

薄膜应力测定的 X 射线掠射法*

徐可为 高润生 于利根 何家文

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(1993 年 9 月 2 日收到)

薄膜应力可用 X 射线掠射法测量, $\overline{2\theta} - \sin^2\psi$ 失去线性时, 采用小角掠射, 有可能使 $\overline{2\theta} - \sin^2\psi$ 恢复直线, 并由斜率计算应力; $\overline{2\theta} - \sin^2\psi$ 维持线性时, 依次改变掠射角, 可望对内应力沿膜厚分布做出评估。

PACC: 6110D; 8115H; 4630P

1 引 言

薄膜应力多用 X 射线法分析测试^[1-3]。但传统方法有不足之处, 其一, 薄膜一般仅有 $2-3\mu\text{m}$ 厚, 有的甚至更薄, 而 X 射线的有效透入深度多在 $4-6\mu\text{m}$ 以上, 某些情况下, 或薄膜衍射信息太弱, 或基体衍射峰干扰太大; 其二, 沉积薄膜多有择优取向, 微观应变不均匀性的影响有时难以忽略^[4], 其三, 传统方法得到的是薄膜厚度内的应力平均值, 难以获得膜基界面处的应力状态及全场分布。薄膜应力研究历经多年而未能建立明确的工艺-应力-性能关系, 原因与此不无关系。

我们曾提出 Seemann-Bohlin 修正方法^[5], 该方法对超薄膜尤为适用, 但要求配以特殊的测角仪装置。本文尝试在传统 Bragg-Brentano 衍射几何条件下建立新的测试方法, 对超薄膜, 希望采用小角掠射得到膜内平均应力; 对稍厚薄膜, 希望通过改变掠射角, 对薄膜应力沿深度分布做出评估。

2 原 理

常规法和侧倾法通过简单叠加即可得到掠射法衍射几何, 如图 1 所示。图中 $AABB$ 为对称衍射位置, 即一般进行晶体结构和物相分析的位置; 样品由 $AABB$ 转到 $A'A'B'B'$ 时, 为常规法负 ϕ 应力测量位置; 样品维持在 $AABB$ 位置, 但绕 ψ' 轴转动至 ψ' 位置, 则为侧倾法正 ϕ 应力测量。

掠射法操作时, 首先使样品按常规法负 ϕ 方向转动至 $A'A'B'B'$ 位置, 然后绕 ψ 轴转动样品至 $A''A''B''B''$ 位置(图中 $B''B''$ 一侧未标明)。 α 为掠射角, ω 为预设转动角。做

* 国家自然科学基金资助的课题。

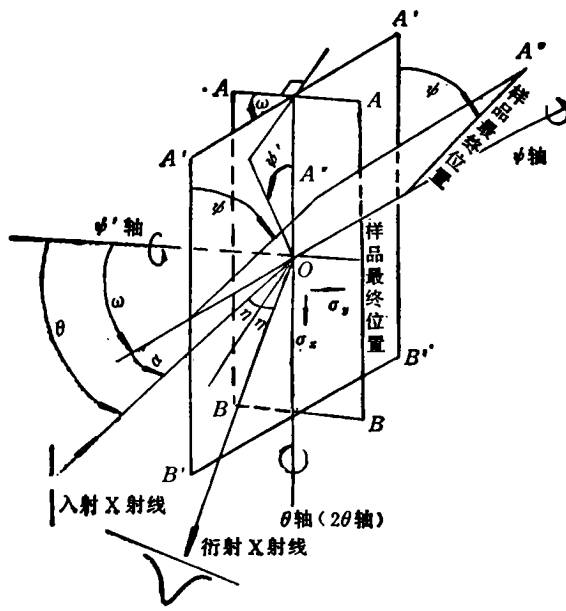


图 1 掠射法衍射几何及其操作示意

薄膜结构分析时,可固定 $\psi = 0$, 测出一系列晶面的 2θ 值^[6];做薄膜应力分析时则应逐次改变 ψ 测出某一晶面的 2θ 变化。类似于文献[7]的推导,假设样品均匀、连续、各向同性,对于平面应力状态可得应力测定公式:

