



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 301 562 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 23/20
G 01 N 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD G 01 N / 343 482 0

(22) 16. 08. 90

(45) 18. 03. 93

(47) 07. 05. 92

(72) Kämpfe, Bernd, Doz. Dr. sc. techn.; Hirsch, Thomas, Dr.-Ing.; Schubert, Andreas, Dr.-Ing.;
Auerswald, Ellen, Dipl.-Ing.; Michel, Bernd, Prof. Dr. sc. nat., DE

(73) Freistaat Sachsen, vertreten durch den Staatsminister für Wissenschaft und Kunst, Archivstraße 1,
O - 8060 Dresden, DE

(54) **Verfahren zur röntgendiffraktometrischen Spannungs- und/oder Texturanalyse
dünner Oberflächenschichten**

(55) Röntgendiffraktometrisches Verfahren; Spannungsanalyse; Texturanalyse; dünne Oberflächenschichten;
streifender Einfall; Meßrichtung; Reflexionswinkel; Einstellwinkel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur röntgendiffraktometrischen Spannungs- und/oder Texturanalyse dünner Oberflächenschichten auf Prüflingen, wobei ein Röntgenprimärstrahl streifend zur Oberflächenebene des Prüflings auf diesen gerichtet ist und die einer Art von Kristallgitterebenen zugeordneten Reflexionswinkel bzw. die Intensitäten unter verschiedenen, durch Dreh- und Kippwinkel festgelegte Meßrichtungen vermessen und ausgewertet werden. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar zur Spannungs- und Texturermittlung von Oberflächenschichten, deren Dicke unter der mittleren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung liegt. Gemäß der Erfindung wird der Prüfling sowohl um einen ersten Einstellwinkel um eine Achse, die in der Oberflächenebene des Prüflings liegt und in der aus Röntgenprimär- und Röntgensekundärstrahl gebildeten Strahlenebene enthalten ist, verkippt als auch um einen zweiten Einstellwinkel um die Oberflächennormale, die ihren Ursprung im Auftreffpunkt des Röntgenprimärstrahls hat, verdreht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur röntgendiffraktometrischen Spannungs- und/oder Texturanalyse dünner Oberflächenschichten auf Prüflingen, wobei ein Röntgenprimärstrahl streifend zur Oberflächenebene des Prüflings auf diesen gerichtet ist und die einer Art von Kristallgitterebenen zugeordneten Reflexionswinkel bzw. die Intensitäten unter verschiedenen, durch Dreh- und Kippwinkel festgelegte Meßrichtungen vermessen und ausgewertet werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Prüfling sowohl um einen ersten Einstellwinkel (η) um eine Achse, die in der Oberflächenebene des Prüflings liegt und in der aus Röntgenprimär- und Röntgensekundärstrahl gebildeten Strahlenebene enthalten ist, verkippt als auch um einen zweiten Einstellwinkel (γ) um die Oberflächennormale, die ihren Ursprung im Auftreffpunkt des Röntgenprimärstrahls hat, verdreht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine integrierende Messung erfolgt, indem der Prüfling unter einem bestimmten ersten Einstellwinkel (η) während der Messung mindestens eine vollständige Umdrehung um seine Oberflächennormale ausführt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur röntgendiffraktometrischen Spannungs- und/oder Texturanalyse dünner Oberflächenschichten auf Prüflingen, wobei ein Röntgenprimärstrahl streifend zur Oberflächenebene des Prüflings auf diesen gerichtet ist und die einer Art von Kristallgitterebenen zugeordneten Reflexionswinkel bzw. die Intensitäten unter verschiedenen, durch Dreh- und Kippwinkel festgelegte Meßrichtungen vermessen und ausgewertet werden. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar zur Ermittlung von Spannungen und/oder Texturen in jenen auf Substratwerkstoffen abgeschiedenen Oberflächenschichten, die eine so geringe Dicke aufweisen, daß sie einer konventionellen röntgendiffraktometrischen Spannungs- und Texturanalyse nicht mehr zugänglich sind. Das betrifft Schichtdicken wesentlich unter der Größenordnung der mittleren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, die material- und wellenlängenabhängig im Bereich bis ca. 50 μm liegt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist nach dem $\sin^2\psi$ -Verfahren (Macherauch, E., Müller, P.: „Das $\sin^2\psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung“, Zeitschr. angew. Phys. 13 [1961], S. 305–315) bekannt, Spannungen auf röntgendiffraktometrischem Wege im Oberflächenbereich von Prüflingen zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß zwei Hauptspannungsachsen in der Oberflächenebene des Prüflings verlaufen und eine Spannungskomponente rechtwinklig zur Oberflächenebene vernachlässigbar ist, wird der einer Art von Kristallgitterebenen zugeordnete Reflexionswinkel θ bei unterschiedlichen Kippwinkeln ψ des Röntgenprimärstrahls zur Oberflächenebene aufgenommen und aus den Meßwerten die $\sin^2\psi$ - θ -Gerade bestimmt. Dieses erfolgt zunächst in einer (durch einen ersten Drehwinkel φ_1 bestimmten) ersten Meßrichtung und wird in zwei weiteren Meßrichtungen ($\varphi_2 = \varphi_1 + 45^\circ$, $\varphi_3 = \varphi_1 + 90^\circ$) wiederholt (vergl. z. B. Tietz, H.-D.: „Grundlagen der Eigenspannung“, Leipzig 1983, S. 183), um in Auswertung der Anstiege und Ordinatenabschnitte der $\sin^2\psi$ - θ -Geraden die beiden Hauptspannungen zu bestimmen.

