

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02842 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 23/223 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLZ, Thomas
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02052 [DE/DE]; Schänkenweg 12, D-01109 Dresden (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 2000 (22.06.2000) (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Gostritzer Strasse 61-63, D-01217 Dresden (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).
(30) Angaben zur Priorität: 199 32 275.9 6. Juli 1999 (06.07.1999) DE Veröfentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröfentlichen nach Erhalt des Berichts.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
D-80636 München (DE).
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANALYSIS DEVICE WHICH USES X-RAY FLUORESCENCE

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE

(57) Abstract: The invention relates to an analysis device which uses x-ray fluorescence, in which X-rays from an X-ray source are directed at a sample which is located on a sample carrier and the fluorescent radiation is measured by a detector. The aim of the invention is to increase the detection sensitivity for all manner of samples, in particular, in relation to the analysis of the total reflection X-ray fluorescence. To this end, the sample to be analysed is placed on a multi-layer system, or a fluidic sample flows over a multi-layer system of this type. Said multi-layer system consists of at least two or more individual layers which are arranged in a periodically repeating pattern. Neighbouring individual layers consist of materials with a different X-ray optical refractive index, whereby the period thickness d in the multi-layer system and the angle of incidence θ of the X-rays satisfy the BRAGG equation for the wavelength of X-rays that is used.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Röntgenfluoreszenzanalyse, bei der Röntgenstrahlung einer Röntgenstrahlungsquelle auf eine auf einem Probenträger befindliche Probe richtet und die Fluoreszenzstrahlung mit einem Detektor gemessen wird. Dabei soll die Nachweisempfindlichkeit, insbesondere gegenüber der Totalreflexionröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) für verschiedenste Proben erhöht werden. Zur Lösung dieses Problems wird die zu analysierende Probe auf einem Multischichtsystem angeordnet oder eine fluidische Probe strömt über ein solches Multischichtsystem. Das Multischichtsystem besteht aus mindestens zwei oder mehreren sich periodisch wiederholend angeordneten Einzelschichten. Benachbarte Einzelschichten bestehen aus Materialien mit unterschiedlichem röntgenoptischen Brechungsindex, wobei die Periodendicken d im Multischichtsystem und der Einfallswinkel θ der Röntgenstrahlung, bei der verwendeten Röntgenstrahlungswellenlänge λ , die BRAGG'sche-Gleichung erfüllen.



WO 01/02842 A2

Vorrichtung zur Röntgenfluoreszenzanalyse

5

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Röntgenfluoreszenzanalyse nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Durchführung solcher Analysen und die Verwendung der Vorrichtung. Die Vorrichtung ist insbesondere für die Spurenelementanalyse geeignet und hat insbesondere in der Umweltanalyse sowie in der Dünnschichttechnik (Halbleitertechnik) mögliche Anwendungsgebiete.

15

Die höchste Nachweisempfindlichkeit erreicht man in der Röntgenfluoreszenzanalyse dadurch, daß Röntgenstrahlung mit einem Einfallswinkel, bei dem Totalreflexion auftritt, auf eine Probe auf einen Probenträger gerichtet wird, dabei muß durch die stofflichen Eigenschaften des Probenträgermaterials bedingt, der Einfallswinkel kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion θ_c sein. Der Grenzwinkel θ_c ergibt sich aus dem Brechungsindex ($n = 1 - \delta + i\beta$; $1 - \delta \rightarrow$ Realteil (Dispersion) $i\beta \rightarrow$ Imaginärteil (Absorption)) des Probenträgermaterials zu $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ (θ_c [rad] im Bogenmaß). Der Grenzwinkel θ_c ist umso kleiner je größer die Photonenenergie der verwendeten Strahlung ist und liegt z.B. bei Mo K-Strahlung für einen Quarzträger bei ca. $0,1^\circ$. Je kleiner aber der Einfallswinkel θ_c ist, umso größer ist die Projektion des Primärstrahlquerschnittes auf dem Probenträger. Die Nachweisempfindlichkeit (bezogen auf die Zahl der nachzuweisenden Atome pro Fläche) der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) wird daher im wesentlichen durch die erreichbare Photonendichte der anregenden Primärstrahlung pro Flächeneinheit begrenzt.

35

Die Erhöhung der Photonendichte der Röntgenstrahlung durch Fokussierung poly- oder monochromatischer Strahlung ist möglich, besitzt aber aufgrund der kleinen Winkel θ_c kaum praktische Bedeutung.

5

Bei der Totalreflexion ist der im Probenträger gebrochene Strahlungsanteil zur exponentiell in die Tiefe abklingenden Oberflächenwelle degradiert und die Eindringtiefe (nur wenige Nanometer i.a. <10 nm) der Röntgenstrahlung in die Probe ist dispersionskontrollier. Typischerweise mehr als 95% der einfallenden Strahlung werden reflektiert.

10

Durch die Begrenzung des mit der Probe anregten Probenträgervolumens auf wenige Nanometer ist ein sehr hohes Signal- zu Untergrund-Verhältnis zu verzeichnen. Die in diesem oberflächennahen Bereich erzeugten Anteile des Untergrundes erreichen aber den Detektor in ungeschwächter Form und werden demzufolge mitgemessen.

15

20

Eine auf diesen Erkenntnissen beruhende Meßanordnung ist in EP 0 456 897 A1 beschrieben. Dort wird eine Röntgenstrahlungsquelle verwendet, deren Röntgenstrahlung mittels mindestens einer Reflektoreinheit unter den Bedingungen der Totalreflexion auf einen Probenträger gerichtet wird. Die so angeregte Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Detektor gemessen und die Probe entsprechend analysiert. Ein zweiter Detektor erfaßt die auf dem Probenträger reflektierte Röntgenstrahlung und durch winkelaufgelöste Messung kann durch entsprechende Manipulation der Reflektoreinheit und des Probenträgers die Einhaltung des Grenzwinkels der Totalreflexion nachjustiert werden.

25

30

35

Die jeweilige Probe wird unmittelbar auf den Proben-
träger angeordnet. Auf der Reflektoreinheit ist eine
sich periodisch wiederholende Folge von zwei oder
mehr Schichten, aus Materialien mit unterschiedlichem
5 Brechungsindex ausgebildet. Dabei sind Schichten ge-
nannt von denen bei einem solchen Schichtpaar zumin-
dest eine Schicht relativ großatomig ist. Es werden
also sogenannte Vielschichtspiegel zur Beugung der
Röntgenstrahlung an der Reflektoreinheit benutzt. Die
10 Fluoreszenzanregung erfolgt aber ausschließlich unter
den Bedingungen der Totalreflexion auf dem Probenträ-
ger unter in Kaufnahme der genannten und bekannten
Nachteile.