$$2\theta = \left(\frac{\sigma_x}{K} \cos^2 \omega \right) \sin^2 \psi - \left(\frac{\tau_{xy}}{K} \sin 2\omega \right) \sin \psi + \frac{\sigma_y}{K} \sin^2 \omega + \frac{2\nu}{E} \cot \theta_0 \frac{180}{\pi} (\sigma_x + \sigma_y) + 2\theta_0, \quad (1)$$

式中, 2θ 为衍射角,是待测量; ψ 表示样品与衍射晶面的法线夹角,相当于自变量; ω 为掠射法的预设角,可根据要求的测试深度予以改变; $2\theta_0$ 为无应力条件下的衍射角; σ_x 和 σ_y 为样品表面的正应力分量,其方向如图 1 所示, τ_{xy} 为切应力分量。 E 和 ν 分别为样品的弹性模量和泊松比,其值一般不等于样品的宏观数值,与具体的衍射晶面有关, K 为 X 射线应力常数,其值为

$$1/K = -\frac{1+\nu}{E} 2 \tan \theta_0 \cdot \frac{180}{\pi}$$

通常情况下,以 $2\theta - \sin \psi$ 做最小二乘抛物线拟合,即可求出三个应力分量。当样品处于双向等轴应力状态时, $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, $\tau_{xy} = 0$, (1)式简化为

$$2\theta = \frac{\cos^2 \omega}{K} \cdot \sigma \cdot \sin^2 \psi + \left(\frac{\sin^2 \omega}{K} + \frac{4\nu}{E} \cot \theta_0 \frac{180}{\pi} \right) \sigma + 2\theta_0 \quad (2)$$

公式的导出要求样品满足弹性各向同性条件,并认定在 X 射线有效透入深度内,薄膜沿深度不存在大的应力和成分梯度,对薄膜显然应设法予以验证。方法之一是直接检验测试数据是否符合 $2\theta - \sin \psi$ 抛物线规律,本文采用另一种方法。

注意到 $\sin \psi$ 具有奇函数性质,设

$$\overline{2\theta} = \frac{1}{2} (2\theta_{+\phi} + 2\theta_{-\phi}). \quad (3)$$

$2\theta_{+\phi}$ 和 $2\theta_{-\phi}$ 分别为 $+\phi$ 测量和 $-\phi$ 测量的衍射角, 则有

$$\overline{2\theta} = \frac{\sigma_x}{K'} \sin^2 \phi + c \quad (4)$$

$$K' = K / \cos^2 \omega$$

其中

$$c = \frac{\sigma_y}{K} \sin^2 \omega + \frac{2\nu}{E} \cot \theta_0 \cdot \frac{180}{\pi} (\sigma_x + \sigma_y) + 2\theta_0$$

则可根据 $\overline{2\theta} - \sin^2 \phi$ 的线性程度判断方法的适用性, 且可直接通过线性拟合求得 σ_x . 样品在自身平面内转动 $\pi/2$, 重复上述过程可得 σ_y . 这与传统方法有相同形式, 若 $\overline{2\theta} - \sin^2 \phi$ 偏离直线, 则表明样品反常, 须寻求其它方法. 较之方法 1 测试量虽加大一倍, 但可用来判定方法的适用性. 问题是 K' 较传统方法的 K 偏大很多, 为减小数据处理误差, 测量时应尽量选用 K 值较小的衍射晶面, 此外, 应优先选用平行光束, 并在垂直方向予以遮挡, 以尽量避免样品上掠射面积过大引入的定峰误差.

