

(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  
19. November 2015 (19.11.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/173286 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*G01N 23/225* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/060557

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Mai 2015 (13.05.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2014 106 887.4 15. Mai 2014 (15.05.2014) DE

(71) Anmelder: **CARL ZEISS AG** [DE/DE]; Carl-Zeiss-  
Strasse 22, 73447 Oberkochen (DE).

(72) Erfinder: **KEMPE, Michael**; Am Mönchenberge 8,  
07751 Jena (DE).

(74) Anwalt: **CARLSOHN, Marc René**; Carl Zeiss AG,  
Patentabteilung, Carl-Zeiss-Promenade 10, 07745 Jena  
(DE).

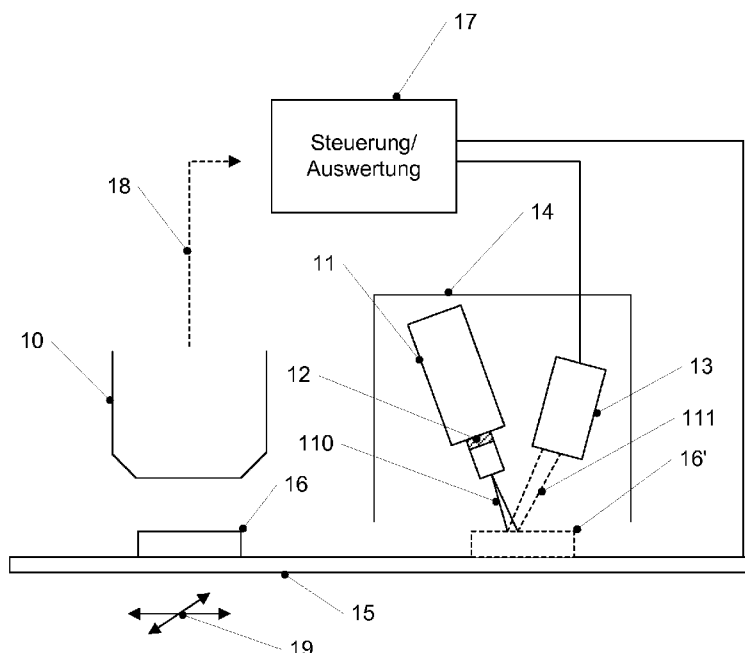
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHODS AND DEVICES FOR X-RAY SPECTROSCOPY

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNGEN ZUR RÖNTGENSPEKTROSKOPIE



**Fig. 1**

(57) Abstract: The invention relates to devices and to methods for x-ray spectroscopy, in which a plurality of x-ray spectroscopic measurements are made at different locations of a sample and an element concentration is estimated for an element of interest at at least one location by combining the results of the plurality of measurements. An improvement in resolution can be achieved in this manner, in particular for devices in which the sample is not in a vacuum.

(57) Zusammenfassung: Es werden Vorrichtungen und Verfahren zur Röntgenspektroskopie bereitgestellt, bei welchen mehrere röntgenspektroskopische Messungen an verschiedenen Orten einer Probe durchgeführt werden und eine Elementkonzentration für ein interessierendes Element an mindestens einem Ort durch Kombination der Ergebnisse der mehreren Messungen abgeschätzt wird. Auf diese Weise kann insbesondere bei Vorrichtungen, bei welchen sich die Probe nicht in einem Vakuum befindet, eine Auflösungsverbesserung erreicht werden.

17 Control/evaluation

WO 2015/173286 A1



KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

## Beschreibung

### 5 Verfahren und Vorrichtungen zur Röntgenspektroskopie

Die vorliegende Anmeldung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zur Röntgenspektroskopie, beispielsweise zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, vom Englischen „Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy“).

10

Bei derartigen Verfahren und Vorrichtungen werden Atome einer Probe, insbesondere durch Anregungen von Elektronen, mittels eines Elektronenstrahls angeregt, Röntgenstrahlung auszusenden. Das Spektrum der ausgesendeten Röntgenstrahlung ist dabei charakteristisch für das chemische Element des angeregten Atoms. Daher können derartige

15

röntgenspektroskopische Verfahren insbesondere zur Elementanalyse verwendet werden, beispielsweise für eine Reinheitskontrolle von metallischem und nichtmetallischem Material durch Ermittlung von darin enthaltenen Elementen wie Einschlüssen oder zur Elementanalyse von Partikeln.

20

Bei herkömmlichen derartigen Verfahren und Vorrichtungen wird dabei eine Probe im Vakuum mit dem Elektronenstrahl angeregt. Dies kann insbesondere in Kombination mit einem Elektronenmikroskop (EM) implementiert sein.

25

Für manche Anwendungen ist es jedoch wünschenswert, eine lichtmikroskopische Untersuchung mit einer röntgenspektroskopischen Untersuchung kombinieren zu können. Beispielsweise können unter dem Lichtmikroskop interessierende Bereiche (ROI, vom Englischen „Region of Interest“) identifiziert werden, welche dann beispielsweise mittels eines röntgenspektroskopischen Verfahrens auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden. Lichtmikroskopische Untersuchungen finden jedoch üblicherweise nicht in einem Vakuum statt, und eine gemeinsame Implementierung eines Lichtmikroskops mit einer Vorrichtung zur Röntgenspektroskopie im Vakuum wäre aufwändig. Bei getrennten Implementierungen besteht jedoch die Schwierigkeit, unter dem Lichtmikroskop identifizierte Bereiche gezielt mittels Röntgenspektroskopie untersuchen zu können oder, in anderen Worten, Probenpositionen bei den beiden Untersuchungsverfahren zu korrelieren.

35

Daher wurden Vorrichtungen entwickelt, bei welchen ein Lichtmikroskop zusammen mit einer Vorrichtung zur Röntgenspektroskopie implementiert ist, wobei sich die Probe sowie das Lichtmikroskop nicht im Vakuum befinden und ein Vakuum beispielsweise nur innerhalb einer Elektronenkanone zum Erzeugen eines Elektronenstrahls vorhanden ist. Derartige

5 Vorrichtungen sind beispielsweise aus der DE 10 2009 041 993 A1, der DE 10 2011 005 731 A1 oder der DE 10 2011 005 732 A1 der Anmelderin bekannt.

Bei derartigen Vorrichtungen wird der Elektronenstrahl beispielsweise durch eine Membran, welche ein Vakuum innerhalb einer Elektronenkanone abschließt, und/oder durch Gase in der  
10 Nähe der Probe beispielsweise durch Streuung aufgeweitet, was verglichen mit einer Durchführung einer Röntgenspektroskopie unter Vakuumbedingungen die Ortsauflösung der Messung verringern kann.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren und Vorrichtungen zur  
15 Röntgenspektroskopie bereitzustellen, bei welchen die Auflösung verglichen mit herkömmlichen nicht unter Vakuumbedingungen arbeitenden Herangehensweisen erhöht werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie eine Vorrichtung gemäß Anspruch 16. Die Unteransprüche definieren weitere Ausführungsbeispiele.

20 Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Röntgenspektroskopie umfasst dabei ein Durchführen von mehreren röntgenspektroskopischen Messungen an verschiedenen Orten einer Probe und ein Abschätzen einer Elementkonzentration eines interessierenden Elements an einem oder mehreren Orten der Probe durch Kombination der Ergebnisse der mehreren Messungen für das  
25 interessierende Element. In anderen Worten wird die Elementkonzentration an einem Ort der Probe durch Korrelation der mehreren Messungen bestimmt.

Hierdurch kann gegenüber einer Einzelmessung eine erhöhte effektive Auflösung erreicht werden.

30 Das Abschätzen kann dabei auf Basis von Vorwissen über die Probe erfolgen. Ein derartiges Vorwissen kann beispielsweise eine Lage interessierender Bereiche auf der Probe, für welche die Elementkonzentration bestimmt wird, umfassen. Bei manchen Ausführungsbeispielen kann die Lage derartiger interessierender Bereiche beispielsweise durch eine  
35 Lichtmikroskopuntersuchung oder andere Untersuchung gewonnen werden.

Zudem kann das Abschätzen auf Basis von Annahmen über den Verlauf der Elementkonzentration innerhalb der interessierenden Bereiche erfolgen. Beispielsweise kann eine konstante Konzentration innerhalb der interessierenden Bereiche angenommen werden, was für viele Anwendungen eine gute Näherung darstellt.

5

Zudem kann das Durchführen der mehreren röntgenspektroskopischen Messungen ein Bestrahlen der Probe mit einem Elektronenstrahl an den verschiedenen Orten umfassen, und das Abschätzen kann auf Basis einer Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls erfolgen.