Wendet man dieses bekannte Verfahren für die Spannungsanalyse von extrem dünnen Oberflächenschichten auf Prüflingen, wobei die Schichtdicke wesentlich unter der mittleren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung (vergl. Oettel, H.: „Röntgendiffraktometrische Strukturcharakterisierung beschichteter Werkstoffe“, Neue Hütte 34 [1989] 3, S. 111–115) liegt, an, so erhält man mehr oder weniger fehlerbehaftete Resultate. Diese sind dadurch bedingt, weil die Röntgenstrahlung die Oberflächenschicht weitestgehend durchdringt und somit in ungenügendem Maße zur Ausbildung von Reflexen beiträgt. Es ist deshalb bekannt, den Röntgenprimärstrahl streifend, d. h. unter einem äußerst geringen Einfallswinkel α (etwa 0,1 bis 5°), auf die Oberfläche des Prüflings zu richten (z. B. Tarey, R. D., u. a.: „Characterization of thin Films by Glancing Incidence X-Ray Diffraction“, The Rigaku Journal 4 [1987] 1/2, S. 11–15). Dadurch wird sowohl eine stark reduzierte Eindringtiefe bewirkt als auch der Strahlenweg in der Oberflächenschicht wesentlich verlängert. Nachteilig ist dabei, daß nur bestimmte, unter einem Kippwinkel $\psi = \theta - \alpha$ verlaufende Kristallgitterebenen reflektieren. Die bei der Spannungs- und Texturanalyse erforderlichen unterschiedlichen Meßrichtungen werden deshalb ohne Prüflingsmanipulation durch Auswertung unterschiedlicher Reflexe realisiert.