15 Es ist daher Aufgabe der Erfindung die Nachweisemp-
findlichkeit für verschiedenste Proben zu erhöhen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen
des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen
20 und Weiterbildungen der Erfindung sind mit den in den
untergeordneten Ansprüchen enthaltenen Merkmalen er-
reichbar.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird die Strah-
25 lung einer Röntgenstrahlungsquelle zur Fluoreszenz-
anregung einer Probe, die fest oder fluidisch sein
kann, auf ein als Probenträger dienendes Multi-
schichtsystem gerichtet. Das Multischichtsystem be-
steht aus einer Anzahl von mindestens zwei Schichten,
30 die jeweils aus Materialien mit unterschiedlichem
röntgenoptischen Brechungsindex bestehen. Die Peri-
odendicke d einer Periode erfüllt die BRAGG'sche-
Gleichung unter Berücksichtigung des Einfallswinkels
 θ_m der Strahlung mit λ auf die Oberfläche des Multi-
35 schichtsystems. Die Periodendicke d und die Folge von

Einzel-schichten kann für jeweils benachbarte Perioden im Multischichtsystem konstant sein, wobei man in diesem Fall von periodisch aufgebauten Multischichtsystemen sprechen kann.

5

Es besteht aber auch die Möglichkeit, den Aufbau des Multischichtsystems über die Änderung einer oder mehrerer Einzelschichtdicken so zu modifizieren, daß gegenüber dem periodischen Aufbau eine höhere Reflektivität und/oder eine kleinere Winkelakzeptanz bei vorgegebenen θ_m und Wellenlänge λ der einfallenden Röntgenphotonen erzielt wird. Man spricht in diesem Fall von aperiodisch aufgebauten Multischichtsystemen.

10

15

Bei Verwendung einer oder mehrerer Reflektoreinheit(en) muß beachtet werden, daß die Periodendicke d_j jedes Flächenelementes A_j des Multischichtsystems auf einer Reflektoreinheit so gewählt werden muß, daß die von diesem Multischichtsystem reflektierten und auf das auf dem Probenträger angeordnete Multischichtsystem gerichteten Röntgenphotonen die BRAGG'sche Gleichung am Probenort erfüllen. Dabei kann eine Beeinflussung des Einfallswinkels der Strahlung durch Bewegung des Probenträgers und/oder mit mindestens einer Reflektoreinheit, die im Strahlengang zwischen Röntgenstrahlungsquelle und Oberfläche des Multischichtsystems angeordnet ist, erfolgen.

20

25

30

Auf das verwendete Multischichtsystem auf dem Probenträger kann unter Berücksichtigung der BRAGG-Beziehung

$$m \cdot \lambda = 2d_{\text{eff}} \cdot \sin \theta_m$$

35

$$m - \text{ganzzahlig } 1, 2, 3 \dots$$

$$d_{eff} = d \left(1 - \frac{\bar{\delta}}{\sin^2 \theta_m} \right)$$

{ d Periodendicke des Multischichtsystems

$$\bar{\delta} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^m d_i \delta_i$$

5

nach der Dicke gewichtetes Mittel der Realteile des Brechungsindex aller Schichten einer Periode }

- 10 die Strahlung mit einem wesentlich größeren Einfallswinkel auf die Oberfläche des Multischichtsystems gerichtet werden, als dies bei Totalreflexion der Fall ist. Dabei kann die Photonendichte/Flächenelement der anregenden Röntgenstrahlung um den Faktor
- 15 $\sin \theta_m / \sin \theta_c$ größer sein, als dies bei Totalreflexion der Fall ist, wenn der reflektierte Strahlungsanteil prozentual im gleichen Bereich, wie bei einer Totalreflexion liegt. θ_m ist hierbei der BRAGG-Winkel des m-ten Maximums, der größer als der Grenzwinkel
- 20 für Totalreflexion θ ist und der im wesentlichen von der Periodendicke d der Schichtpaare des Multischichtsystems bestimmt wird und nicht von δ Werten der Schichten bestimmt wird.
- 25 Die höchsten Reflektivitäten von Multischichtsystemen findet man in der 1. Ordnung ($m = 1$).

In Abhängigkeit der Größe der Reflektivität bildet sich auf der Oberfläche des auf dem Probenträger an-

geordneten Multischichtsystem ein stehendes Wellenfeld aus, das zur Fluoreszenzanregung der Probe ausgenutzt werden kann. Bei geeigneter Wahl von Periodenzahl, Periodendicke und Schichtmaterialien im Multischichtsystem können Reflektivitäten erreicht werden, die fast denen bei Totalreflexion entsprechen ($R > 90\%$).

Das Multischichtsystem kann, z.B. mit bekannten Verfahren der Dünnschichttechnik (PLD, CVD, Sputtern o.a.) auf einem Substrat ausgebildet werden.

Die Einzelschichten und das Substrat sollten aus Elementen bzw. Verbindungen von Elementen mit Ordnungszahlen $Z < 10$ bestehen. Die Fluoreszenzlinien der Schicht- und gegebenenfalls Substratmaterialien liegen dadurch nicht im Energieintervall der nachzuweisenden Elemente in der Probe und tragen nicht zum Untergrund bei. Dadurch können Elemente mit größeren Ordnungszahlen mit hoher Nachweisempfindlichkeit detektiert werden.

Geeignete Elemente sind H, B, Be, Li, N und C sowie die Verbindungen B_4C und CN_x . Günstig können auch die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs, als diamantähnlicher und graphitähnlicher Kohlenstoff, in einem Schichtpaar eingesetzt werden. Ebenfalls sind organische Kohlenstoff-Verbindungen bestehend aus C, N, O und H denkbar.

Glaskohlenstoff ist ein geeignetes Substratmaterial, auf dem ein entsprechendes Multischichtsystem ausgebildet werden kann. Glaskohlenstoff ist z.B. unter der Bezeichnung Sigradur kommerziell erhältlich.

35

Vorteilhaft ist es, ein solches Multischichtsystem, auch zur Strahlformung und/oder Monochromatisierung auch auf mindestens einer Reflektoreinheit zu verwenden, damit die Fluoreszenzlinien der Reflektoreinheit(en) nicht im nachzuweisenden Energieintervall liegen.

Mit der Erfindung kann gegenüber der herkömmlichen Totalreflexionsröntgenanalyse die Photonendichte der anregenden Röntgenstrahlung um ein Mehrfaches erhöht werden, ohne daß eine Verschlechterung des Signal-Untergrund-Verhältnisses auftritt. Außerdem ist eine effektivere Fokussierung polychromatischer Röntgenstrahlung möglich, wobei hierzu nachfolgend noch auf mögliche Realisierungen hingewiesen wird. Bei der Fokussierung sollte beachtet werden, daß jedes Photon im Auftreffpunkt auf das Multischichtsystem die BRAGG-Bedingung erfüllt. Realisierbar ist dies, wenn die Wellenlänge der einfallenden Photonen entsprechend der BRAGG'schen Gleichung mit dem Einfallswinkel steigt, also eine richtungsabhängige Monochromatisierung jedes Teilstrahles erfolgt.

Unter Einhaltung dieser Bedingung kann mit einer Reflektoreinheit polychromatische Anregungsstrahlung mit einem Öffnungswinkel der konvergenten Strahlung, der um ein Vielfaches größer als der Einfallswinkel für Totalreflexion ist, auf die Oberfläche des auf dem Probenträger angeordneten Multischichtsystems fokussiert werden.

So kann eine divergente polychromatische Röntgenstrahlung mittels elliptisch gekrümmter Gradientenschichtsysteme auf mindestens einer Reflektoreinheit in eine solche polychromatische, d.h. richtungsabhän-

gig monochromatisierte Strahlung umgewandelt werden, die auf die Oberfläche des auf dem Probenträger angeordneten Multischichtsystems entsprechend der Reflexionsbedingungen fokussiert werden kann.

