Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna | Austria

MASTERARBEIT

Charakterisierung des TXRF Spektrometers Atomika 8300W zur Messung von Oberflächenkontaminationen auf Siliziumwafern

Ausgeführt am
Atominstitut der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao. Univ.-Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Christina Streli

durch
Andreas Mejstrik B.S.c.
Goldschlagstr. 73/8/15
1150 Wien

Wien, 19. Oktober 2017

1. Zusammenfassung

Die Methode der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (kurz: TXRF) ist ein weithin anerkanntes und leistungsstarkes Verfahren zur Analyse der Oberflächenkontamination von Siliziumwafern. Da eine möglichst genaue Kenntnis über den Verunreinigungsgrad der Oberfläche von Siliziumwafern für die Halbleiterindustrie sehr wichtig ist, gibt es eine Vielzahl von automatisierten Analysegeräten, die auf Basis der TXRF arbeiten. Das Spektrometer 8300W der Firma ATOMIKA ist so eine Anlage.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Spektrometer von seinem bisherigen Standort in ein anderes Labor gebracht, wo es unter einer Flow Hood wieder aufgebaut wurde, um einen Betrieb unter Reinraumbedingungen zu ermöglichen. Nach erfolgtem Umzug sollte das Spektrometer wieder in Betrieb genommen und für Routinemessungen vorbereitet werden.

Dazu wurde das automatische Waferladesystem auf seine Funktionstüchtigkeit überprüft und diverse kleinere Probleme behoben. Weiters wurde eine Strategie entwickelt, die die automatische Messung von Siliziumwafern mit einem Durchmesser von $300mm$ mit dem Spektrometer erlaubt, was in der ursprünglichen Konfiguration der Anlage nicht möglich war.

Der Lithium-Drift-Detektor der Anlage wurde mit Hilfe einer $Fe - 55$ Quelle neu kalibriert und dessen Energieauflösung untersucht. Es wurde die Position der Röntgenröhre und die Position, sowie die Ausrichtung des Multilayers, zunächst für die bereits eingebaute Molybdän Röntgenröhre, als auch für die später eingebaute Wolfram Röntgenröhre justiert, um die Intensität der Fluoreszenzstrahlung, die vom Detektor gemessen wird, zu maximieren.

Um die Quantifizierung von unbekannten Proben hinsichtlich der enthaltenen Massen zu ermöglichen wurden zwei neue Referenzwafer hergestellt. Dazu wurde ein flüssiger Nickel Standard entsprechend verdünnt und eine möglichst genau definierte Menge an Nickel auf einen gereinigten Wafer aufgebracht. Die Genauigkeit der automatischen Auswertung durch die Software des Spektrometers wurde mit Hilfe von Multielementstandards überprüft.

Die, auf wenige Elemente limitierte, Fähigkeit des Spektrometers Leerwertkorrekturen durchzuführen wurde genauer untersucht und es konnte ein Weg gefunden werden, um weitere Elemente in der Korrektur zu inkludieren.

Da die zur Verfügung stehende Dokumentation zu der Bedienung des Spektrometer nicht sehr ausführlich war wurde eine Bedienungsanleitung basierend auf den Erfahrungen, die im Zuge dieser Arbeit gesammelt wurden, erstellt.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die volle Funktionsfähigkeit des Spektro-

meters nach dem Transfer wieder hergestellt, überprüft und validiert wurde.

Die Arbeit wurde als Poster auf der TXRF Conference 2017 in Brescia der Fachcommunity vorgestellt.

2. Abstract

Total reflection x-ray fluorescence analysis (TXRF) is a widely accepted and powerful method for analyzing the surface contamination of silicon wafers. Since detailed knowledge of the surface contamination of silicon wafers is very important for the semi conductor industry a variety of fully automated spectrometers that work on the basis of TXRF are available. The spectrometer $8300W$ is such a device,built by the company ATOMIKA.

As part of this project the spectrometer had to be moved from its previous location into a new laboratory so that it could be placed under a flow hood to enable it to operate in a clean room environment. After the successful transfer it was the goal of the project to bring the spectrometer back into a state of regular operation.

To accomplish this goal the operation of the automatic wafer loading system was tested and some minor problems were fixed. Furthermore a strategy for automatically loading wafers with a diameter of $300mm$ was developed, which was not possible in the original configuration of the spectrometer.