掠射法的明显优点是大大降低 X 射线有效透入深度 τ 及其随 ϕ 角的变化幅度, 如果认为 X 射线的有效透入深度是指该深度内的衍射强度占全部衍射强度的 67%, 则简单推导可得

$$\tau = \frac{(\sin^2 \theta - \sin^2 \omega) \cdot \cos \phi}{2\mu_L \cdot \sin \theta \cdot \cos \omega}. \quad (5)$$

上式在 $\omega = 0$ 时, 等同于侧倾法, $\phi = 0$ 时, 等同于常规法. 图 2 以 TiN 为例, 绘出对应三种测量方法的 τ 值随 $\sin^2 \phi$ 的变化.

取 TiN 的 (422) 晶面族, Cu 靶- $K\alpha$ 特征波长来计算衍射角 $2\theta_0$ 和线吸收系数 μ_L . 掠射法的预设角 ω 不能任意增大, 其值受掠射角限制, 即 $\omega = \theta_0 - \alpha_0$, α 越小或 ω 越大, 掠射程度越大, 相应的测量深度随之发生变化, 图中取 $\omega = 45^\circ$ 和 $\omega = 55^\circ$ 进行比较.

可以看出, 掠射法的 τ 值最小, 且 ω 越大, 其值越小, 因此, 有可能根据薄膜厚度, 选择合适的掠射角. 此外, 掠射法的 τ 值随 $\sin^2 \phi$ 的变化最小, 小掠射角时尤其如此, 因此, 掠射法对应力或成分

梯度最不敏感, $\overline{2\theta} - \sin^2 \phi$ 较易保持直线性. 薄膜大多为丝织构类型, 比较而言, 常规法和侧倾法的 ϕ 角均在垂直于膜面的平面内变化, 晶体取向的影响较大, 掠射法的 ϕ 变化平面与样品侧倾时的法线平面成 ω 夹角, 取向变化相对较小, 因此, 掠射法实际上也一定程度上避开了择优取向的影响, 我们在提出旋摆法测定织构材料残余应力时, 采用了大致相同的设计思路^[3].

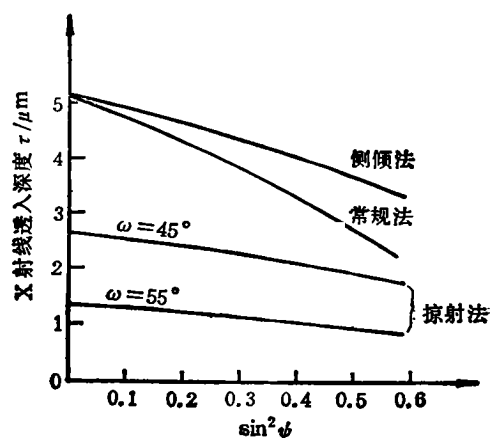


图 2 三种方法 X 射线透入深度的比较
(TiN-422 晶面, Cu 靶- $K\alpha$)

3 测试实例

图 3 是高速钢 M_2 基体上等离子增强 CVD, TiN 薄膜的侧倾法测试结果, 沉积温度约 560°C , 膜厚 $3\sim 4\mu\text{m}$, 具体工艺见文献

[4], 显然, 对于这种特定情况, $2\theta\text{--}\sin^2\psi$ 严重偏离直线, 传统 $\sin^2\psi$ 难以求得应力真值。

改用掠射法, 结果如图 4 所示, 其中 2θ 均为 $\pm\psi$ 测量的平均值。掠射角较大时, $\overline{2\theta}\text{--}\sin^2\psi$ 中难以完全恢复线性, 说明各种复杂因素的影响未能彻底避免。减小掠射角至 $\omega = 40^{\circ}$, $\overline{2\theta}\text{--}\sin^2\psi$ 基本成直线, 据此求得薄膜应力等于 -0.5GPa 。