5

In analoger Weise kann parallele polychromatische Strahlung mit parabolisch gekrümmten Gradientenmultischichtsystemen auf eine Probe fokussiert werden.

10

Für die Fokussierung der Röntgenstrahlung auf ein auf dem Probenträger angeordnetes Multischichtsystem kann auch ein Multischichtsystem einer Reflektoreinheit mit der Form einer logarithmischen Spirale verwendet werden.

15

Wird die Strahlung nicht auf das Multischichtsystem auf dem Probenträger fokussiert, besagt die BRAGG'sche Gleichung, daß monochromatische Parallelstrahlung einfallen muß.

20

Eine divergente polychromatische Röntgenstrahlung kann mit einem entsprechenden parabolisch gekrümmten Multischichtsystem, dessen Periodendicken d der Schichtpaare als Gradientenperiodendicken gewählt sind, in eine monochromatische parallele Strahlung umgewandelt werden, wobei die Periodendickenvertiefung im Multischichtsystem auf einer Reflektoreinheit sichert, daß die auf das auf einen Probenträger angeordnete Multischichtsystem auftreffende Röntgenphotonen, die BRAGG'sche Gleichung erfüllen.

30

Parallele polychromatische Strahlung kann mit einem ebenen Multischichtsystem, mit konstanter Periodendicke d in eine monochromatische parallele Strahlung umgewandelt werden.

35

Für den gleichzeitigen Nachweis der Fluoreszenzstrahlung verschiedener Elemente kann ein energiedispersiver Detektor zur Erfassung der Fluoreszenz verwendet werden.

5

Vorteilhaft ist es, den Detektor für die Energieauflösung zu kühlen, wobei ein peltiergekühlter Detektor mit Lithium-Peltierelement oder flüssiger Stickstoff verwendet werden kann.

10

Außerdem besteht die Möglichkeit eine Polykapillaroptik zwischen dem Detektor und dem auf dem Probenträger angeordneten Multischichtsystem anzuordnen, um eine orts aufgelöste Messung zu ermöglichen. Der Fokus der Polykapillaroptik wird dabei auf die Probe durch Höhenverschiebung justiert.

15

Für verschiedene Applikationen kann es günstig sein, den Probenträger zu temperieren. So können bei Bedarf feste bzw. flüssige Proben durch Erwärmung verdampft und die Fluoreszenz-Analyse im Nachgang dazu durchgeführt werden.

20

Für bestimmte Proben bzw. Analysen kann aber auch eine Kühlung sinnvoll sein.

25

Als Röntgenstrahlungsquellen können Synchrotrone, Drehanoden oder auch Röntgenröhren verwendet werden. Dabei sind lediglich die verschiedenen Strahlungsdivergenzen (z.B. Mikrofokus oder Feinfokusröhren) und Wellenlängen, insbesondere beim Layout des/der Multischichtsysteme(s) zu berücksichtigen. Der modulare Aufbau der Meßanordnung sichert die einfache Anpassung an die verschiedenen Röntgenstrahl-Quellen.

30

35

Vorteilhaft ist es außerdem, wenn die Einhaltung des BRAGG-Winkels und des BRAGG-Maximums mittels eines zweiten Detektors überwacht wird. Dieser mißt die Intensität der an der Oberfläche des auf dem Proben-
5 träger angeordneten Multischichtsystems reflektierten Strahlung. Dabei erfolgt sinnvollerweise eine orts aufgelöste Messung, z.B. mit einem zeilenförmig ausgebildeten Detektor oder einem Detektorarray. An-
10 hand der gemessenen Strahlungsintensität kann die Strahlführung und hier der Einfallswinkel der anre- genden Strahlung auf die Oberfläche des Multischicht- systems entsprechend so variiert werden, daß maximale Intensität gemessen wird. Hierzu kann die Position
15 des Multischichtsystems auf dem Probenträger in Bezug zur einfallenden Röntgenstrahlung, durch z.B. hori- zontale und/oder vertikale Verschiebung oder ein Ver- schwenken, um eine Horizontalachse, angepaßt werden, um im optimalen Bereich zu messen.

20 Eine entsprechende Beeinflussung kann aber auch al- lein oder zusätzlich durch entsprechende Bewegungen an der/den Reflektoreinheit(en) erreicht werden. In jedem Fall ist jedoch eine Positioniermöglichkeit in mindestens einem Freiheitsgrad für Probenträger und/-
25 oder Reflektoreinheit wünschenswert.

Werden mehrere Reflektoreinheiten nacheinander im Strahlengang der anregenden Strahlung angeordnet, kann die Strahlrichtung in verschiedenster Form, je
30 nach Anzahl und Winkelausrichtung, beeinflußt werden.

Die Erfindung kann vorteilhaft für die Umweltanalyse und hier insbesondere für den Nachweis geringster Konzentrationen toxischer bzw. anderer Stoffe einge-
35 setzt werden.

Eine andere Verwendungsmöglichkeit wäre die on-line Überwachung von Vakuumbeschichtungsverfahren, wobei hier die Beschichtungsatmosphäre überwacht werden kann.

5

In der Halbleitertechnik/Mikroelektronik steigen die Anforderungen an die chemische Reinheit der Wafer ständig. Demzufolge muß die Nachweisempfindlichkeit auch verbessert werden. Dies ist durch Kombination des bekannten VPD-Verfahrens mit der Erfindung und der so erreichbaren Senkung der Nachweisgrenze möglich.

10

Wie bereits erwähnt, können Proben in verschiedenster Phase analysiert werden.

15

(a) Für Fluide ist es jedoch von Bedeutung diese unter bestimmten Strömungsbedingungen in bzw. über den Analysebereich an der Oberfläche des auf dem Probenträger angeordneten Multischichtsystems zu führen.

20

(b) So können partikelförmige Proben auf einem Multischichtsystem analysiert werden.

25

(c) Eine flüssige Probe kann z.B. mittels VPD (Vapour phase decomposition) von einem Si-Wafer gewonnen werden oder, wie z.B. Seewasser direkt aus der Umwelt entnommen werden.

30

Die Vorrichtung kann mit ihren verschiedenen Elementen in einem geschlossenen Gehäuse ausgebildet sein. Im Gehäuse kann die jeweilige Analyse im Vakuum durchgeführt werden. Es kann jedoch auch in einer inerten Stickstoff- oder Heliumatmosphäre oder andere

35

Gasatmosphären ($Z \leq 10$) detektiert werden, wenn z.B. die Fluoreszenz des in der Luft enthaltenen Argons stark zum Untergrund beiträgt.

