



DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD G 01 N / 332 548 8	12. 09. 89	07. 03. 91	22. 02. 96

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Rößiger, Volker, Dr. rer. nat., 04209 Leipzig, DE; Riedel, Siegfried, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 04318 Leipzig, DE; Thomas, Hans-Jürgen, Dipl.-Phys., 04349 Leipzig, DE; Frank, Wilfried, Dipl.-Phys. Dr. rer. nat., 04209 Leipzig, DE; Conrad, Günther, Dipl.-Ing., 98693 Ilmenau, DE

(73) Patentinhaber: amtec-Analysenmeßtechnik GmbH, Wachsmuthstr. 3, 04229 Leipzig, DE

(54) Vorrichtung zur Schichtanalyse nach dem Röntgenfluoreszenzprinzip

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
nichts ermittelt

Patentanspruch:

1. Vorrichtung zur Schichtanalyse, d. h. zur Bestimmung von Flächenmasse(n) und/oder Zusammensetzung insbesondere galvanischer Überzüge, nach dem Röntgenfluoreszenzprinzip, bestehend aus einer Strahlenquelle, einer Detektionseinheit und einer Auswerteeinheit, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - als Strahlenquelle eine Röntgenröhre mit einem Anodenmaterial der Ordnungszahl < 50 eingesetzt ist, die entweder als Endfensterröhre mit einer in Transmissionsgeometrie arbeitenden Anode aufgebaut ist oder einem zusätzlichen Filter für die Nutzstrahlung aus dem Anodenmaterial oder aus einem Material mit einer gegenüber dem Anodenmaterial um 1 verminderte Ordnungszahl besitzt,
 - als Detektionseinheit mehrere parallel arbeitende Proportional- oder Auslösezählrohre dienen, die mit unterschiedlichen Gasfüllungen und/oder mit unterschiedlichen Absorbern ausgerüstet sind, und
 - als Auswerteeinheit ein die Zählraten der einzelnen Detektoren zu elementspezifischen normierten Signalen bildender und aus diesen Signalen mittels vorher einmalig kalibrierter an sich bekannter analytischer Beziehungen dann die gesuchte Meßgröße ermittelnder Rechner vorgesehen ist, wobei der der Bildung der elementspezifischen normierten Signale zugrunde liegende Algorithmus allein mit Reinelementmessungen einstellbar ist.
2. Vorrichtung nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Gas für die Zählrohrfüllungen bzw. als Material für die Absorber solche Stoffe eingesetzt sind, die im Bereich der nachzuweisenden Strahlungskomponenten Absorptionskanten haben.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Schichtanalyse, d. h. zur Bestimmung der Dicke oder/und der Zusammensetzung dünner Schichten, insbesondere galvanischer Überzüge, nach dem Röntgenfluoreszenzprinzip, die keine Nach- oder Neukalibrierung erfordert und apparative Drifts mittels sehr einfacher Justierung berücksichtigt.

Stand der Technik

Die bekannten Vorrichtungen zur Schichtanalyse und besonders zur Schichtdickenmessung, die nach dem Röntgenfluoreszenzprinzip arbeiten, benutzen zur Anregung eine Röntgenröhre und zum Strahlungsnachweis ein Proportionalzählrohr (vgl. H. H. Behncke, Metal Finishing, Mai 1984, S. 33–39 und Plating and Surface Finishing, Mai 1987, S. 112–115). Die Kalibrierung und die Justierung erfolgt mit Hilfe von Standardproben durch den Anwender selbst (vgl. P. L. Hoffmann, Plating and Surface Finishing, September 1985, S. 20–23, weiterhin die Handbücher zu den Geräten „FLUORODERM“ oder „X-RAY 1000“ der Firmen UPAVEECO (USA) bzw. Fischer (BRD) und: DIN 50987, Ausgabe Juli 1987 „Röntgenfluoreszenzverfahren zur Messung der Dicke von Schichten“). Die benötigten Proben werden in der Regel vom Gerätehersteller geliefert.