The lithium-drift-detector of the spectrometer was re calibrated using a $Fe - 55$ radiation source and its energy resolution was tested. The position of the x-ray tube as well as the multi layer monochromator were adjusted, so that the fluorescence radiation detected by the system could be optimized. This was done for the already installed Mo x-ray tube as well as the W tube by which it was later replaced.

To make the quantification of unknown masses possible two new reference wafers were prepared. This was done by contaminating a cleaned wafer with a known volume of a diluted fluid Ni standard material. The accuracy of the automatic quantification process was tested using multi element standards.

The ability of the spectrometer to perform blank value corrections was analyzed. Since this ability was restricted to only three elements by default a way to apply it to other elements had to be found.

As the available documentation of the operation of the spectrometer was rather limited a new manual, based on the experience collected over the course of this project, was created.

The full functionality of the spectrometer was restored, tested and validated after the transfer.

This project was presented as a poster at the TXRF conference 2017 in Brescia.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung **2**

2. Abstract **4**

3. Röntgenstrahlung **7**
3.1. Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . 7
3.2. Das elektromagnetische Spektrum . . . 8
3.3. Das Röntgenspektrum . . . 8
3.3.1. Bremsstrahlung . . . 9
3.3.2. Charakteristische Strahlung . . . 10
3.4. Interaktion mit Materie . . . 12
3.4.1. Der Photoeffekt . . . 13
3.4.2. Elastische Streuung (Rayleigh Streuung) . . . 14
3.4.3. Inelastische Streuung (Compton Streuung) . . . 15
3.5. Monochromatisierung von Röntgenstrahlung . . . 16

4. Röntgenfluoreszenzanalyse **18**
4.1. Intensität des Fluoreszenzsignals . . . 18
4.1.1. Monochromatische Anregung . . . 21
4.1.2. Dickschicht Approximation . . . 21
4.1.3. Dünnschicht Approximation . . . 21
4.2. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) . . . 22
4.2.1. Probentypen . . . 24

5. Detektoren **26**
5.1. Kristalldetektoren . . . 26
5.2. Sperrschicht Detektoren . . . 27
5.3. Lithiumdrift Detektoren . . . 28
5.4. Signalverarbeitung . . . 30
5.5. Wirkungsgrad . . . 30
5.6. Energieauflösung . . . 32
5.7. Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen . . . 33

6. Aufbau des Spektrometers **35**
6.1. Strahlenschutz . . . 35
6.2. Flow Hood . . . 35
6.3. Komponenten des Spektrometers . . . 35
6.3.1. Wafer Stationen . . . 35
6.3.2. Roboter . . . 36
6.3.3. Wafertisch . . . 36
6.3.4. Röntgenröhre und Optik . . . 36
6.3.5. Detektor . . . 37
6.3.6. PC . . . 39

7. Probenvorbereitung **40**
7.1. Reinheit eines Siliziumwafers . . . 40
7.1.1. Aufkonzentrationstechniken . . . 40
7.2. Wafer als Probenträger . . . 40
7.2.1. Reinigung der Wafer . . . 40
7.2.2. Aufbringen der Probe . . . 41
7.3. Kalibrierung der Pipetten . . . 41

8. Ablauf einer Messung **43**
8.1. Höhen- und Winkelkurve . . . 43

9. Modifikationen des Spektrometers **46**
9.1. Rotation des Wafertisches . . . 46
9.2. 12 Zoll Wafer . . . 47

10. Quantifizierung **51**
10.1. Überprüfung der Fit-Genauigkeit bei Nickel . . . 51
10.2. Neue Referenzwafer . . . 52
10.2.1. Molybdän K_α Anregung . . . 52
10.2.2. Wolfram L_β Anregung . . . 55

11. Leerwertkorrektur **62**

12. Umbau von Molybdän auf Wolfram Röhre **64**

13. Langzeitverhalten der Zählraten **66**

14. Zusammenfassung und Ausblick **68**

A. Zertifikate **71**
A.1. NIST 1640 . . . 72
A.2. Merck X . . . 76
A.3. E00 . . . 77
A.4. E02 . . . 85
A.5. E04 . . . 91