5 Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

Dabei zeigen:

- 10 Figur 1 den schematischen Aufbau eines Beispiels einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;
- Figur 2 a - d Diagramme des einfallswinkelabhängigen Reflexionsvermögens;
- 15 Figur 3 ein Diagramm des reflektierten und absorbierten Strahlungsanteils im Silizium;
- Figur 4 ein Diagramm des reflektierten und absorbierten Anteils von Strahlung,
- 20 bei einem Multischichtsystem mit alternierend angeordneten C/C-Einzel-schichten;
- Figur 5 ein Diagramm des im BRAGG-Maximum minimierten absorbierten Strahlungsanteils;
- 25 Figur 6 die Intensität eines stehenden Wellenfeldes ausgehend oberhalb der Oberfläche eines C/C-Multischichtsystems bis in das Multischichtsystem hinein;
- 30 Figur 7 eine schematische Darstellung, wie eine divergente Röntgenstrahlung in eine parallele monochromatische Strahlung umgewandelt werden kann und
- Figur 8 eine schematische Darstellung, wie
- 35 eine parallele Röntgenstrahlung auf

eine Oberfläche fokussiert werden kann.

In der Figur 1 ist ein Beispiel einer erfindungsgemä-
5 ßen Vorrichtung schematisch gezeigt. Dabei ist eine
Röntgenstrahlquelle 1 an ein Gehäuse 10 angeflanscht
und über eine Strahleintrittsöffnung 11, mit bzw.
ohne Fenster wird Röntgenstrahlung auf eine Reflektoren-
einheit 2 gerichtet, auf deren reflektierender Flä-
10 che ein Multischichtsystem 2a ausgebildet ist, das
die Bedingungen, wie sie im allgemeinen Teil der Be-
schreibung genannt sind, erfüllt. Ein Fenster an der
Strahleintrittsöffnung 11 ist beim Arbeiten im Vakuum
erforderlich. Von der Oberfläche des Multischichtsys-
15 tems 2a wird die Strahlung auf ein zweites Multi-
schichtsystem 4a, das hier auf einem Probenträger 4
angeordnet ist, gerichtet und von der Oberfläche des
Multischichtsystems 4a teilweise reflektiert. Die
Probe 5 befindet sich auf dem Multischichtsystem 4a.

20 Bei Einhaltung der BRAGG-Bedingungen (Periodendicke d
im Schichtstapel und eines entsprechenden Einfallswinkels θ_m ; bevorzugt $m = 1$) bildet sich ein stehendes
Röntgenwellenfeld, mit relativ hoher Intensität
25 oberhalb der Oberfläche des Multischichtsystems 4a
aus und es wird Fluoreszenz in einer dort platzierten
Probe 5 angeregt. Die Fluoreszenz wird mit dem Detektor
6, bevorzugt energiedispersiv gemessen. Der Detektor
6 wird, wie schematisch angedeutet von außen
30 gekühlt.

Zwischen Schichtstapel 4a und Detektor 6 ist optional
für eine orts aufgelöste Messung eine polykapillare
Optik 7 einfügbar.

35

Zur Strahlbegrenzung sind mehrere Blenden 9 vorhanden.

Die Blende 9a, deren Position und Spaltbreite vari-
5 ierbar ist, kann aus dem vom Multischichtsystem 2a
reflektierten Strahl Anteile zur Anregung der Probe
ausblenden. Die Blende 9a kann z.B. zumindest entlang
einer Achse translatorisch verschoben werden. Mittels
einer Blende 9a kann ein bestimmtes Wellenlängen-
10 Teilintervall einer polychromatischen von einem Mul-
tischichtsystem 2a einer Reflektoreinheit 2 auf das
Multischichtsystem 4a fokussierte Strahlung ausge-
blendet werden.

Bei diesem Beispiel ist ein zweiter Detektor 8 vor-
15 handen, mit dem die Einhaltung der BRAGG-Bedingung
überwacht werden kann. In Abhängigkeit der mit dem
zweiten Detektor gemessenen Strahlungsintensität kann
der Einfallswinkel θ_m , bevorzugt mit $m = 1$ nachgere-
20 gelt werden.

Eine entsprechende Beeinflussung des Einfallswinkels
 θ_m kann durch entsprechende Bewegungen der Reflektor-
einheit 2 und/oder des Probensträgers 4, mit einem
25 Manipulator 3 erreicht werden, wobei translatorische
oder auch Schwenkbewegungen, wie mit den verschiede-
nen Doppelpfeilen angedeutet, möglich sind.

Die Figuren 2 und 3 charakterisieren die den Stand
30 der Technik bestimmende TXRF-Methode näher.

Die in den Figuren 2 a bis d gezeigten Diagramme zei-
gen, daß sich in Abhängigkeit vom einfallswinkelab-
hängigen Reflexionsvermögen einer Oberfläche ein mehr
35 oder weniger stark ausgeprägtes stehendes Wellenfeld

oberhalb einer Oberfläche ausbildet. Es kann lokal die vierfache Intensität der eingesetzten Primärstrahlung erreicht werden. In den Figuren 2a und 2b sind die Verhältnisse $S_x = f(z)$ bei Einfallswinkeln unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion und in den Figuren 2c und 2d $\theta > \theta_c$ Einfallswinkel größer als der Grenzwinkel θ_c , bei einer Silizium-Oberfläche und $\text{MoK}\alpha$ - Primärstrahlung berücksichtigt.

Dem in Figur 3 wiedergegebenen Diagramm sind die sich in erster Näherung zu 100% ergänzenden reflektierten und absorbierten Strahlungsanteile am/im Silizium zu entnehmen. Im Inset ist der absorbierte Anteil in Abhängigkeit des Einfallswinkels dargestellt. Nahe θ_c liegt er bei 5%. Dieser Anteil, je nach Wahl des Arbeitspunktes, bildet mit dem an einer Probe gestreuten Strahlungsanteil der Primärstrahlung den Untergrund im gemessenen Signal.

Die Figuren 2a bis 2d und 3 sollen verdeutlichen, wie in der TXRF das sehr gute Signal-Untergrund-Verhältnis zustande kommt und warum das Verfahren auf $\theta < \theta_c$ beschränkt ist. Die Figuren 4 bis 6 sollen zeigen, warum auch im BRAGG-Winkel $\theta_{m=1}$ ein ähnlich gutes Signal-Untergrund-Verhältnis basierend auf einem anderen physikalischen Prinzip entstehen kann.

Für ein Multischichtsystem mit aus alternierend aus diamantähnlichem und graphitähnlichem Kohlenstoff bestehenden Einzelschichten, der auf einem Glaskohlenstoffsubstrat ausgebildet ist, können die verschiedenen berechneten Verhältnisse in den Figuren 4 bis 6 entnommen werden.

Ein C/C Multischichtsystem wurde mit 200 Schichtpaa-

ren und einer Periodendicke $d = 4 \text{ nm}$ berücksichtigt. Die graphitähnlichen Kohlenstoffschichten besitzen eine Dichte von $2,2 \text{ g/cm}^3$ und die diamantähnlichen Kohlenstoffschichten eine Dichte von $3,5 \text{ g/cm}^3$. Daraus resultiert ein ausreichender röntgenoptischer Kontrast zwischen den beiden Kohlenstoffmodifikationen.