Bei der Kalibrierung wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen der (den) Signalgröße(n), die die Vorrichtung liefert, auf der einen Seite und der (den) unbekannten Meßgröße(n) auf der anderen Seite hergestellt. Den Signalgrößen liegt die Impulshöhenverteilung zugrunde, die bei den derzeit verwendeten Vorrichtungen fast ausschließlich von einem Proportionalzählrohr erzeugt wird. Das ist unabhängig davon, ob sog. ROIs („region of interest“, das ist die Gesamtpulszahl in einem bestimmten Impulshöhenintervall) oder „digitale Filterung“ (entspricht einer Entfaltung überlappender Linien im Spektrogramm, vgl. dazu Prospekte der Firmen UPA-VEECO, Twin City International oder Fischer) verwendet werden. Drifterscheinungen der Nachweiselektronik oder Veränderungen des Proportionalzählrohrs selbst oder auch Veränderungen seitens der Strahlenquelle, unabhängig, ob durch Alterung oder Umgebungseinflüsse bewirkt, führen dazu, daß Justierung und Kalibrierung des Geräts in gewissen Zeitabständen vom Anwender wiederholt werden müssen.

Es gibt natürlich graduelle Unterschiede zwischen den Gerätetypen. Auch spielt der konkrete Meßfall eine Rolle. So sind beispielsweise dort eher Nachkalibrierungen nötig, wo mehrere Peaks sich im Impulshöhenspektrum überlappen und deshalb kleine Änderungen der Peakform große Auswirkungen haben.

Bei den bekannten Vorrichtungen bestimmt die Genauigkeit der Justierung und Kalibrierung die Richtigkeit der nachfolgenden Messungen. Sie hängt damit sowohl vom Zeitaufwand als auch von der Zahl und der Qualität der verwendeten Standardproben ab. In der Praxis ist diese Prozedur auf wenige Standardproben beschränkt, so daß die real mögliche Richtigkeit der Meßweise in einem bestimmten Meßbereich in der Regel nicht ausgeschöpft wird. Denn dazu müßten Standardproben zur Verfügung stehen, wie sie in Zahl und Qualität bei der Erstkalibrierung benutzt worden sind.

Es ist bisher keine Vorrichtung bekannt, die eine hochgenaue Erstkalibrierung so konservieren kann, daß Nachkalibrierungen oder Neukalibrierungen (für gleichartige Geräte) entfallen, und die damit auch, außer zu Kontrollzwecken, keine Standardproben benötigt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Vermeidung von Nach- oder Neukalibrierungen und somit eine wesentliche Erhöhung der Effektivität des Meßablaufs beim Nutzer sowie eine Senkung des Aufwandes beim Hersteller der Vorrichtung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, an sich bekannte technische Mittel zur RFA galvanischer Überzüge für die Bestimmung von deren Flächenmasse(n) und/oder Zusammensetzung so zu modifizieren und zu kombinieren und im Zusammenhang damit Auswertelgorithmen anzuwenden, daß eine Nachkalibrierung einer entsprechenden Vorrichtung mit Hilfe von Standardproben (Eichproben) entfällt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Schichtanalyse, d. h. zur Bestimmung von Flächenmasse(n) und/oder Zusammensetzung insbesondere galvanischer Überzüge nach dem Röntgenfluoreszenzprinzip besteht aus einer Strahlenquelle, einer Detektionseinheit und einer Auswerteeinheit und ist dadurch gekennzeichnet, daß

- als Strahlenquelle eine Röntgenröhre mit einem Anodenmaterial der Ordnungszahl < 50 eingesetzt ist, die entweder als Endfensterröhre mit einer in Transmissionsgeometrie arbeitenden Anode aufgebaut ist oder einen zusätzlichen Filter für die Nutzstrahlung aus dem Anodenmaterial oder aus einem Material mit einer gegenüber dem Anodenmaterial um 1 verminderten Ordnungszahl besitzt,
- als Detektionseinheit mehrere parallel arbeitende Proportional- oder Auslösezählrohre dienen, die mit unterschiedlichen Gasfüllungen und/oder mit unterschiedlichen Absorbern ausgerüstet sind, und
- als Auswerteeinheit ein die Zählraten der einzelnen Detektoren zu elementspezifischen normierten Signalen bildender und aus diesen Signalen mittels vorher einmalig kalibrierter an sich bekannter analytischer Beziehungen dann die gesuchte Meßgröße ermittelnder Rechner vorgesehen ist, wobei der der Bildung der elementspezifisch normierten Signale zugrunde liegende Algorithmus allein mit Reinelementmessungen einstellbar ist.