- 10 Das Abschätzen kann dabei insbesondere durch Lösen eines Gleichungssystems, welches auf Basis der mehreren Messungen aufgestellt wird, erfolgen. Bei manchen Ausführungsbeispielen kann eine Anzahl der röntgenspektroskopischen Messungen größer sein als eine Anzahl der interessierenden Bereiche, gegebenenfalls zuzüglich einer Messung eines Hintergrundes. Hierdurch kann beispielsweise ein überbestimmtes Gleichungssystem aufgestellt werden, und
- 15 durch ein entsprechendes Optimierungsverfahren, beispielsweise gemäß dem Verfahren der kleinsten Quadrate, kann dann die Abschätzung erfolgen. Bei manchen Ausführungsbeispielen kann die Abschätzung auch iterativ erfolgen, bis eine gewünschte Genauigkeit erreicht wird.

- Das oben erwähnte Abschätzen kann insbesondere in einer Steuer- und Auswerteeinrichtung, z.B. einer Recheneinrichtung, erfolgen, welche in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einer Einrichtung zur Röntgenspektroskopie und gegebenenfalls auch mit einem Lichtmikroskop gekoppelt ist.
- 20

- Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen anhand von Ausführungsbeispielen detailliert erläutert. Es zeigen:
- 25

Fig. 1 eine Vorrichtung zur röntgenspektroskopischen Untersuchung einer Probe gemäß einem Ausführungsbeispiel,

- 30 Fig. 2 ein Flussdiagramm zur Veranschaulichung eines Verfahrens gemäß einem Ausführungsbeispiel,

Fig. 3 ein Beispiel für eine Elektronenverteilung eines Elektronenstrahls auf einer Probe,

- 35 Fig. 4A-4E schematische Beispiele von Proben und Messbereichen zur Veranschaulichung von Ausführungsbeispielen, und

Fig. 5 Simulationsergebnisse, welche Ergebnisse eines erfindungsgemäßen Verfahrens mit Ergebnissen eines herkömmlichen Verfahrens vergleichen.

- 5 In der folgenden detaillierten Beschreibung werden Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnungen diskutiert und erläutert. Diese Ausführungsbeispiele dienen lediglich der Veranschaulichung und sind nicht als den Bereich der Erfindung einschränkend auszulegen. Beispielsweise werden Ausführungsbeispiele mit einer Vielzahl von Elementen beschrieben, was nicht dahingehend auszulegen ist, dass alle diese Elemente essentiell sind. Vielmehr
- 10 können bei anderen Ausführungsbeispielen ein oder mehrere dieser Elemente weggelassen werden und/oder durch alternative Elemente ersetzt werden. Bei anderen Ausführungsbeispielen können auch mehr Elemente als dargestellt vorhanden sein. Elemente verschiedener Ausführungsbeispiele können zudem miteinander kombiniert werden, sofern nichts anderes angegeben ist.
- 15 In Fig. 1 ist ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur röntgenspektroskopischen Untersuchung einer Probe 16 dargestellt. Das Ausführungsbeispiel der Fig. 1 baut im Wesentlichen auf in der eingangs erwähnten DE 10 2011 005 732 A1 detailliert beschriebenen Vorrichtungen auf und unterscheidet sich von diesen hauptsächlich durch die Art der
- 20 Auswertung von Messsignalen. Bei anderen Ausführungsbeispielen können andere röntgenspektroskopische Vorrichtungen verwendet werden, beispielsweise Vorrichtungen wie in den ebenfalls eingangs erwähnten Druckschriften DE 10 2009 041 993 A1 oder DE 10 2011 005 731 A1 offenbart, welche ebenfalls durch die später detailliert beschriebene Art der Auswertung der Messergebnisse modifiziert und ergänzt werden können.
- 25 Die Vorrichtung der Fig. 1 umfasst einen verstellbaren Probenträger 15, auf welchem die Probe 16 angeordnet ist. Der verstellbare Probenträger 15 kann zumindest in einer Ebene des Probenträgers wie durch Pfeile 19 angedeutet gesteuert durch eine Steuer- und Auswerteeinrichtung 17 verstellt, z.B. verschoben, werden. Die Steuer- und
- 30 Auswerteeinrichtung 17 kann beispielsweise ein oder mehrere zur Durchführung von Steuer- und Auswerteaufgaben programmierte Recheneinrichtungen, z.B. Mikroprozessoren und/oder andere Elektronikkomponenten zur Steuerung und Auswertung umfassen. Dabei können Steuer- und Auswertefunktionen auch in getrennten Einheiten implementiert sein.
- 35 Die Vorrichtung umfasst weiterhin ein Lichtmikroskop 10, über welches die Probe 16 in der dargestellten Position beobachtet werden kann. Durch das Lichtmikroskop 10 können

insbesondere interessierende Bereiche der Probe 16 identifiziert werden, für welche dann eine Röntgenspektroskopie durchgeführt werden soll, beispielsweise um eine Zusammensetzung der interessierenden Bereiche zu ermitteln. Insbesondere kann eine Lage (z.B. einschließlich einer Ausdehnung) der interessierenden Bereiche ermittelt werden. Wie durch einen gestrichelten Pfeil 18 angedeutet können Informationen hinsichtlich der Position der interessierenden Bereiche der Steuer- und Auswerteeinrichtung 17 mitgeteilt.

Das Identifizieren der interessierenden Bereiche kann beispielsweise manuell durch einen Benutzer, beispielsweise durch Markieren der interessierenden Bereiche auf einer Anzeigeeinrichtung, auf welcher ein Bild des Lichtmikroskops 10 dargestellt wird, rechnerassistent oder auch vollautomatisch, beispielsweise durch Bildbearbeitung, erfolgen. Bei einer vollautomatischen Identifizierung können beispielsweise Bereiche, deren Farbe sich von einer Farbe eines Hintergrundes der Probe unterscheidet, als interessierende Bereiche markiert werden.

Zudem umfasst die Vorrichtung der Fig. 1 eine Einrichtung zur röntgenspektroskopischen Untersuchung. Diese umfasst eine Elektronenkanone 11 als Elektronenstrahlquelle sowie einen Röntgendetektor 13. Mit der Elektronenkanone 11 kann ein Elektronenstrahl 110 auf die Probe gelenkt werden, welche hierzu über den Probenträger 15 in die mit 16' bezeichnete Position verfahren werden kann. Von der Probe in Antwort auf den Elektronenstrahl emittierte Röntgenstrahlung 111 kann dann von dem Röntgendetektor 13 detektiert werden, insbesondere spektral aufgelöst detektiert werden. Einzelne Signalspitzen (Peaks) in dem Spektrum oder Gruppen von Signalspitzen in dem Spektrum können dann bestimmten chemischen Elementen in der Probe zugeordnet werden, wodurch eine Bestimmung der Zusammensetzung ermöglicht wird. Ein Ausgangssignal des Röntgendetektors 13 wird hierfür der Steuer- und Auswerteeinrichtung 17 zugeführt. Bei anderen Ausführungsbeispielen kann zusätzlich oder alternativ zum Verfahren des Probenträgers 15 auch die Elektronenkanone 11 einen Abrastermechanismus umfassen, um so die Probe abrastern zu können.

Die Steuer- und Auswerteeinrichtung 17 kann dabei den Träger 15 derart verfahren, dass der Elektronenstrahl 10 auf eine gewünschte Stelle der Probe gelenkt wird, welche beispielsweise vorher mittels des Lichtmikroskops 10 identifiziert wird. Beispielsweise kann so der Elektronenstrahl 10 auf einen identifizierten interessierenden Bereich (ROI) gelenkt werden. In anderen Worten können Positionen der lichtmikroskopischen Untersuchung und Positionen der röntgenspektroskopischen Untersuchung durch die Verwendung des Trägers 15 miteinander korreliert werden.

Um dies zu ermöglichen, arbeitet die Einrichtung zur röntgenspektroskopischen Untersuchung nicht im Vakuum, sondern beispielsweise bei Atmosphärendruck. Hierzu kann die Elektronenkanone 11 eine Membran 12 aufweisen, welche einen unter Vakuum stehenden Teil der Elektronenkanone 11 von der Umgebungsatmosphäre trennt. Bei manchen Ausführungsbeispielen kann auch eine Blende 14, welche im Wesentlichen die Form einer Glocke aufweist, bereitgestellt werden, welche mit einem Gas gefüllt ist, welches relativ geringe Interaktion mit Elektronenstrahlen und/oder Röntgenstrahlen aufweist. Als derartiges Gas kann beispielsweise Helium verwendet werden. Dies kann beispielsweise die Strecke verringern, die der Elektronenstrahl 110 durch Luft zurücklegen muss.