Dem Diagramm nach Figur 4 können die reflektierten und im Multischichtsystem absorbierten Anteile der zur Anregung benutzten Primärstrahlung entnommen werden. Es wird deutlich, daß innerhalb des Bereiches der Totalreflexion die Verhältnisse, denen wie sie den Figuren 2 a-d und Figur 3 entnommen werden können, entsprechen. Außerhalb des Totalreflexionsbereiches sind nur nahe dem BRAGG-Maximum entsprechende Reflektivitäten zu verzeichnen, wie dies im Inset dargestellt ist. Der im Substrat absorbierte Anteil hat im Reflektivitätsmaximum seinen kleinsten Wert. Dies trifft auch auf den im Multischichtsystem absorbierten Anteil zu (Figur 5).

Der Anteil der im Substrat absorbiert wird (ca. 5%) kann Streustrahlung erzeugen. Diese gelangt jedoch erst nach Durchgang durch das Multischichtsystem zum Detektor. Bei Einhaltung der BRAGG-Bedingungen wird weniger als 1% absorbiert.

Mit Figur 6 wird die Ausbildung des stehenden Wellenfeldes als Verlauf $S_x = f(z)$ verdeutlicht. Das Wellenfeld bildet sich nicht nur oberhalb der Oberfläche des Multischichtsystems, sondern auch in seinem Inneren aus. Dabei ist eine Intensitätsverringerung mit steigender Tiefe im Multischichtsystem erkennbar.

Die Periode des Wellenfeldes entspricht der Perioden-
dicke d des Multischichtsystems. Infolge der Ausbil-
dung eines stehenden Wellenfeldes erreicht die par-
allel zur Oberfläche verlaufende Komponente der Ener-
giestromdichte $S_x(z)$ auf der Oberfläche des Multi-
schichtsystems lokal Werte, die viermal größer sind,
als die zur Fluoreszenzanregung verwendete Primär-
strahlung.

Für die Anregung der Fluoreszenz in der Probe kann
eine monochromatische Parallelstrahlung verwendet und
damit ein größerer Flächenbereich detektiert werden.

Hierfür kann zum einen eine entsprechende parallele
polychromatische Strahlung (z.B. Synchrotron-
strahlung) verwendet werden, die auf ein ebenes Mul-
tischichtsystem mit konstanter Periodendicke d ge-
richtet wird. Zum anderen kann aber divergente poly-
chromatische Strahlung mit einem parabolisch gekrümm-
ten Multischichtsystem in monochromatische Parallel-
strahlung umgewandelt werden. Das Multischichtsystem
ist als Gradientenschichtsystem ausgebildet, d.h. die
Schichtdicke der Einzelschichten und demzufolge auch
die Periodendicke d ist nicht konstant, sondern sie
steigt von einer Seite des Multischichtsystems zur
anderen kontinuierlich an und zwar so, daß in jedem
Flächenelement auf der parabolisch gekrümmten Fläche
die BRAGG-Bedingung erfüllt ist und maximale Intensi-
tät im Parallelstrahl zu finden ist.

30

Es gilt auf dem Probenträger am Ort der Probe

$$\lambda = 2d \sqrt{\sin^2 \theta_{m=1} - 2\delta}$$

18

 $\bar{\delta}$

= abgeleitet aus dem nach Schichtdicke gewichteten
Mittel der δ -Werte aller Schichten eines Multi-
5 schichtsystems (gebildeter Realteil des
Brechungsindex aller Schichten)

 λ

= Röntgenwellenlänge

 $\theta_{m=1}$

10 = Winkellage BRAGG-Peak 1. Ordnung,

wobei die parabolisch gekrümmte Reflektoreinheit 2
genau dann Parallelstrahlung der Wellenlänge λ er-
zeugt, wenn auf jedem Flächenelement des Multi-
15 schichtsystems 2a gilt:

$$d_{\delta_{Aj}} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta(Aj) - 2\bar{\delta}_{Aj}}}$$

 $\theta(Aj)$

20 = ableitbar aus dem Abstand des Flächenelementes
von dem Parabelparameter p und dem Abstand vom
Fokuspunkt

$$y = \sqrt{2px}$$

25 Dieser Sachverhalt ist schematisch in Figur 7 ge-
zeigt. Für eine solche Strahlungsumwandlung kann min-
destens eine Reflektoreinheit entsprechend ausgebil-

det und verwendet werden.

Es kann aber auch, wie in Figur 8 verdeutlicht, polychromatische Strahlung auf eine Oberfläche zur Detektion einer Probe fokussiert werden.

Hierfür kann ein parabolisch (für einen Parallelstrahl) oder ein elliptisch (für einen divergenten Strahl) gekrümmtes Gradientenschichtsystem verwendet werden. Dabei muß die partielle Monochromatisierung eines j-ten Flächenelements auf das Multischichtsystem 2a so sein, daß die auf dem Multischichtsystem 4a reflektierten Photonen mit der Wellenlänge λ_j mit dem Einfallswinkel $\theta_{j,m=1}$ so auf die Periodendicke d des Multischichtsystems 4a abgestimmt ist, daß für jedes anregende Röntgenphoton auf der Oberfläche die BRAGG'sche Gleichung gilt.

Es gilt für alle $\lambda_j \in (\lambda_1, \lambda_2)$ im Auftreffpunkt F auf dem Multischichtsystem 4a

$$\lambda_i = 2d \cdot \sqrt{\sin^2 \theta_{j,m=1} - 2\delta_{\lambda_i}}$$

$$\bar{\delta}(\lambda_i)$$

(wellenlängenabhängiges mittleres $\bar{\delta}$, gewichtet nach der Schichtdicke - ermittelt aus den δ -Werten aller Schichten)

= Funktion der Wellenlänge mittlerer Realteil des Brechungsindex aller Schichten, bei λ_i .

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Röntgenfluoreszenzanalyse, bei
5 der eine Röntgenstrahlungsquelle Röntgenstrah-
lung auf eine auf einem Probenträger befindliche
Probe richtet und zur Bestimmung der Fluores-
zenzstrahlung ein Detektor vorhanden ist,
dadurch gekennzeichnet, daß die Probe auf einem
10 Multischichtsystem (4a) angeordnet oder eine
fluidische Probe über das Multischichtsystem
(4a) strömt,
wobei das Multischichtsystem (4a) aus mindestens
zwei oder mehreren sich periodisch wiederholend
angeordneten Einzelschichten gebildet ist und
15 benachbarte Einzelschichten aus Materialien mit
verschiedenem röntgenoptischen Brechungsindex
bestehen; und die Periodendicken d im Multi-
schichtsystem (4a) und der Einfallswinkel θ der
Röntgenstrahlung, bei der verwendeten Röntgen-
20 strahlungswellenlänge λ die BRAGG'sche-Gleichung
erfüllen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß das Multischichtsystem (4a) auf
dem Probenträger oder einem Substrat ausgebildet
ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
30 kennzeichnet, daß die Einzelschichten und das
Substrat aus Elementen mit einer Ordnungszahl
 $Z < 10$ oder Verbindungen dieser Elemente beste-
hen.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Röntgenstrahlungsquelle (1) und Multischichtsystem (4a) im Strahlengang der Röntgenstrahlung mindestens eine Reflektoreinheit (2) angeordnet ist.
- 5
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf der/den Reflektoreinheit(en) (2) ein Multischichtsystem (2a), das aus mindestens zwei Einzelschichten oder mehreren sich periodisch wiederholend angeordneten Einzelschichten besteht und jeweils benachbart angeordnete Einzelschichten verschiedene röntgenoptische Brechungsindizie aufweisen.
- 10
- 15
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Periodendicke d der einzelnen Schichtpaare eines Multischichtsystems (2a, 4a) im Bereich zwischen 1 nm bis 20 nm liegt.
- 20
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelschichten aus B_4C , BN, CN_x , B, Be, Li oder aus verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs oder organischen Verbindungen mit C, H, N und O bestehen.
- 25
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Glaskohlenstoff besteht.
- 30
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Fluoreszenzstrahlung ein energiedispersiver Detektor (6) vorhanden ist.
- 35