在 $2\theta\text{--}\sin^2\psi$ 具备直线关系的情况下, 掠射法应与传统方法兼容。图 5 的样品按另

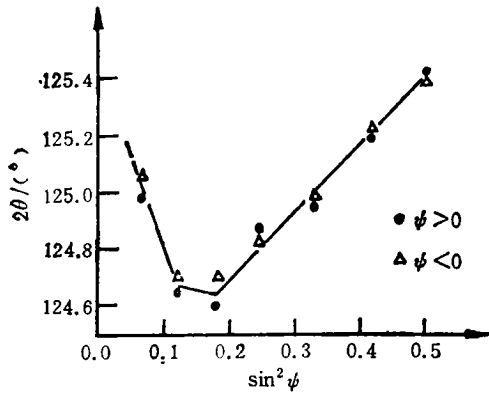


图 3 PCVD TiN 薄膜 ($\sim 3.5\mu\text{m}$) 侧倾法测试结果

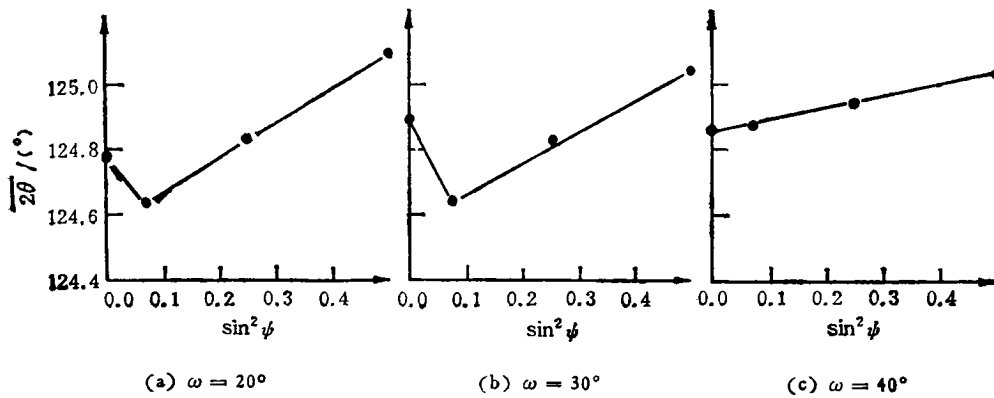


图 4 同图 3 样品掠射法测试结果

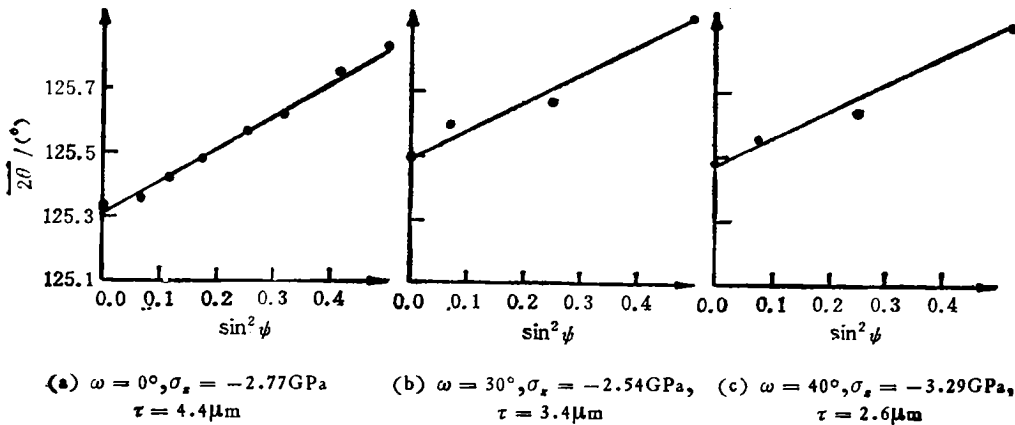


图 5 PCVD TiN 薄膜 ($\sim 9\mu\text{m}$) 真空退后不同掠射角的测试结果

一组工艺参数处理^[9], 800℃沉积后经 650℃真空退火, 膜厚约 8—10 μm。其中图 4(a) 按侧倾法测试, 相当于掠射法 $\omega = 0$, 由直线关系算得薄膜应力 -2.77 GPa; 图 4(b) 和 (c) 图按 $\omega = 30^\circ$ 和 $\omega = 40^\circ$ 重新测试, $\bar{2\theta} - \sin^2\psi$ 仍有良好线性, 由此得应力测定值分别为 -2.54 GPa 和 -3.2 GPa, 两种方法所得结果也符合。不同 ω 实际对应不同测量深度, 通常以 $\psi = 30^\circ$ 的透入深度做为平均测量深度, 图示三种测量深度分别为 4.4 μm, 3.4 μm 和 2.6 μm, 结果表明, PCVD TiN 薄膜在外表层具有较大应力, 由此判定, 薄膜应力随膜厚的增加而增加, 这与厚膜易发生剥落的工艺实践一致。

4 讨论与结语

掠射法是传统方法的补充, 操作上综合了常规法和侧倾法两方面。由于 X 射线掠射的同时尚要求样品逐级侧倾, 故光束发散度必须予以限制, 一般宜优选大功率衍射仪, 以补偿由于光束减小造成的人射光强的降低。对于常规法和侧倾法均可适用的样品, 采用掠射法可望获得薄膜近表层至界面附近的应力变化情况。但应注意, 相同掠射角下, 较小的衍射角对应较大的 $\cos^2\omega$ 和较大的 K' , 因此考虑测试精度时应综合几方面因素, 包括不同晶面族弹性性质的差异。对于常规法和侧倾法难以应用的样品, 即 $2\theta - \sin^2\psi$ 不成直线的样品, 采用大角度掠射法可测得薄膜近表层的应力状态。

掠射法着眼于两方面, 其一是增大薄膜中的 X 射线行程, 其二是降低应力、成分梯度及织构影响。因此, 凡是通过改变掠射角, 获得足够高的薄膜衍射强度, 有效地降低基体材料的干扰, 并可获得线性的 $\bar{2\theta} - \sin^2\psi$ 关系, 均可考虑用掠射法测应力, 当然, 掠射法的有效性亦取决于上述两方面的效果。此外, 也应明确, 同常规法和侧倾法一样, 掠射法的应力测定值反映的仅是宏观内应力状态, 某些情况下尚应考虑薄膜中的微观应力和微观应变, 以求对薄膜内应力有全面了解。

- [1] A. J. Perry, M. Jagner, W. D. Spraul, and P. J. Rudnik, *Surf. Coat. Technol.* **42** (1990), 49.