B. Bedienungsanleitung TXRF 8300W **96**

3. Röntgenstrahlung

3.1. Erzeugung von Röntgenstrahlung

Für den Einsatz im Labor wird Röntgenstrahlung in der Regel mit Hilfe einer Röntgenröhre erzeugt. Eine Röntgenröhre ist im wesentlichen ein Glaskolben in dem ein Vakuum herrscht. An einem Ende befindet sich die Kathode mit einem Heizdraht, der meist aus Wolfram besteht. Am Anderen Ende befindet sich die Anode, die bei leistungsstärkeren Röhren gekühlt werden muss. Wenn die Röhre in Betrieb ist fungiert der Heizdraht als Elektronen Quelle. Diese Elektronen werden durch die angelegte Hochspannung in Richtung Anode beschleunigt und mit Hilfe eines Wehnelt Zylinders fokussiert. Wenn die Elektronen auf die Anode treffen wird Bremsstrahlung, sowie die vom Anodenmaterial abhängige charakteristische Strahlung erzeugt. Die Strahlung verlässt die Röhre durch Beryllium Fenster, die so dünn wie möglich gewählt werden, um einerseits dem Luftdruck, der von Außen auf die evakuierte Röhre wirkt, standzuhalten und andererseits möglichst wenig der erzeugten Strahlung zu absorbieren.

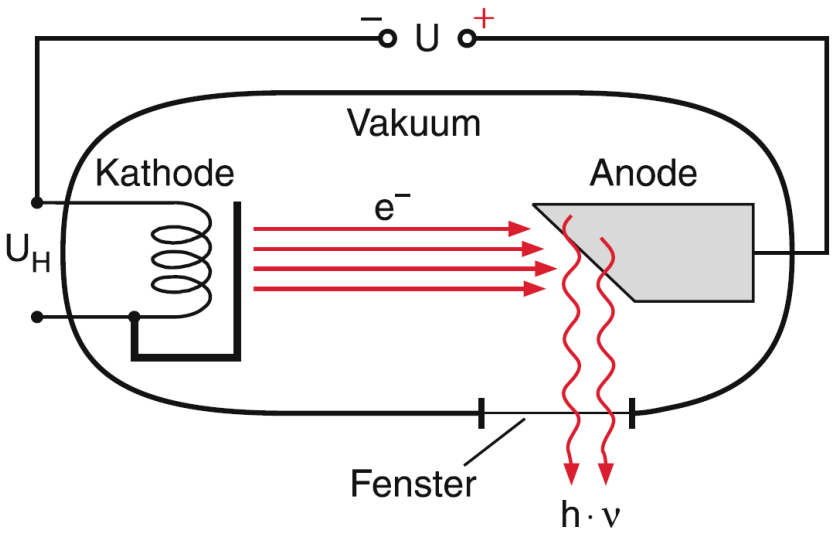


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre [7].

Obwohl die Leistung $P = U \cdot I$, die durch die Beschleunigungsspannung U und den Röhrenstrom I gegeben ist, einer Röntgenröhre sehr hoch sein kann wird aufgrund des geringen Wirkungsgrades η der meisten Röntgenröhren nur ein geringer Teil der aufgewendeten Energie in Röntgenstrahlung umgewandelt.

$$\eta = K \cdot U \cdot Z \tag{1}$$

Der Wirkungsgrad einer Röntgenröhre, wie er in Gleichung 1 beschrieben ist hängt von der Beschleunigungsspannung, der Kernladungszahl Z des Anodenmaterials und einem

konstanten Faktor K ab. Um den Wirkungsgrad zu maximieren werden daher wenn möglich Elemente hoher Ordnungszahl als Anodenmaterial verwendet. Da das Material auf das die Elektronen auftreffen allerdings einen gravierenden Einfluss auf das Spektrum der erzeugten Röntgenstrahlung hat ist die Maximierung des Wirkungsgrades nicht die einzige Überlegung bei der Auswahl des Anodenmaterials.

3.2. Das elektromagnetische Spektrum

Elektromagnetische Strahlung kann gemäß dem Welle- Teilchen Dualismus sowohl als Welle, die durch ihre Frequenz oder Wellenlänge charakterisiert ist, als auch als Teilchen mit endlicher räumlicher Ausdehnung beschrieben werden. Das elektromagnetische Spektrum ist die Einteilung der elektromagnetischen Strahlung nach ihrer Wellenlänge oder Frequenz.