Dennoch erfolgt beispielsweise durch die Membran 12, die Umgebungsluft oder auch durch das Gas in der Glocke 14 eine gewisse Aufweitung des Elektronenstrahls, was zu einem größeren Bereich auf der Probe 16' führt, welche von dem Elektronenstrahl 110 bestrahlt wird. Dies verringert zunächst die Auflösung einer einzelnen Messung verglichen mit einem Fall einer röntgenspektroskopischen Untersuchung im Vakuum.

Die Steuer- und Auswerteeinrichtung 17 ist erfindungsgemäß dabei ausgestaltet, durch Durchführung von mehreren Messungen und Auswertung der mehreren Messungen die effektive Auflösung der Messung zu erhöhen. Hierzu können beispielsweise Annahmen über die Probe 16 herangezogen werden. Eine derartige Annahme kann beispielsweise sein, dass die Konzentration eines interessierenden Elements innerhalb von interessierenden Bereichen konstant ist und außerhalb dieser Bereiche auf 0 oder auf einen anderen konstanten Wert abfällt. Auch andere Annahmen über Konzentrationsverläufe innerhalb interessierender Bereiche können berücksichtigt werden. Derartige Annahmen treffen beispielsweise auf viele Proben, welche in der Praxis mit einer Vorrichtung wie in Fig. 1 dargestellt untersucht werden, zu.

Beispiele für derartige Proben sind Metallproben mit Einschlüssen, wobei die Einschlüsse voneinander getrennte interessierende Bereiche darstellen. Ein anderes Beispiel sind Partikel, welche beispielsweise von einem Filter herausgefiltert wurden und sich auf diesem befinden. In diesem Fall stellen häufig die einzelnen Partikel voneinander getrennte interessierende Bereiche dar, innerhalb derer Elementkonzentrationen in guter Näherung als konstant angenommen werden können. Zudem ist zu bemerken, dass für viele Anwendungen auch nur eine mittlere Elementkonzentration innerhalb derartiger interessierender Bereiche von Interesse ist und eine genaue Verteilung innerhalb der interessierenden Bereiche nicht gemessen werden

muss. Auch hier stellt eine Annahme einer konstanten Elementkonzentration eine für viele Anwendungen hinreichend genaue Näherung dar.

Zur Bestimmung oder Abschätzung der Elementkonzentrationen kann dabei mittels der Vorrichtung der Fig. 1 ein Verfahren durchgeführt werden, welches in Fig. 2 schematisch dargestellt ist. Das Verfahren der Fig. 2 kann jedoch nicht nur mittels der Vorrichtung der Fig. 1, sondern auch mit Hilfe anderer röntgenspektroskopischer Vorrichtungen durchgeführt werden.

In Schritt 20 werden bei dem Verfahren der Fig. 2 mehrere röntgenspektroskopische Messungen an verschiedenen Orten einer Probe durchgeführt. Die verschiedenen Orte können dabei abhängig von Positionen von interessierenden Bereichen der Probe ausgewählt werden. Diese interessierenden Bereiche können beispielsweise vorher unter einem Lichtmikroskop identifiziert worden sein.

In Schritt 21 wird dann eine Elementkonzentration eines interessierenden chemischen Elements an einem oder mehreren interessierenden Orten der Proben durch Kombination der Ergebnisse der mehreren Messungen für das interessierende Element durchgeführt. Schritt 21 kann dabei für mehrere Elemente durchgeführt werden, falls die Konzentration von mehreren Elementen von Interesse ist.

Das Verfahren kann dabei auch iterativ durchgeführt werden. Beispielsweise können zunächst in Schritt 20 nur vergleichsweise wenige derartiger röntgenspektroskopischer Messungen durchgeführt werden, und später dann iterativ weitere Messungen durchgeführt werden, bis die Abschätzung der Elementkonzentration in Schritt 21 eine gewünschte Genauigkeit aufweist.

Für die Abschätzung der Elementkonzentration bei 21 kann auch eine Information über eine durch einen Elektronenstrahl wie den Elektronenstrahl 110 der Fig. 1 erzeugte Elektronenverteilung auf der Probe berücksichtigt werden.

Eine Möglichkeit zum Schätzen der Elementkonzentration auf Basis mehrerer Messungen wird nunmehr anhand eines Beispiels erläutert. In diesem Beispiel werden insbesondere zwei interessierende Bereiche verwendet, um einige Konzepte zu erläutern. Die dargestellten Konzepte sind jedoch ebenso auf mehr als zwei interessierende Bereiche anwendbar.

Das im Folgenden diskutierte Beispiel verwendet insbesondere Annahmen über eine Elementkonzentration innerhalb der interessierenden Bereiche sowie ein Vorwissen über eine

Elektronenverteilung auf der Probe. Ein Beispiel einer derartigen Elektronenverteilung durch einen Elektronenstrahl, welcher beispielsweise dem Elektronenstrahl 110 der Vorrichtung der Fig. 1 entspricht, ist in Fig. 3 dargestellt. Dabei ist die Elektronenverteilung P auf der Probe in Abhängigkeit von dem Radius des Strahls dargestellt, wobei ein Radius  $r = 0$  dem Zentrum des Elektronenstrahls entspricht. Die Halbwertsbreite der Verteilung der Fig. 3 beträgt beispielsweise etwa  $35\text{ }\mu\text{m}$ . Wie ersichtlich weist in diesem Fall die Elektronenverteilung zwar eine deutliche Spitze bei  $r = 0$  auf, es ist jedoch selbst bei einem Radius von  $100\text{ }\mu\text{m}$  eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Elektronen vorhanden, welche entsprechend auch ein Signal erzeugen kann.

In den Fig. 4A-4E sind als Beispiel ein erster interessierender Bereich 41 und ein zweiter interessierender Bereich 42 innerhalb einer Probe 40 dargestellt. Der erste und der zweite interessierende Bereich 41 bzw. 42 können beispielsweise Einschlüsse in einer metallischen Probe 40 oder Partikel auf einem Filter 40 sein. Die dargestellte Lage und Form der ersten und zweiten interessierenden Bereiche 41, 42 dient lediglich als Beispiel, und es sind auch andere Formen und Anordnungen möglich. Zudem können wie bereits erläutert auch mehr als zwei interessierende Bereiche vorhanden sein. Die Lage und Form der interessierenden Bereiche kann z.B. mit einem Lichtmikroskop bestimmt werden.

Wie unter Bezugnahme auf Schritt 20 der Fig. 2 erläutert werden nun auf der Probe 40 mehrere röntgenspektroskopische Messungen durchgeführt. Eine erste Messung kann dabei wie in Fig. 4A gezeigt auf den ersten interessierenden Bereich 41 konzentriert sein, wobei mit 43 ein Messbereich eines Elektronenstrahls, innerhalb dessen ein merkliches Signal erzeugt werden kann, bezeichnet ist. Wie unter Bezugnahme auf Fig. 3 erläutert kann ein Radius des Messbereichs 43 in der Größenordnung von  $100\text{ }\mu\text{m}$  liegen. Somit wird bei der Messung auch ein Teil des zweiten interessierenden Bereichs 42 erfasst, so dass ein resultierendes Signal Anteile von dem ersten interessierenden Bereich 41 und Anteile von dem zweiten interessierenden Bereich 42 aufweist. Zudem wird auch ein Teil der übrigen Probe 40 bestrahlt, was je nach Beschaffenheit der übrigen Probe 40 zu zusätzlichen Signalanteilen führen kann.

In Fig. 4B ist eine zweite Messung dargestellt. Hier entspricht die Position des Elektronenstrahls einem Messbereich 44, d.h. der Elektronenstrahl ist nun im Wesentlichen auf den zweiten interessierenden Bereich 42 zentriert. Es wird jedoch auch ein Teil des ersten interessierenden Bereichs 41 erfasst, so dass ein detektiertes Signal wiederum Anteile aus dem zweiten interessierenden Bereich 41 und Anteile aus dem ersten interessierenden Bereich 42 aufweist. Zudem können wiederum Anteile vorhanden sein, welche von der übrigen Probe 40 herrühren.

Wie später unter Bezugnahme auf die Fig. 4C und 4D erläutert werden wird, können auch weitere Messungen durchgeführt werden, welche später diskutiert werden.