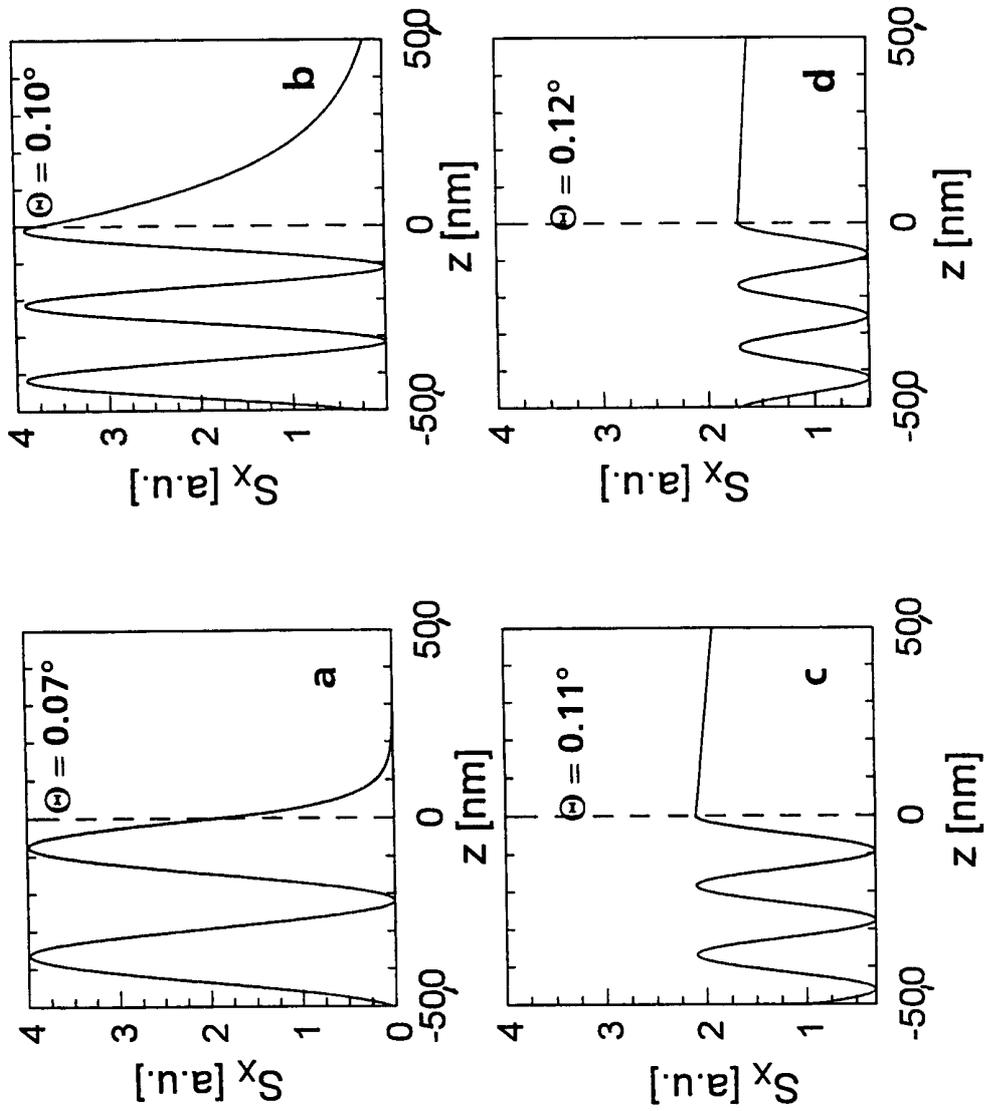
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Detektor (6) und Multischichtsystem (4a) mit Probe für eine ortsaufgelöste Messung der Fluoreszenzstrahlung eine Polykapillaro-
5 strahlungs-optik (7) angeordnet ist.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger (4)
10 temperierbar ist.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein zweiter Detektor (8) zur Messung der Intensität der an der Oberfläche des Multischichtsystems (4a) reflektierten Röntgenstrahlung vorhanden ist.
15
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger (4) mit Multischichtsystem (4a) und/oder die Reflektoreinheit(en) (2) mit mindestens einem Freiheitsgrad translatorisch beweg- und/oder verschwenkbar ist/sind.
20
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente (2, 4, 6, 7, 8) in einem geschlossenen, evakuierbaren oder mit einem inerten Gas befüllbaren Gehäuse aufgenommen sind.
25
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Detektor (6) zur Messung der Fluoreszenzstrahlung gekühlt ist.
30

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Detektor (6) peltiergekühlt ist.
- 5 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Röntgenstrahlungsquelle (1) ein Synchrotron, eine Drehanode oder eine Röntgenröhre ist.
- 10 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß im Strahlengang der Röntgenstrahlung zwischen Röntgenstrahlungsquelle (1) und Probe mindestens eine translatorisch bewegbare Blende (9a) angeordnet ist.
- 15 19. Verfahren zur Durchführung von Röntgenfluoreszenzanalysen mit einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Röntgenstrahlen der Röntgenstrahlungsquelle (1) mit einem die röntgenoptischen Eigenschaften des Multischichtsystems (4a) berücksichtigenden Einfallswinkels θ_m auf die Oberfläche des auf der Oberfläche des Probenträgers (4) angeordneten Multischichtsystems (4a) gerichtet werden, der die BRAGG-Reflexion der einfallenden Röntgenphotonen gewährleistet.
- 20 25 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger (4) mit Multischichtsystem (4a) und/oder die Reflektoreinheit(en) (2) unter Berücksichtigung der mit dem zweiten Detektor (8) gemessenen Intensität der an der Oberfläche des Multischichtsystems (4a) reflektierten Röntgenstrahlung translatorisch verschoben und/oder um eine Achse verschwenkt werden.
- 30 35

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine divergente polychromatische Strahlung mittels eines parabolisch gekrümmten Multischichtsystems (2a), dessen Schichtdickengradienten auf seine Krümmung abgestimmt sind, in monochromatische parallele Strahlung umgewandelt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß parallele polychromatische Strahlung mittels eines ebenen Multischichtsystems (2a) mit konstanter Periodendicke d in eine parallele monochromatische Strahlung umgewandelt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine divergente Röntgenstrahlung mittels einem parabolisch, elliptisch oder in Form einer logarithmischen Spirale gekrümmten Gradientenschichtsystem (2a) auf die Oberfläche des auf dem Probenträger (4) angeordneten Multischichtsystems (4a) fokussiert wird, wobei die Periodendickenverteilung des Multischichtsystems (2a) auf der Reflektoreinheit (2) gewährleistet, daß die auf das Multischichtsystem (4a) gerichteten Röntgenphotonen die BRAGG-Bedingungen erfüllen.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß eine flüssige Probe auf dem Probenträger (4) verdampft und analysiert wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß eine gasförmige Probe über die Oberfläche des Multischichtsystems (4a) geführt wird.
- 5
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilintervall einer polychromatischen auf das Multischichtsystem (4a) fokussierten Röntgenstrahlung mit der Blende (9a) ausgeblendet wird.
- 10
27. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in der Umweltanalytik.
- 15
28. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß eine partikelförmige Probe verwendet wird.
- 20
29. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß eine flüssige Probe, die von einem Si-Wafer mittels VPD genommen worden ist, verwendet wird.
- 25