Dabei treten jedoch wegen der Kristallanisotropie und der Abhängigkeit systematischer Meßfehler von der Größe des Reflexionswinkels Fehler und Ungenauigkeiten bei der Spannungsermittlung auf. Außerdem ist der Meßaufwand relativ hoch.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, in einem einfachen Meßvorgang bei einfacher Prüflingsmanipulation Spannungen bzw. Texturen in extrem dünnen Oberflächenschichten weitgehend fehlerfrei zu bestimmen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu röntgendiffraktometrischen Spannungs- und/oder Texturanalyse dünner Oberflächenschichten auf Prüflingen, wobei ein Röntgenprimärstrahl zur Oberflächenebene des Prüflings auf diesen gerichtet ist und die einer Art von Kristallgitterebenen zugeordneten Reflexionswinkel bzw. die Intensitäten unter verschiedenen, durch Dreh- und Kippwinkel festgelegte Meßrichtungen vermessen und ausgewertet werden, zu schaffen, wobei trotz streifenden Einfalls des Röntgenprimärstrahls unterschiedliche Kippwinkel- und auch Drehwinklereinstellungen für einen speziellen Reflex realisierbar sind.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß der Prüfling sowohl um einen ersten Einstellwinkel um eine Achse, die in der Oberflächenebene des Prüflings liegt und in der aus Röntgenprimär- und Röntgensekündärstrahl gebildeten Strahlenebene enthalten ist, verkippt als auch um einen zweiten Einstellwinkel um die Oberflächennormale, die ihren Ursprung im Auftreffpunkt des Röntgenprimärstrahls hat, verdreht wird.

Liegt ein zur Oberflächennormale des Prüflings radialsymmetrischer Eigenspannungs- und Texturzustand (Fasertextur) vor, so erfolgt in einer vorteilhaften Verfahrensvariante eine integrierende Messung, indem der Prüfling unter einem bestimmten ersten Einstellwinkel während der Messung mindestens eine vollständige Umdrehung um seine Oberflächennormale ausführt.

Ausführungsbeispiel

Der Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Die Untersuchung wird an einem Prüfling aus Stahl durchgeführt, der eine 1 µm dicke Oberflächenschicht aus TiN aufweist. Zur Spannungs- bzw. Texturanalyse der Oberflächenschicht auf röntgendiffraktometrischem Wege wird eine CrK_α -Strahlung bei Beugung an den (220)-Kristallgitterebenen des TiN-Oberflächenschichtmaterials ausgewählt. Dies entspricht nach der BRAGGSchen Gleichung einem Reflexionswinkel von $\vartheta \cong 49,5^\circ$, wobei dieser Wert unter den vorliegenden speziellen Bedingungen des streifenden Einfalls des Röntgenprimärstrahls ein Optimum bezüglich der Genauigkeit der Dehnungsmessung und dem verfügbaren Kippwinkelintervall darstellt.

Der Prüfling wird in einem Zählrohrdiffraktometer so fixiert, daß er um die Oberflächennormale, die ihren Ursprung im Auftreffpunkt des Röntgenprimärstrahls besitzt, mindestens um eine vollständige Umdrehung verdrehbar ist. Zur Bestimmung der Spannungskomponente, die in einer ersten Prüflingsrichtung in der Oberflächenschicht verläuft, wobei diese Prüflingsrichtung unter einer Drehwinklereinstellung $\varphi_1 = 0^\circ$ definiert sei, wird zunächst die Grundeinstellung vorgenommen.

In dieser Grundeinstellung wird der Röntgenprimärstrahl unter einem (streifenden) Einfallswinkel $\alpha = 5^\circ$ so auf die Oberflächenebene des Prüflings gerichtet, daß zunächst die aus Röntgenprimärstrahl- und -sekundärstrahl gebildete Strahlenebene einen rechten Winkel zur Oberflächenebene einschließt. In dieser Position gelangen Kristallgitterebenen unter einem Winkel β (Winkel zwischen der Normalen der Kristallgitterebenen und der Oberflächenebene)

$$\begin{aligned}\beta &= 90^\circ + \alpha - \vartheta \\ &= 45,5^\circ\end{aligned}\quad (1)$$

in Reflexionslage, wobei der (wirksame) Kippwinkel $\psi_0 = 90^\circ - \beta = 44,5^\circ$ beträgt.