Die spezielle Strahlenquelle garantiert, daß die Probe im wesentlichen nur mit monoenergetischer Strahlung beaufschlagt wird, während die Strahlungsdetektoren unterschiedliche Verläufe der Ansprechwahrscheinlichkeit besitzen. Das bildet die Voraussetzung dafür, daß aus den Zählraten elementspezifische normierte Signale gebildet werden können, d. h. Größen, die jede näherungsweise eine Maß für nur eine der von der Probe emittierten FS-Komponenten ist. Diese Signale dienen schließlich dazu, über einen einmalig ermittelten Modellzusammenhang die aus ihnen gesuchten Werte der Flächenmasse(n) und/oder der Zusammensetzung zu berechnen.

Wir bezeichnen die gesuchte Flächenmasse oder Zusammensetzung mit x und setzen voraus, daß ein meßtechnisch nutzbarer und ausreichend empfindlicher Zusammenhang zwischen dieser Größe x und den Zählraten Z_i ($i = 1 \dots l$) der insgesamt l Detektoren existiert.

Unter dem o. g. Zusammenhang soll eine analytische Beziehung

$$x = f(Y_1 \dots Y_L) \quad (1)$$

verstanden werden, deren Variable Y_i ($i = 1 \dots L$) die Fluoreszenzintensitäten des Elements i der Probe, d. h. die elementspezifischen normierten Signale, repräsentieren. Ihre Anzahl L ergibt sich aus dem Meßproblem, also aus welchen Elementen Schicht(en) und Unterlage bestehen, es muß aber stets $L < l$ gelten (l = Zahl der Detektoren). Solche Elemente, deren Fluoreszenzstrahlung nicht angeregt und/oder nicht registriert werden kann, bleiben von der Betrachtung ausgeschlossen.

Die in dem Ausdruck (1) enthaltenen Konstanten oder Parameter sind hier als bekannt vorausgesetzt, sie können z. B. mit Hilfe von Standardproben ermittelt werden, was aber im Sinne der Erfindung nur ein einziges Mal zu geschehen braucht.

Die Variablen Y_i (die elementspezifischen normierten Signale) werden aus den gemessenen Zählraten Z_i berechnet, und zwar in einer solchen Art und Weise, daß für eine ebene Probe aus dem reinen Element j die zugehörige Signalgröße $Y_j = 1$ ist, während für alle übrigen $Y_i = 0$ gilt (Orthonormalitätskriterium).

Konkret läßt sich eine lineare Transformation

$$Y_i = \sum_{j=1}^L b_{ij} Z_j' \quad (2)$$

angeben, die die genannte Forderung erfüllt. Dabei bedeuten die Z_j' genau L Stück Zählraten, die aus den vom Meßgerät gelieferten l Stück Z_i durch geeignete Zusammenfassung sich ergeben. Damit ist gemeint, daß zwei oder mehrere Zählraten einfach addiert werden, wobei die günstigste Art dieser Zusammenfassung sich aus einem unten beschriebenen Kriterium ableitet. Für den Fall $l = L$ entfällt eine Zusammenfassung.

Erfindungsgemäß stammen die Signale Z_i aus solchen l Stück Detektoren, die für die Fluoreszenzintensitäten der L verschiedenen Elemente Ansprechwahrscheinlichkeiten $E_i(i)$ haben, daß sich aus den l Vektoren $E_i = E_i(i)$ wenigstens L Stück finden lassen, die untereinander linear unabhängig sind. Hierbei bezeichnet $E_i(i)$ die Ansprechwahrscheinlichkeit für die Fluoreszenzstrahlungskomponente i ($i = 1 \dots L$) des i -ten Detektors ($i = 1 \dots l$).