Simulationsrechnungen für $\lambda=0.0708\text{nm}$ (Mo $K\alpha$)



Figur 2

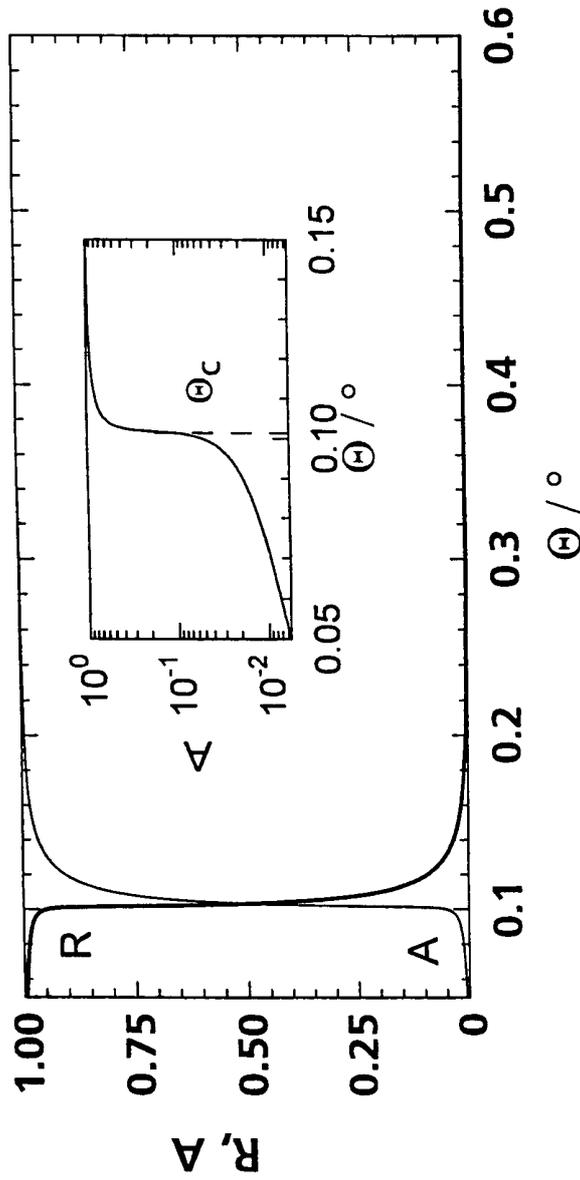