Die Einstellung der (weiteren) erforderlichen Kippwinkel ψ erfolgt durch Verkipfung des Prüflings um eine in der Oberflächenebene der Prüflings verlaufende Achse, die gleichzeitig die Schnittgerade der Strahlenebene darstellt, um einen ersten Einstellwinkel η . Bei Vorgabe eines gewünschten Kippwinkels ψ kann der erste Einstellwinkel η (nach dem bekannten Seitenkosinussatz der sphärischen Trigonometrie) wie folgt berechnet werden:

$$\cos \eta = \frac{\cos \psi}{\sin \beta} \quad (2)$$

Beispielsgemäß seien die Kippwinkel $\psi_1 = 60^\circ$, $\psi_2 = 65^\circ$, $\psi_3 = 70^\circ$, $\psi_4 = 75^\circ$ und $\psi_5 = 80^\circ$ gewählt, so daß dementsprechend die ersten Einstellwinkel $\eta_1 = 48,5^\circ$, $\eta_2 = 56,2^\circ$, $\eta_3 = 63,3^\circ$, $\eta_4 = 70,1^\circ$ und $\eta_5 = 76,8^\circ$ bestimmbar sind.

Jede dieser Verkipfungen des Prüflings um einen ersten Einstellwinkel η bewirkt gleichzeitig eine Verdrehung um die genannte Oberflächennormale um einen Winkel δ , der sich (nach dem Sinussatz der sphärischen Trigonometrie) gemäß Gleichung (3)

$$\sin \delta = \frac{\sin \eta}{\sin \psi} \sin \beta \quad (3)$$

bestimmt. Um diesen Winkel δ muß deshalb der Prüfling um die genannte Oberflächennormale zurückgedreht werden, um bei den unterschiedlichen ersten Einstellwinkeln η die Messung in der ersten Prüflingsrichtung mit der ersten Drehwinklereinstellung $\varphi = 0^\circ$ zu gewährleisten. Damit bestimmt sich der zweite Einstellwinkel γ für die Drehwinklereinstellung des Prüflings wie folgt:

$$\gamma = \varphi - \delta \quad (4)$$

Für die oben genannten Kippwinkel $\psi_1 - \psi_5$ und ersten Einstellwinkel $\eta_1 - \eta_5$ lassen sich somit die zweiten Einstellwinkel $\gamma_1 = 41,4^\circ$, $\gamma_2 = 44,2^\circ$, $\gamma_3 = 46,3^\circ$, $\gamma_4 = 47,8^\circ$ und $\gamma_5 = 48,7^\circ$ ermitteln.

Die Bestimmung einer (weiteren) Spannungskomponente in einer zweiten Prüflingsrichtung erfolgt in analoger Weise unter Einstellung des jeweiligen Drehwinkels φ_2 in Grundeinstellung und schrittweiser Einstellung der ersten Einstellwinkel η (zur Realisierung der gewünschten Kippwinkel ψ) bei Verdrehung des Prüflings um die genannte Oberflächennormale um den

jeweiligen Winkel δ in Sinne einer Rückdrehung, d. h. der jeweiligen Einstellung des erforderlichen zweiten Einstellwinkels γ nach Gl. (4).

In diesen jeweiligen Meßeinstellungen werden die Reflexionswinkel ϑ vermessen und in bekannter Weise der Spannungszustand der TiN-Schicht bestimmt. In analoger Weise wird bei Auswertung der Integralintensitäten der Texturzustand wie bekannt bestimmt.

Sofern ein zur Oberflächennormalen des Prüflings radialsymmetrischer Eigenspannungs- oder Texturzustand (Fasertextur) vorliegt, erfolgt in einer vorteilhaften Verfahrensvariante eine integrierende Messung über alle Drehwinkel φ , indem der Prüfling unter einem bestimmten ersten Einstellwinkel ϑ (der einen bestimmten Kippwinkel ψ definiert) mindestens eine vollständige Umdrehung um die genannte Oberflächennormale während der Messung ausführt. Dies wird bei weiteren ersten Einstellwinkeln η wiederholt.

Diese Verfahrensvariante führt zu einer verbesserten Erfassung der Kristallstatistik des Prüflings und damit zu einer vorteilhaften Eliminierung von Gefügeinhomogenitäten.