Diese Forderung läßt sich mit bekannten technischen Mitteln erreichen, etwa durch Verwendung von Absorbern mit energieabhängiger Durchlaßcharakteristik (auch K-Kanten-Filter) oder durch Verwendung unterschiedlicher Gasfüllungen und Fülldrucke der Zählrohre.

Ein allgemeines Kriterium für die Optimierung dieser technischen Mittel und auch, falls notwendig, für die erwähnte Zusammenfassung von Zählraten (falls $L < l$ ist) wird im folgenden aufgestellt:

Es sind zur Lösung eines Meßproblems L Stück elementspezifische Fluoreszenzintensitäten $Y_1 \dots Y_L$ aus l Stück Zählraten $Z_1 \dots Z_l$ zu bestimmen, die aus Detektoren stammen, für die o. g. Bedingung erfüllt ist.

Ausgegangen wird von einem konkreten Zustand einer Meßapparatur, der durch die Art der Strahlenquelle und der verwendeten Detektoren einschließlich aller technischen Mittel (wie Absorber) gekennzeichnet ist. Weiterhin sei für $L < l$ schon eine (zunächst beliebige) Art der Zusammenfassung der l gemessenen Zählraten zu L Stück vorgenommen. Man bestimmt jetzt experimentell die Zählraten $Z_1, \dots, Z_l$ für massive ebene Proben der reinen Elemente, die den $Y_1, \dots, Y_L$ entsprechen. Nach der zunächst angenommenen Art der Zusammenfassung entstehen daraus Zählraten $Z'_1, \dots, Z'_L$, und zwar für jedes Element m , die mit $Z'_k(m)$ bezeichnet werden ($k = 1 \dots L$). Eingesetzt in Gl. (2) ergeben sich unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsbedingung (s. o.) für jedes reine Element m ($m = 1 \dots L$) L Stück Gleichungen des Typs

$$Y_l(m) = \sum_{k=1}^L b_{lk} Z'_k(m) = \begin{cases} 0 & \text{für } l \neq m, \\ 1 & \text{für } l = m. \end{cases} \quad (3)$$

Dies sind L^2 Bestimmungsgleichungen für die Matrixelemente b_{lk} .

Damit ist ein Algorithmus angegeben, der aus Reinelementmessungen, die den Zustand der Apparatur widerspiegeln, und aus der Art der Bildung der zusammengefaßten Zählraten Z'_k die Matrixelemente aus Gl. (2) ermittelt. Das gesuchte allgemeine quantitative Kriterium wird jetzt mit Hilfe der Größe

$$F = \sum_{m=1}^L \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^L b_{lk}^2 Z'_k(m) \quad (4)$$

definiert. Sie soll minimal sein. Das heißt, daß innerhalb der technischen Möglichkeiten und innerhalb der Möglichkeiten zur Bildung der Z'_k diejenige Variante optimal für die Lösung des Meßproblems ist, für die sich der kleinste Wert für F ergibt. Damit ist der Weg zur Messung und Berechnung der elementspezifischen Fluoreszenzintensitäten Y_l angegeben, welche die Variablen des kalibrierten Zusammenhangs lt. Gl. (1) bilden. Apparative Drifts oder exemplarbedingte Eigenschaften des Meßgeräts lassen sich allein durch Justierung mit Reinelementmessungen berücksichtigen, indem die Matrixelemente b_{lk} aus diesen mit den Bestimmungsgleichungen (3) berechnet werden.

Ausführungsbeispiel

Es sollen die Flächenmassen des Zweifachschichtsystems Ni/Cu/Fe (vernickelter Stahl mit Cu-Zwischenschicht) bestimmt werden. Dabei soll unter Verwendung der Dichte $8,8 \text{ g/cm}^3$ für Ni und $8,9 \text{ g/cm}^3$ für Cu das Meßergebnis in Mikrometer ausgedrückt werden. Dazu wird eine Vorrichtung eingesetzt, die als Strahlenquelle eine mit 25 kV betriebene Endfensterröhre mit einer Ge-Anode, die in Transmission arbeitet, vier gleichartige Proportionalzählrohre zum Strahlungsnachweis und einen Mikrorechner als Auswerteeinheit besitzt. Die geforderten unterschiedlichen Ansprechcharakteristiken der Zählrohre werden durch den Einsatz von Absorptionsfiltern aus Fe (Nr. 1), Co (Nr. 2), Al (Nr. 3) und Ni (Nr. 4) realisiert. Da die elementspezifischen Fluoreszenzintensitäten von $L = 3$ Elementen (Ni, Cu und Fe) zu ermitteln sind, erfolgt eine Zusammenfassung