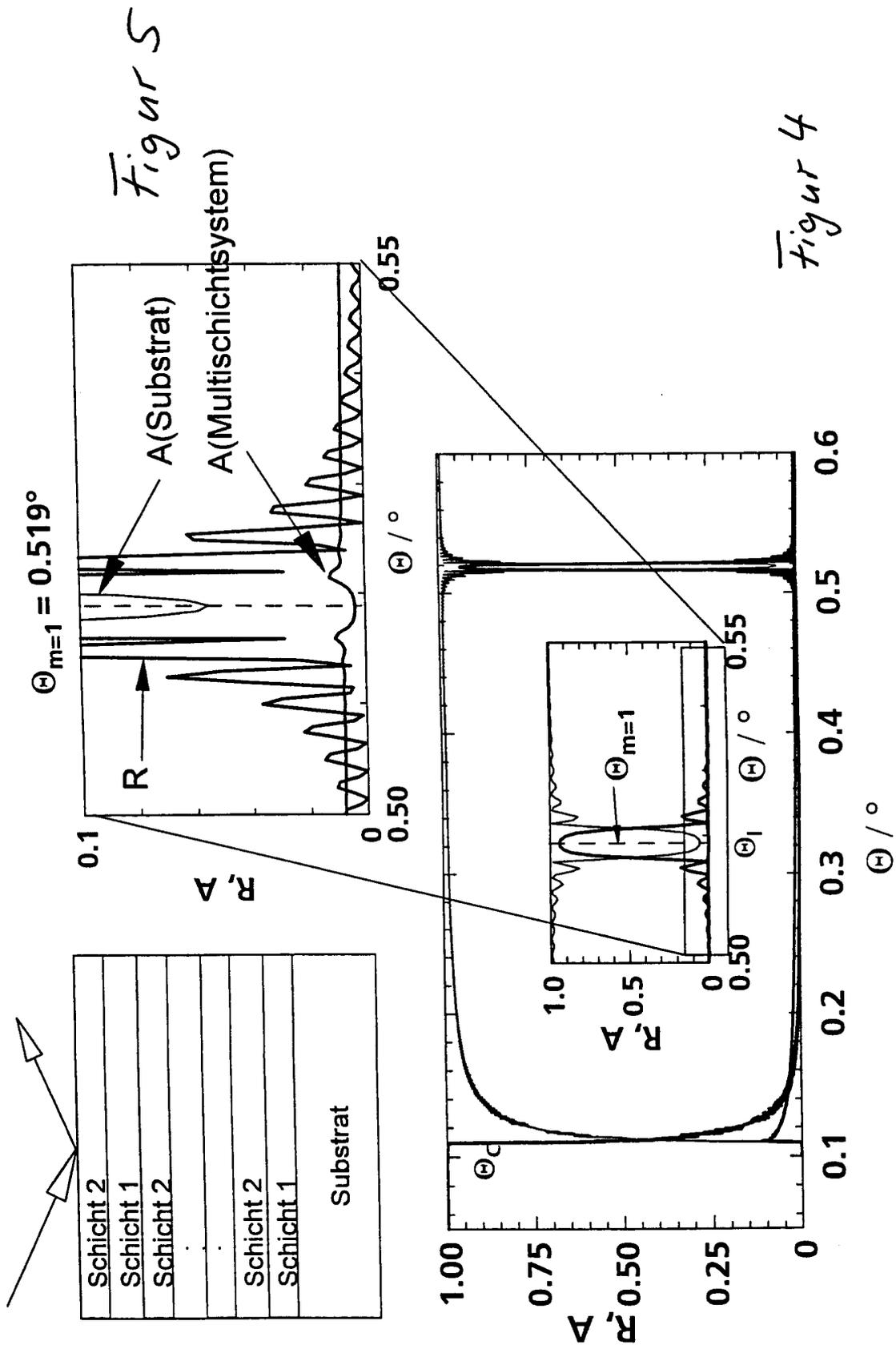
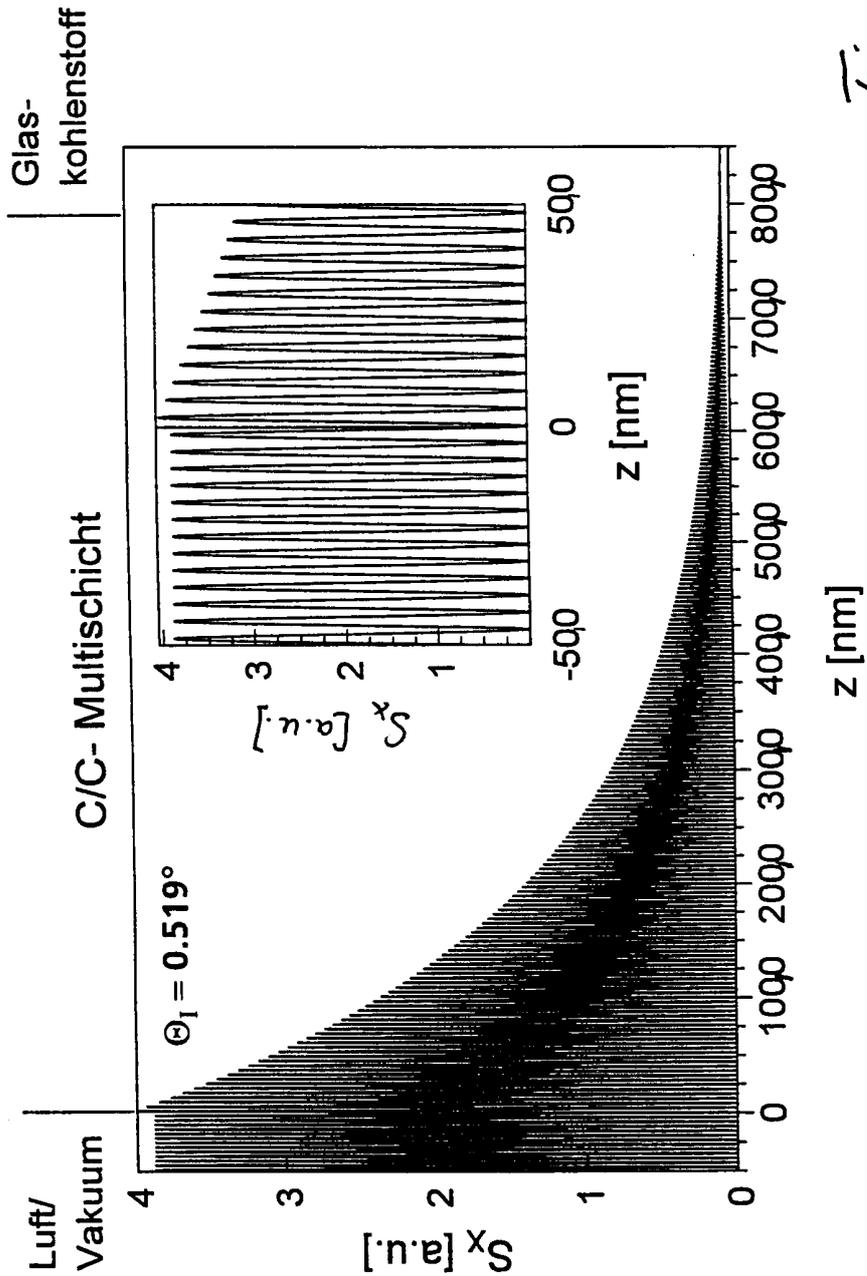
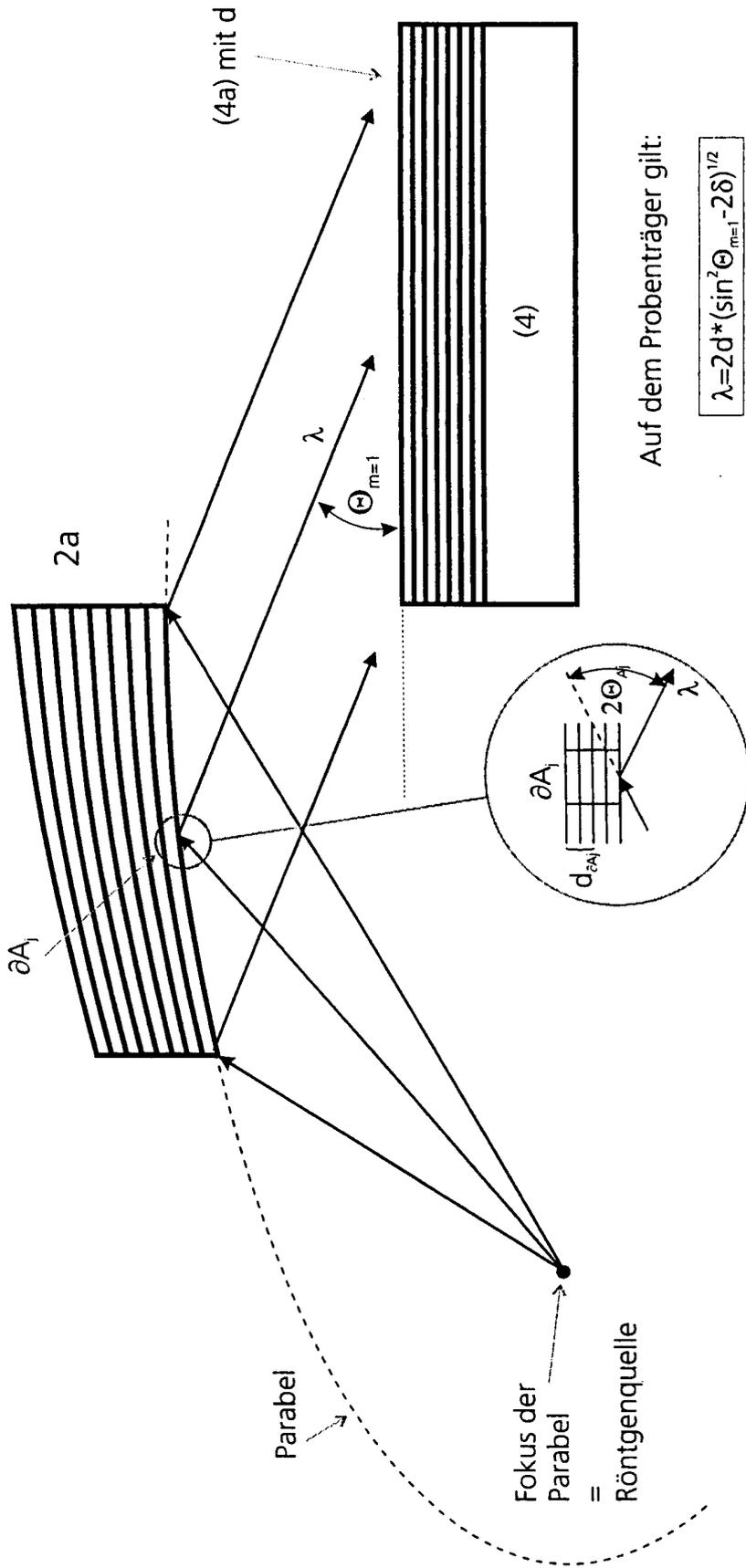


Figure 3





Figur 6



Figur 7