- [2] H. Beinken, V. Hauk, *Thin Solid Films*, **193/194**(1990), 333.
- [3] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, **171**(1989), 5.
- [4] Kewei Xu, Jiawen He, Huijiu Zhou, *J. Mater. Sci. Technol.*, **9**(1993), 57.
- [5] 于利根、白辰东、陈华、徐可为、何家文, *金属学报*, **29**(1993), B187.
- [6] C. Quaeysaegens, L. M. Stals, M. Van Stappen, L. De Schepper: *Thin Solid Films.*, **197**(1991), 37.
- [7] 李家宝, *金属学报*, **15**(1979), 421.
- [8] He Jia-wen, Xu Ke-wei, Li Jia-bao, *Chinese J. Met. Sci. Technol.*, **4**(1988), 98.
- [9] Kewei Xu, Jin Chen, Rensheng Gao, Jiawen He, *Surf. Coatings Technol.*, **58**(1993), 37.

THIN FILM STRESS EVALUATION BY A GLANCING X RAY BEAM

XU KE-WEI GAO REN-SHENG YU LI-GEN HE JIA-WEN

(National Laboratory for Mechanical Behavior of Metallic Materials

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(Received 2 September 1993)

ABSTRACT

A new method with a glancing X-ray beam projected onto the sample is proposed for internal stress measurement in thin films. The curvature in 2θ versus $\sin^2\psi$ plot will be eliminated as the glancing angle is small enough, and the stress can be calculated in terms of the linear slope. With this method, it appears to be promise to evaluate stress distribution through the film depth as the glancing angle is changed step by step.

PACC: 6110D; 8115H; 4630P