$$\begin{aligned} Z'_1 &= Z_1, \\ Z'_2 &= Z_2, \\ \text{und } Z'_3 &= Z_3 + Z_4, \end{aligned} \quad (4)$$

so daß mit Gl. (2) die elementspezifischen normierten Größen:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \text{das Signal der Deckschicht (Ni),} \\ Y_2 &= \text{das Signal der Zwischenschicht (Cu) und} \\ Y_3 &= \text{das Signal des Substratmaterials (Fe)} \end{aligned}$$

zur Verfügung stehen.

Die Aufgabe besteht jetzt darin, aus diesen Größen die Schichtdickenwerte d_1 und d_2 von Deck- und Zwischenschicht zu berechnen. Dazu wird der modifizierte Polynomansatz

$$d_{1,2} = \sum_{i=1}^5 (A_i \cdot R_i / (R_i + aa) + B_i \cdot R_i / (R_i + aa \cdot RN)) \quad (5)$$

benutzt. Darin bedeuten

$$\begin{aligned} R_1 &= Y_1 / (Y_2 + Y_3), \\ R_2 &= Y_2 / (Y_2 + Y_3) \quad \text{für } d_1 \text{ oder} \\ &= Y_2 \cdot (1 + d_1^2 / ab) / (Y_2 / ab + Y_3) \quad \text{für } d_2, \\ R_3 &= R_1^2, \\ R_4 &= R_1 \cdot R_2 \text{ und} \\ R_5 &= R_2^2, \end{aligned}$$

Außerdem ist

$$RN = aa \cdot R_i / (R_i + aa) + 1.$$

Die A_i , B_i , aa und ab sind freie Parameter, die für die Berechnung von Deck- und Zwischenschicht unterschiedliche Werte annehmen (wobei aber ab bei der Deckschicht wegfällt).

Die Kalibrierung erfolgte experimentell gestützt, indem Ni- und Cu-Folien bekannter Dicke auf einer massiven Fe-Unterlage in verschiedenen Kombinationen gemessen worden sind. Zu jedem Paar von Schichtdickenwerten (d_1 und d_2) wurden die Signalwerte Y_1 , Y_2 und Y_3 bestimmt. Insgesamt standen 60 solcher Wertesätze zur Verfügung.

Mit Hilfe eines Rechenprogramms wurden die freien Parameter der Modellgleichung (5) nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgerechnet. Das Ergebnis zeigt die Tabelle 1.

Umfangreiche Erprobungen dieser Kalibrierung bei Durchführung mehrerer Veränderungen, wie das Auswechseln von Kollimatoren und Blenden, der Röhrenleistung und auch Eingriffe in die Elektronik zeigten die volle Funktionsfähigkeit der Erfindung. Die angegebene Kalibrierung ist auch auf andere Geräte desselben Typs übertragbar. Sämtliche Veränderungen sind allein über die Bestimmung der Matrixelemente b_{ik} von Gl. (2) auf der Basis von Reinelementmessungen berücksichtigt worden.

Tabelle 1

Parameter der Kalibrierung lt. Gl. (5)

Parameter	Deckschicht	Zwischenschicht
A (1)	61,045	–38,984
A (2)	4,170	–5,343
A (3)	–7,650	8,678
A (4)	–1,093	–9,271
A (5)	–0,892	7,434
B (1)	–3,123	49,802
B (2)	–1,425	50,072
B (3)	–21,460	24,764
B (4)	–0,226	–30,026
B (5)	–8,619	15,706
aa	12	10
ab	–	10