evaluation of the mechanical behaviour of TiN-coated steels by laser-induced ultrasonic surface waves', *Appl. Phys. A* 61 (1995) 277-284.
- [13] J.Thoen, C.Glorieux, W.Lauriks, J.Fivez, E.Schoubs, C.Desmet 'Photoacoustic and Photothermal Characterization of condensed matter', *Physica Mag.* 15 (1993) 273-298.
- [14] *Smithells Metals Reference Book*, E.A. Brandes (ed.), 6th edition, 1983, 15-5.
- [15] W. Kress, P. Roedhammer, H. Bilz, W. Teuchert and A.N. Christensen, *Phys. Rev. B*, 17 (1978), 111.
- [16] H. Bunge, *Texture Analysis in Material Science : Mathematical Methods*, Butterworths, London, 1982.
- [17] E. Vancoille, *A Materials Oriented Approach to the Wear Testing of Titanium Nitride Based Coatings for Cutting Tools*, Ph. D. thesis, K.U.Leuven, 1993.
- [18] G. G. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, *Proc. R. Soc. London*, A82, 1909, 172.
- [19] S. Bein, C. Le Calvez, J.-L. Lebrun, *Determination of stress gradients by X-ray diffraction : Comparison of different methods and applications*, *Z. Metallkunde*, 89 (4), 1998, 289-296.
- [20] V. Hauk, *Die Bestimmung der Spannungskomponente in Dickenrichtung und der Gitterkonstante des spannungsfreien Zustandes*, *Härtereitech. Mitt.*, 46, 1991, 52-59.

Lijst van publicaties voortvloeiend uit het onderzoek

New approach for the measurement of residual macroscopic stresses on highly preferentially oriented thin films using X-ray diffraction, B. Meert, C. Quaeys, G. Knuyt, H. Janssen, L.M. Stals, Proceedings ICRS-5, ed. T. Ericsson, M. Odén, A. Andersson, Vol 1, 522-527

Assessment of different strain measuring techniques for thin films using X-ray diffraction : results of a round robin in the framework of a normalisation effort, A. Saerens, B. Meert, P. Van Houtte, C. Quaeys, Bijeenkomst RestSpanningsOnderzoek, 24 september 1998

Correlation between the residual stresses in TiN coatings and the coating deposition conditions, B. Meert, C. Quaeys, Bijeenkomst RestSpanningsOnderzoek, 24 september 1998

Gedetailleerde resultaten

Er werd voor gekozen om de resultaten van het onderzoek binnen paragraaf 3. Resultaten te verwerken.

Overzicht normen

Er zijn nog geen normen beschikbaar rond het meten van spanningen met behulp van diffractie technieken. Zoals aangegeven worden er wel enkele internationale initiatieven in die richting ontplooid, maar deze hebben nog geen voorstellen ingediend bij nationale of internationale normeringinstituten.