- 5 Zur Auswertung wird bei einem Ausführungsbeispiel eine Segmentierung in Segmente, im Folgenden als Pixel bezeichnet, vorgenommen. Dies ist schematisch in Fig. 4E gezeigt, in welcher gleichsam ein gedachtes Gitter 47 über die Probe 40 gelegt wird. Die Größe der einzelnen Pixel (Quadrate des Gitters 47) in Fig. 4E wurde lediglich zur Veranschaulichung wie dargestellt gewählt. Sie kann insbesondere so gewählt werden, dass die interessierenden
- 10 Bereiche mit ausreichender Genauigkeit über die Pixel definiert werden können. Die durch die Segmentierung gebildeten Pixel können auch Pixeln einer mit einem Bildsensor wie einem CCD-Sensor oder einem CMOS-Sensor gemachten Bildaufnahme der Probe 40 entsprechen, oder es können mehrere Pixel einer derartigen Bildaufnahme zu einem Pixel der Segmentierung zusammengefasst werden. Eine derartige Bildaufnahme kann wie bereits
- 15 erwähnt mittels eines Lichtmikroskops erfolgen. Im Folgenden wird für die in Fig. 4E horizontale Richtung der Index  $i$  und für die vertikale Richtung der Index  $j$  verwendet.

Durch die Segmentierung, beispielsweise wie in Fig. 4E gezeigt, sind  $M$  Pixel dem ersten interessierenden Bereich 41 und  $N$  Pixel dem zweiten interessierenden Bereich 42 zugeordnet.

20 Die Flächen der ersten und zweiten interessierenden Bereiche 41, 42 sind jeweils proportional zur Anzahl ihrer Pixel. Es gilt:

$$M = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L (1 \text{ wenn } (i, j) \text{ innerhalb Bereich 41, 0 sonst}) \quad (1)$$

25 
$$N = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L (1 \text{ wenn } (i, j) \text{ innerhalb Bereich 42, 0 sonst}) \quad (2)$$

- $K$  ist dabei die Anzahl der Pixel des Gitters in horizontaler Richtung, und  $L$  ist die Anzahl der Pixel des Gitters in vertikaler Richtung, beispielsweise bei der Segmentierung der Fig. 4E. Mit den Summen der Gleichungen (1) und (2) werden also einfach die Pixel  $(i, j)$  gezählt, welche
- 30 innerhalb des jeweiligen ersten und zweiten interessierenden Bereichs 41 oder 42 liegen.

Die Wahrscheinlichkeit der Elektronen auf der Probe für eine jeweilige Messung ist mit  $P_{ij}$  bezeichnet und wird für die nachfolgende Auswertung als von dem jeweiligen Material unabhängig angenommen, was für viele Anwendungen zumindest in guter Näherung erfüllt ist.

Diese Verteilung  $P_{ij}$  ist beispielsweise durch Messungen bekannt, beispielsweise entsprechend der Verteilung der Fig. 3, welche dann an die Stelle der entsprechenden Messung (beispielsweise in den Bereich 43 für die Messung der Fig. 4A oder in den Bereich 44 für die Messung der Fig. 4B) „geschoben“ wird. Für einen ersten Beispielfall, für welchen die Umgebung, d.h. die restliche Probe 40, nicht zu dem Signal in für ein zu bestimmendes Element relevanten Energiekanälen beiträgt, ist das Signal  $S$  für einen Energiekanal gegeben durch

$$S = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L P_{ij} (m_{ij} + n_{ij}) \quad (3)$$

Das Signal  $S$  ist dabei das Signal für einen jeweiligen Kanal, d.h. einen jeweiligen Energiebereich, in dem detektiert wird.  $m_{ij}$  sind die Elementkonzentrationen in dem ersten Gebiet 41 von den Pixeln  $(i, j)$  in dem ersten Gebiet 41, und  $n_{ij}$  sind die Elementkonzentrationen in dem zweiten Gebiet 42. Das Signal ist dabei proportional zu den Elementkonzentrationen. Zur Vereinfachung wurde der Proportionalitätsfaktor in Gleichung (3) dabei auf 1 gesetzt, was einer Normierung des Signals entspricht. Wie bereits erläutert ist bei vielen Anwendungen nur eine mittlere Konzentration eines Elements in einem interessierenden Gebiet interessant, und/oder die Konzentration kann als annähernd konstant angenommen werden. Die mittleren Konzentrationen  $m$  bzw.  $n$  sind gegeben durch:

$$m = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L m_{ij} \quad (4)$$

$$n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L n_{ij} \quad (5)$$

Näherungsweise kann dann  $m_{ij} \approx m$  und  $n_{ij} \approx n$  angenommen werden, was für viele Anwendungen ausreichend ist.

Bevorzugt werden bei zwei interessierenden Bereichen wie in den Fig. 4A-4E gezeigt zwei Messungen vorgenommen, wobei der Schwerpunkt der Elektronenverteilung (im dargestellten Beispiel die Mitte des Messbereichs) einmal im Zentrum des ersten interessierenden Bereichs (wie in Fig. 4A dargestellt) und einmal im Zentrum des zweiten interessierenden Bereichs (wie in Fig. 4B dargestellt) ist. Für Signale  $S_1$  bzw.  $S_2$  der beiden Messungen gilt dann

$$S_{1,2} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L P_{(1,2)ij} (m_{ij} + n_{ij}) \approx m \sum_{ROI1} P_{(1,2)ij} + n \sum_{ROI2} P_{(1,2)ij} \quad (6)$$

wobei  $P_{(1)ij}$  die Elektronenverteilung bei der ersten Messung und  $P_{(2)ij}$  die Elektronenverteilung bei der zweiten Messung ist.  $\sum_{ROI1}$  stellt eine Summe über alle Pixel des ersten interessierenden Bereichs 41 dar und  $\sum_{ROI2}$  stellt eine Summe über alle Pixel des zweiten interessierenden Bereichs 42 dar.

Wenn Ausdehnung und Abstand (Separation) der interessierenden Bereiche nicht viel größer als eine Ausdehnung der Elektronenverteilung sind, werden sowohl  $S_1$  als auch  $S_2$  eine Mischung von Signalen aus beiden interessierenden Bereichen sein, wie dies in den Fig. 4A und 4B zur Veranschaulichung anhand eines Beispiels dargestellt ist. Aus den zwei Gleichungen (6) (eine für  $S_1$  und eine für  $S_2$ ) kann man bei Kenntnis der Lage der interessierenden Bereiche, welche beispielsweise aus einer lichtmikroskopischen Aufnahme bekannt sind, und Kenntnis der Elektronenverteilungen  $P_{(1,2)ij}$ , welche ebenfalls bekannt sind, durch Auflösung des Gleichungssystems  $m$  und  $n$  berechnen.  $P_{(1,2)ij}$  ist dabei aus der Kenntnis des Strahlprofils (entsprechend Fig. 3) sowie aus der Positionierung des Elektronenstrahls bekannt. Somit kann auch in Fällen, in welchen die interessierenden Bereiche nahe beieinander liegen,  $m$  von  $n$  separat bestimmt werden.

Die Genauigkeit einer derartigen Bestimmung hängt von der Gültigkeit der Annahmen (beispielsweise der annähernden Konstanz der Konzentration entsprechend den Gleichungen), der Genauigkeit der Kenntnis von  $P_{ij}$  und der Messgenauigkeit ab. In typischen Anwendungsfällen kann dabei durch die Anwendung der oben beschriebenen Herangehensweise eine deutliche Auflösungserhöhung gegenüber Einzelmessungen erreicht werden.

Bei der obigen Herangehensweise wurde angenommen, dass von der übrigen Probe 40 außerhalb der Bereiche 41, 42 keine relevanten Beiträge kommen. Dies kann beispielsweise durch eine Messung außerhalb der interessierenden Bereiche, wie in Fig. 4C durch einen Messbereich 45 des Elektronenstrahls angedeutet, überprüft werden. In Fällen, in welchen auch die übrige Probe einen Beitrag liefert, kann bei Ausführungsbeispielen eine dritte Messung durchgeführt werden. Eine Möglichkeit ist, diese Messung wie in Fig. 4C durchzuführen, d.h. außerhalb interessierender Bereiche. Bei einem Signalanteil  $o$  (entsprechend den obigen

Parametern m und n) außerhalb der interessierenden Bereiche werden dann für die Messungen aus Fig. 4A und 4B die Gleichungen 6 zu

$$S_{1,2} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L P_{(1,2)ij} (m_{ij} + n_{ij} + o_{ij})$$

$$\approx m \sum_{ROI1} P_{(1,2)ij} + o \left( E - \sum_{ROI1+ROI2} P_{(1,2)ij} \right) \quad (7)$$

mit

$$E = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^L P_{ij} \quad (8)$$

Der Term  $(E - \sum_{ROI1+ROI2} P_{(1,2)ij})$  ergibt denjenigen Anteil der gesamten Elektronen E, welche außerhalb der interessierenden Bereiche auf die Probe treffen.

Der Parameter o kann im Falle der Messung aus Fig. 4C aus einem Signal  $S_3$  der dritten Messung direkt zu

$$o = \frac{S_3}{E} \quad (9)$$

berechnet werden.

Eine andere Möglichkeit ist es, einfach eine dritte Messung durchzuführen, welche auch die interessierenden Bereiche einschließen kann. Ein Beispiel für eine derartige Messung ist durch einen Elektronenstrahlbereich 46 in Fig. 4D angedeutet. Dann ergeben sich einfach drei Gleichungen für die drei Unbekannten o, n und m aus Gleichung (7).

Diese drei Gleichungen können dann nach den drei Unbekannten aufgelöst werden.

Wenn die Umgebung, d.h. die restliche Probe 40, keinen Beitrag liefert, werden zum Bestimmen für R interessierende Bereiche entsprechend R Messungen benötigt, um durch ein entsprechendes Gleichungssystem die dann R Unbekannten bestimmen zu können (in dem obigen Beispiel der Fig. 4A-4E ist  $R = 2$ , und die beiden Unbekannten sind m und n). Unter zusätzlicher Berücksichtigung der restlichen Probe (Parameter o) werden mindestens  $R+1$

Messungen an R verschiedenen Stellen der Proben benötigt. Dabei ist es nicht nötig, dass alle Messungen überlagerte Messsignale von allen interessierenden Bereichen liefern, d.h. manche der sich ergebenden Gleichungen erhalten nur manche der Variablen. Die Messpunkte müssen jedoch so gewählt werden, dass sich linear unabhängige Gleichungen ergeben, was z.B. dann der Fall ist, wenn verschiedene Messpunkte gewählt werden, wobei bei jedem Messpunkt Signalanteile aus allen beteiligten interessierenden Gebieten auftreten können.

Es ist jedoch auch möglich, mehr als R bzw. R+1 Messungen durchzuführen, was die Genauigkeit der Bestimmung der Unbekannten (z.B. m, n) erhöhen kann, jedoch auch die Messzeit erhöht. Beispielsweise können zur Bestimmung von m, n und o bei einem Ausführungsbeispiel alle vier in den Fig. 4A-4D veranschaulichten Messungen durchgeführt werden. Dies führt zu einem überbestimmten Gleichungssystem, aus welchem dann mittels Optimierung eine optimale Lösung für m, n und o bestimmt werden kann. Eine derartige Optimierung kann beispielsweise mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate durchgeführt werden. Diese Herangehensweise mit einem überbestimmten Gleichungssystem kann im Hinblick auf die oben erwähnten Ursachen für Ungenauigkeiten ( $P_{ij}$  nur messfehlerbehaftet bekannt, Annahme konstanter Konzentrationen, endliche Messgenauigkeit) zu einer erhöhten Genauigkeit führen.

Dabei kann ein iteratives Verfahren verwendet werden, bei welchem zusätzliche Messungen durchgeführt werden, bis eine erforderliche Genauigkeit erreicht wird. Eine Abbruchbedingung kann beispielsweise durch

$$\min_{m,n,o} \|S - (m \sum_{ROI1} P_{ij} + n \sum_{ROI2} P_{ij} + o(E - \sum_{ROI1+ROI2} P_{ij}))\| < Schwelle \quad (10)$$

definiert werden, wobei „Schwelle“ eine gewünschte Genauigkeitsschwelle und  $\| \|$  eine geeignete Metrik darstellen. Auch andere Kriterien können verwendet werden. Gleichung (10) bedeutet dabei im Wesentlichen, dass über alle Messungen S gesehen der Unterschied zwischen den Messwerten und den sich auf Basis der bestimmten Werte m, n und o ergebenden theoretischen Messwerten bei optimierten Werten von m, n, o unterhalb der Schwelle liegt.

Zur Veranschaulichung der erreichbaren Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung zeigt Fig. 5 einen simulierten Fehler der Bestimmung der Konzentration als Funktion des Abstandes zweier interessierender Bereiche, welche jeweils als sehr klein angenommen wurden ( $< 5 \mu\text{m}$ ),

wobei die tatsächliche Konzentration des interessierenden Elements in beiden interessierenden Bereichen als gleich angenommen war. Dabei wurde für die dargestellte Simulation für die „Messungen“ ein Rauschen von 2 % angenommen. Die zugrunde gelegte Elektronenverteilung entsprach bei der Simulation der Elektronenverteilung von Fig. 3. Ausgefüllte Punkte 50 zeigen dabei ein Verhalten des relativen Fehlers bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens, insbesondere des Verfahrens basierend auf Gleichung (6), und offene Punkte 51 zeigen den Fehler bei Einzelmessungen. Nur bei sehr kleinen Abständen (im Wesentlichen  $< 5 \mu\text{m}$ ), also fast überlappenden Bereichen, ergaben sich hohe relative Fehler, welche teilweise oberhalb von Einzelmessungen lagen. Ein Messfehler  $< 5 \%$  ergab sich für einen Abstand von ca.  $5 \mu\text{m}$ , bei 5 % Rauschen würde sich ein Messfehler  $< 5 \%$  bei diesen Annahmen für einen Abstand von ca.  $15 \mu\text{m}$  ergeben. In jedem Fall liegt bei größeren Abständen der Messfehler deutlich unterhalb des Messfehlers bei herkömmlichen Einzelmessungen. Somit kann zumindest in vielen Fällen durch die Anwendung der beschriebenen Verfahren eine erhebliche Verbesserung der Messgenauigkeit erreicht werden.

Die dargestellten Ausführungsbeispiele sind lediglich als Beispiele zu verstehen, und Variationen und Abwandlungen sind möglich. Beispielsweise können Kenntnisse der Lage von interessierenden Bereichen auch anders als durch Lichtmikroskopie erhalten werden, beispielsweise durch andere optische Messverfahren. Auch können andere röntgenspektroskopische Untersuchungen als die energiedispersive Röntgenspektroskopie verwendet werden.

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Röntgenspektroskopie, umfassend:

Durchführen mehrerer röntgenspektroskopischer Messungen an verschiedenen Orten einer Probe (16; 40), und

- 10 Abschätzen einer Konzentration eines interessierenden Elements an mindestens einem Ort (41, 42) der Probe (16; 40) auf Basis einer Kombination der Ergebnisse der mehreren Messungen für das interessierende Element.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Probe mehrere interessierende Bereiche (41, 42) aufweist.

15

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Durchführen mehrerer röntgenspektroskopischer Messungen das Durchführen einer ersten Messung, in welcher ein Mittelpunkt eines Messbereichs (43) innerhalb eines ersten interessierenden Bereichs (41) der mehreren interessierenden Bereiche, und das Durchführen einer zweiten Messung, bei welcher ein  
20 Mittelpunkt eines Messbereichs (44) innerhalb eines zweiten interessierenden Bereichs (42) der interessierenden Bereiche liegt, umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei für das Abschätzen eine konstante Konzentration des interessierenden Elements in den interessierenden Bereichen  
25 angenommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-4, wobei jeder Ort des mindestens einen Ortes, für welchen die Elementkonzentration abgeschätzt wird, innerhalb eines der interessierenden Bereiche (41, 42) liegt.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-5, weiter umfassend Identifizieren der interessierenden Bereiche (41, 42) durch eine Untersuchung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Untersuchung eine lichtmikroskopische  
35 Untersuchung umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Identifizieren der interessierenden Bereiche (41,42) ein Bestimmen der Lage der interessierenden Bereiche umfasst, wobei das Abschätzen einer Konzentration auf Basis der bestimmten Lage erfolgt.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-6, wobei eine Anzahl der röntgenspektroskopischen Messungen größer oder gleich einer Anzahl der interessierenden Bereiche (41, 42) ist.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei eine Anzahl der Messungen größer ist als eine Anzahl der zum Abschätzen minimal nötigen Messungen, wobei das Abschätzen ein Optimieren einer Abschätzung der Konzentration des Elements an dem mindestens einen Ort umfasst.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-10, wobei das Abschätzen auf Basis eines angenommenen Konzentrationsverlaufs des interessierenden Elements in den interessierenden Bereichen erfolgt.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der angenommene Konzentrationsverlauf ein konstanter Konzentrationsverlauf ist.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-12, wobei das Abschätzen auf Basis einer Intensitätsverteilung eines für die röntgenspektroskopischen Messungen verwendeten Elektronenstrahls erfolgt.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-13, wobei die Probe sich außerhalb eines Vakuums befindet, wobei ein Elektronenstrahl zur Durchführung der röntgenspektroskopischen Messungen innerhalb des Vakuums erzeugt wird.
- 35 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-14, weiter umfassend Durchführen weiterer röntgenspektroskopischer Messungen an verschiedenen Orten der Probe und Wiederholen des Abschätzens, bis eine Genauigkeit der Abschätzung unter einem vorgegebenen Schwellenwert liegt.
16. Vorrichtung zur Röntgenspektroskopie, umfassend:

eine Elektronenstrahlquelle (11),

einen Röntgendetektor (13) und

eine Steuer- und Auswerteeinrichtung, wobei die Steuer- und Auswerteeinrichtung eingerichtet

ist, den Elektronenstrahlgenerator (11) und den Röntgendetektor (13) zur Durchführung

- 5        mehrerer röntgenspektroskopischer Messungen an verschiedenen Orten einer Probe (16) anzusteuern und weiter eingerichtet ist, eine Konzentration eines interessierenden Elements an mindestens einem Ort der Probe auf Basis einer Kombination der Ergebnisse der mehreren Messungen abzuschätzen.

- 10    17.    Vorrichtung nach Anspruch 16, weiter umfassend ein Lichtmikroskop (10) und einen Probenträger (15), wobei der Probenträger eingerichtet ist, die Probe (16) zwischen dem Lichtmikroskop (10) und einem Bereich, in welchem ein Elektronenstrahl (110) des Elektronenstrahlgenerators (11) vorliegt, zu bewegen.

- 15    18.    Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, wobei die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1-15 eingerichtet ist.

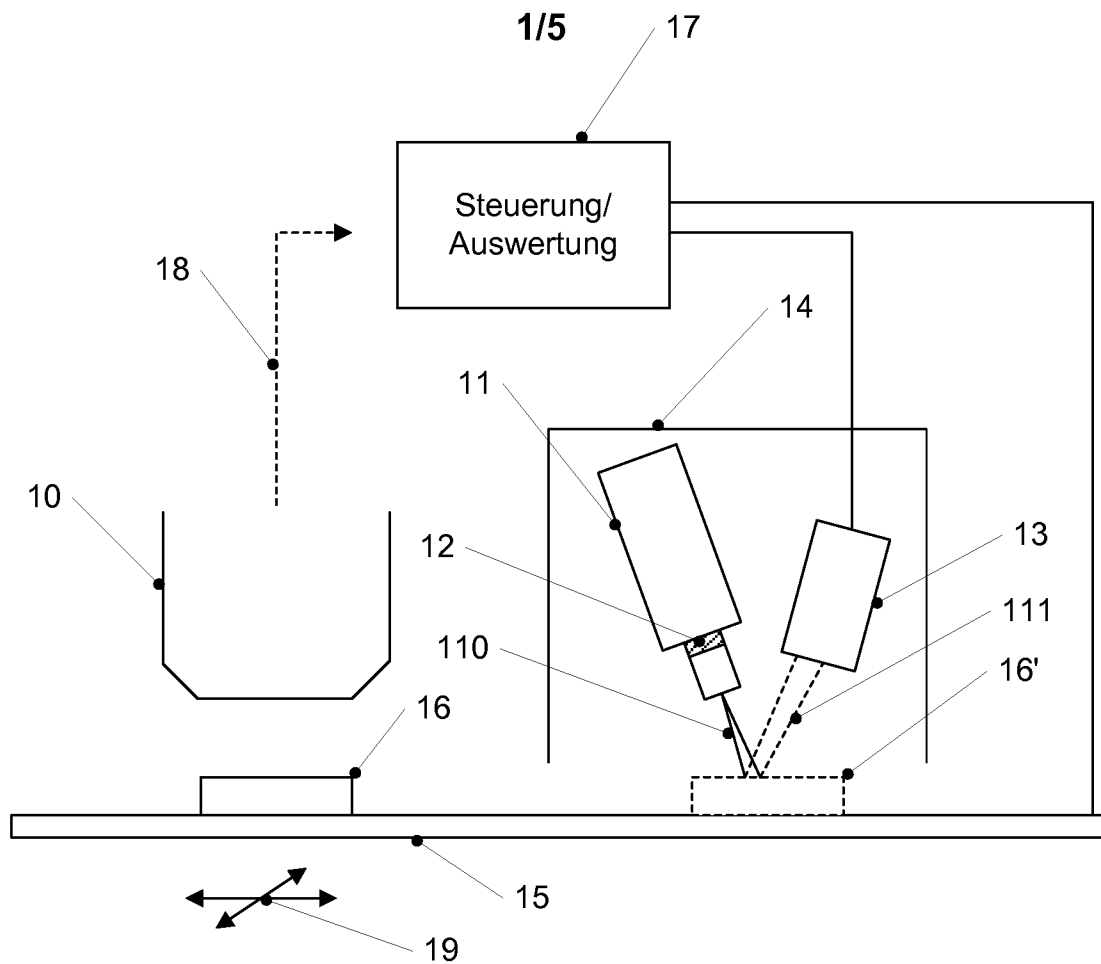


Fig. 1

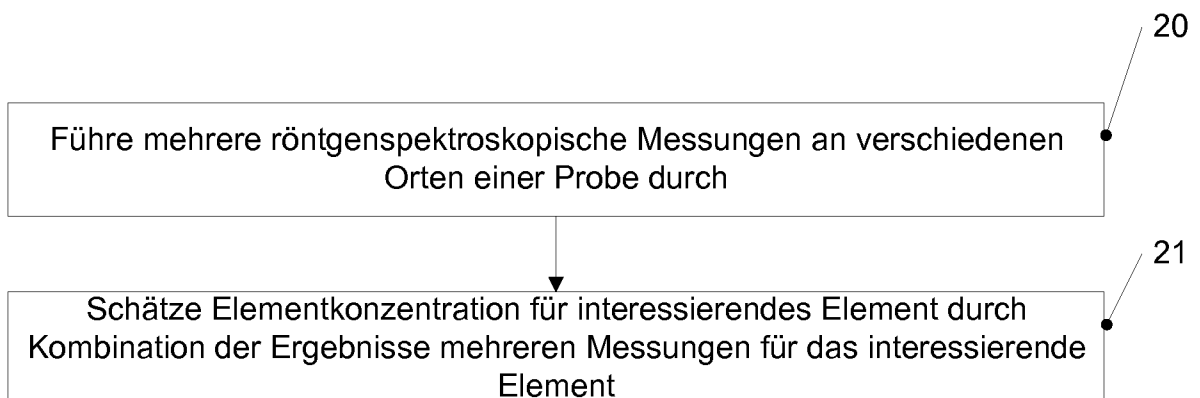


Fig. 2

2/5

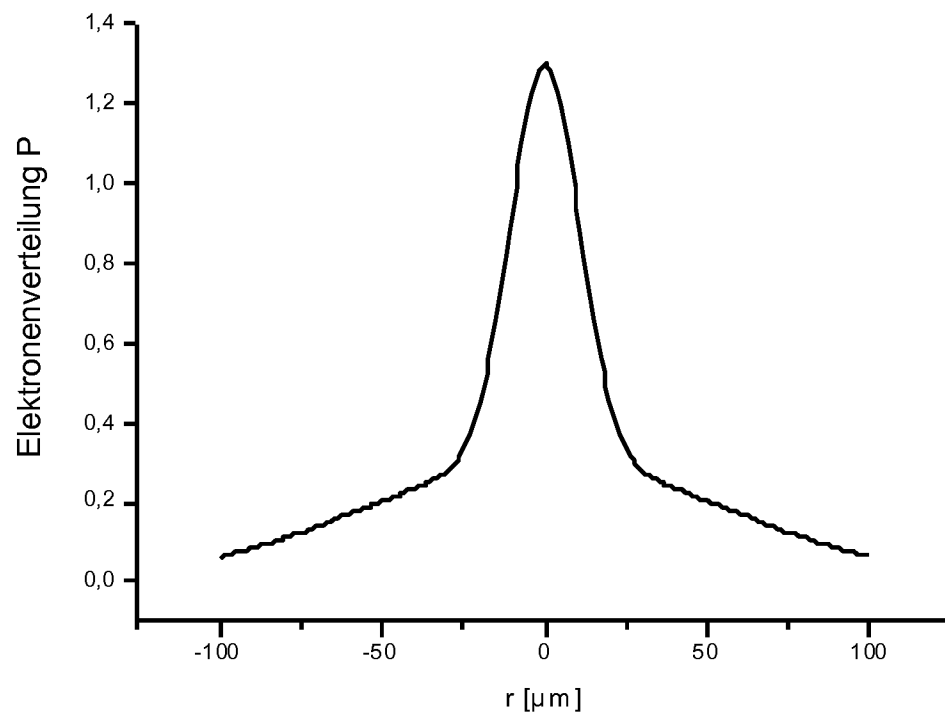


Fig. 3

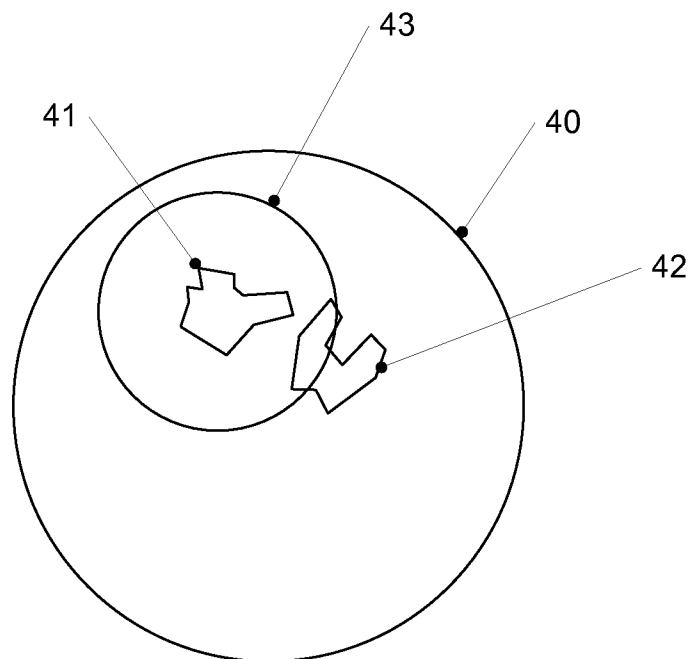


Fig. 4A

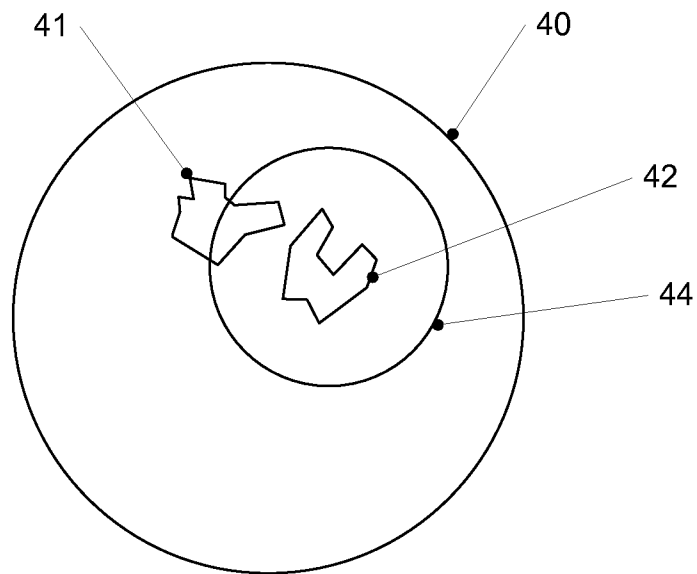


Fig. 4B

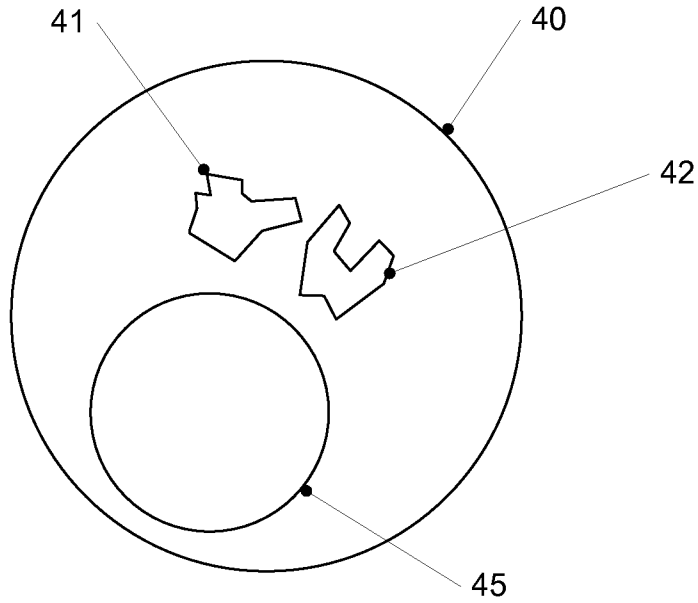


Fig. 4C

4/5

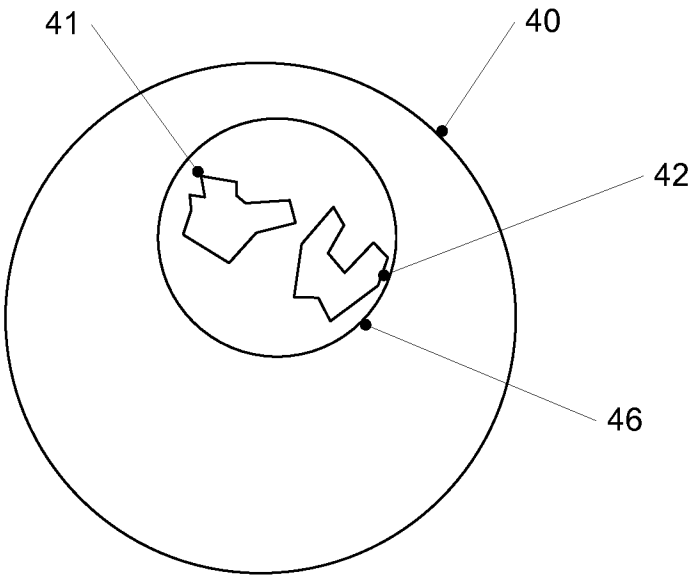


Fig. 4D

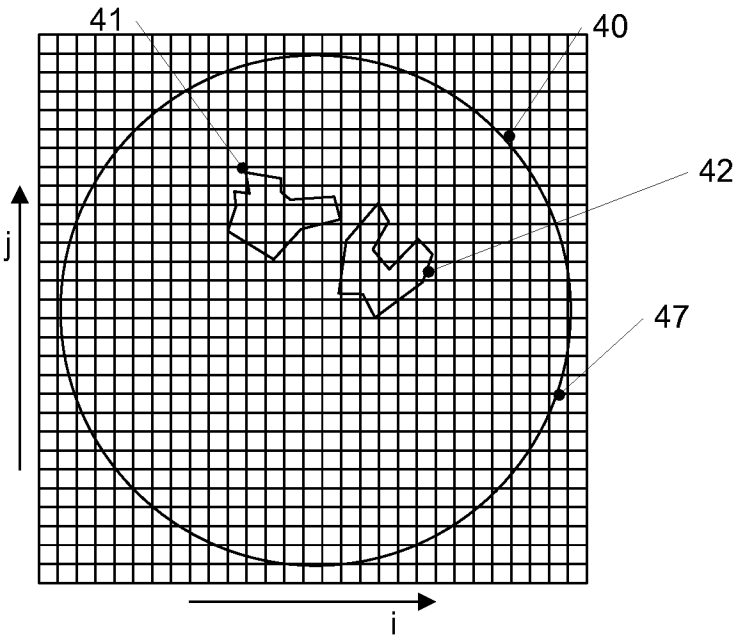


Fig. 4E

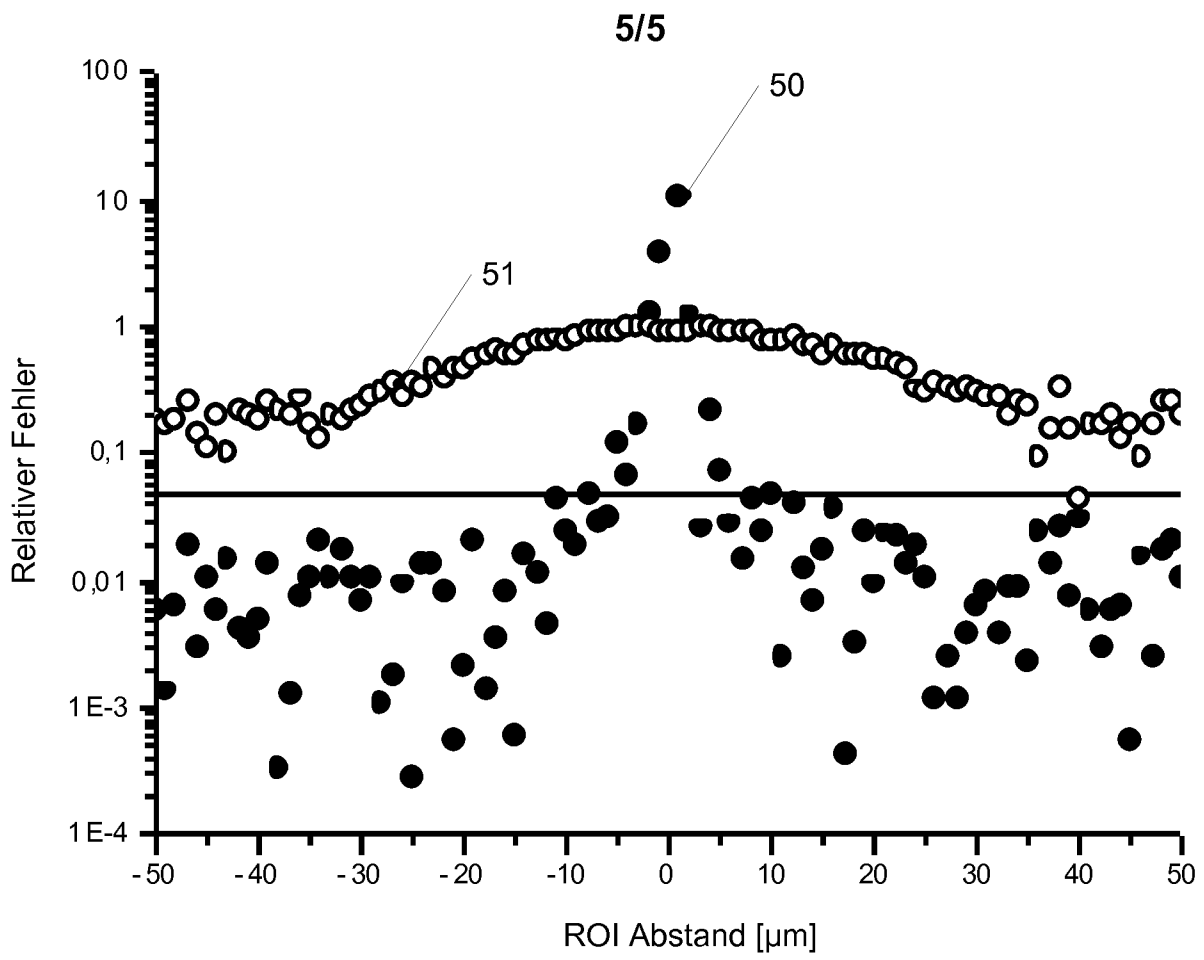


Fig. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/060557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. G01N23/225  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | US 6 675 106 B1 (KEENAN MICHAEL R [US] ET AL) 6 January 2004 (2004-01-06)<br>column 7, line 41 - column 8, line 14<br>column 9, line 46 - column 10, line 16<br>figures 2-5 | 1-12,<br>14-18<br>13  |
| X<br>A    | -----<br>EP 2 546 638 A2 (FEI CO [US])<br>16 January 2013 (2013-01-16)<br>paragraph [0053] - paragraph [0058]<br>paragraph [0072]<br>paragraph [0076]<br>figures 8A-8D      | 1-12,<br>14-18<br>13  |
| A         | -----<br>EP 0 568 351 A1 (LINK ANALYTICAL LTD [GB])<br>3 November 1993 (1993-11-03)<br>column 9, line 44 - column 10, line 46<br>figure 1<br>-----<br>-/--                  | 1-18                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2015

Date of mailing of the international search report

24/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baranski, Jörg

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/060557

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                      |                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                   | Relevant to claim No. |
| A                                                    | DE 10 2009 041993 A1 (ZEISS CARL AG [DE])<br>31 March 2011 (2011-03-31)<br>cited in the application<br>paragraph [0053]<br>paragraph [0056]<br>----- | 1-18                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/060557

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date           |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| US 6675106                                | B1                  | 06-01-2004                 | NONE                          |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| EP 2546638                                | A2                  | 16-01-2013                 | CN 102879407 A 16-01-2013     |
|                                           |                     |                            | EP 2546638 A2 16-01-2013      |
|                                           |                     |                            | EP 2605005 A1 19-06-2013      |
|                                           |                     |                            | JP 2013019900 A 31-01-2013    |
|                                           |                     |                            | US 2013015351 A1 17-01-2013   |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| EP 0568351                                | A1                  | 03-11-1993                 | DE 69317010 D1 26-03-1998     |
|                                           |                     |                            | DE 69317010 T2 04-06-1998     |
|                                           |                     |                            | EP 0568351 A1 03-11-1993      |
|                                           |                     |                            | JP 3314182 B2 12-08-2002      |
|                                           |                     |                            | JP H06265490 A 22-09-1994     |
|                                           |                     |                            | US 5357110 A 18-10-1994       |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| DE 102009041993                           | A1                  | 31-03-2011                 | DE 102009041993 A1 31-03-2011 |
|                                           |                     |                            | US 2012168623 A1 05-07-2012   |
|                                           |                     |                            | WO 2011032802 A1 24-03-2011   |
| -----                                     |                     |                            |                               |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. G01N23/225  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                  | Betr. Anspruch Nr.   |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| X<br>A     | US 6 675 106 B1 (KEENAN MICHAEL R [US] ET AL) 6. Januar 2004 (2004-01-06)<br>Spalte 7, Zeile 41 - Spalte 8, Zeile 14<br>Spalte 9, Zeile 46 - Spalte 10, Zeile 16<br>Abbildungen 2-5 | 1-12,<br>14-18<br>13 |
| X<br>A     | EP 2 546 638 A2 (FEI CO [US])<br>16. Januar 2013 (2013-01-16)<br>Absatz [0053] - Absatz [0058]<br>Absatz [0072]<br>Absatz [0076]<br>Abbildungen 8A-8D                               | 1-12,<br>14-18<br>13 |
| A          | EP 0 568 351 A1 (LINK ANALYTICAL LTD [GB])<br>3. November 1993 (1993-11-03)<br>Spalte 9, Zeile 44 - Spalte 10, Zeile 46<br>Abbildung 1                                              | 1-18                 |
|            | -----<br>-/-                                                                                                                                                                        |                      |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baranski, Jörg

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                |                    |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                             | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                     | DE 10 2009 041993 A1 (ZEISS CARL AG [DE])<br>31. März 2011 (2011-03-31)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Absatz [0053]<br>Absatz [0056]<br>----- | 1-18               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/060557

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6675106                                         | B1                            | 06-01-2004                        | KEINE                         |
| EP 2546638                                         | A2                            | 16-01-2013                        | CN 102879407 A 16-01-2013     |
|                                                    |                               |                                   | EP 2546638 A2 16-01-2013      |
|                                                    |                               |                                   | EP 2605005 A1 19-06-2013      |
|                                                    |                               |                                   | JP 2013019900 A 31-01-2013    |
|                                                    |                               |                                   | US 2013015351 A1 17-01-2013   |
| EP 0568351                                         | A1                            | 03-11-1993                        | DE 69317010 D1 26-03-1998     |
|                                                    |                               |                                   | DE 69317010 T2 04-06-1998     |
|                                                    |                               |                                   | EP 0568351 A1 03-11-1993      |
|                                                    |                               |                                   | JP 3314182 B2 12-08-2002      |
|                                                    |                               |                                   | JP H06265490 A 22-09-1994     |
|                                                    |                               |                                   | US 5357110 A 18-10-1994       |
| DE 102009041993                                    | A1                            | 31-03-2011                        | DE 102009041993 A1 31-03-2011 |
|                                                    |                               |                                   | US 2012168623 A1 05-07-2012   |
|                                                    |                               |                                   | WO 2011032802 A1 24-03-2011   |