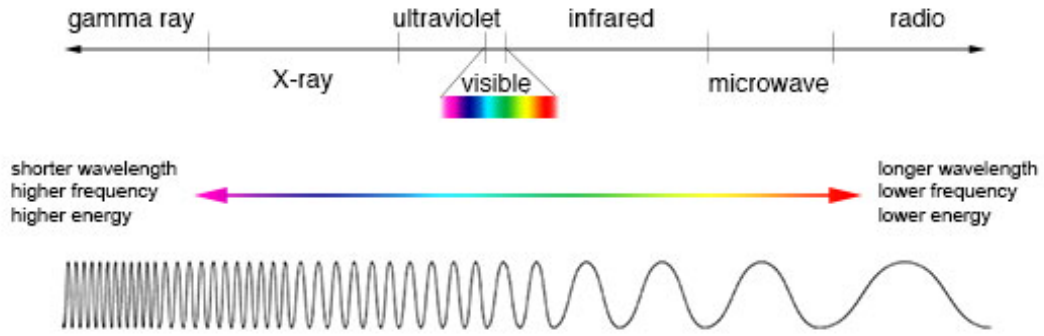


Abbildung 2: Das elektromagnetische Spektrum [1].

Generell wird zwischen ionisierender und nicht ionisierender Strahlung unterschieden. Als ionisierende Strahlung wird jene Strahlung bezeichnet, die dazu in der Lage ist Materie zu ionisieren. Dazu muss sie eine Energie von mindestens $13.6eV$ habe, was der Ionisierungsenergie des Wasserstoff Atoms entspricht. Energie und Wellenlänge λ beziehungsweise Frequenz ν hängen wie folgt zusammen:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \tag{2}$$

Als Röntgenstrahlung wird ionisierende elektromagnetische Strahlung mit einer Energie von $0.1keV$ bis einigen $100keV$ bezeichnet.

3.3. Das Röntgenspektrum

Das Spektrum der Röntgenstrahlung kann im wesentlichen in Bremsstrahlung und Charakteristische Strahlung unterteilt werden. Diese beiden Strahlungsarten unterscheiden

sich sowohl in ihrer Entstehungsart, als auch in ihren Eigenschaften bezüglich ihres Energiespektrums und ihrer Intensitäten. Ein repräsentatives Röntgenspektrum ist in Abbildung 3 zu sehen.

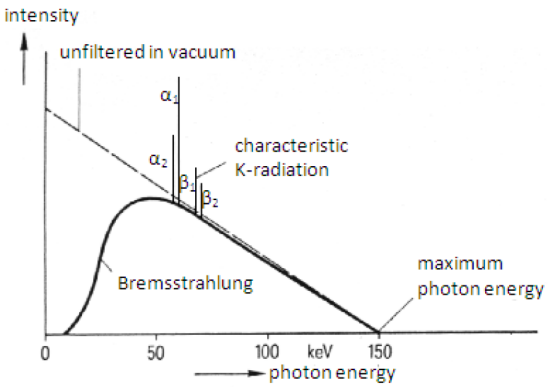


Abbildung 3: Das Spektrum einer Röntgenröhre [11].

3.3.1. Bremsstrahlung

Bremsstrahlung entsteht, wenn geladene Teilchen, wie zum Beispiel Elektronen, in Materie gebremst werden. Ein ankommendes Teilchen wird dabei im Coulombfeld eines Atomkerns abgelenkt oder abgebremst. Wenn das Teilchen vor der Interaktion mit dem Coulombfeld die Energie E_1 besitzt und nach der Interaktion die Energie E_2, so entspricht die Frequenz ν der abgestrahlten Röntgenstrahlung:

$$\nu = \frac{E_1 \cdot E_2}{h} \tag{3}$$

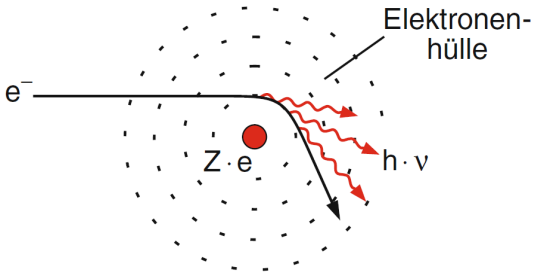


Abbildung 4: Die Entstehung von Bremsstrahlung an einem Atom der Kernladungszahl Z [7].

Wenn mehrere Teilchen in Materie abgebremst werden, so ist anzunehmen, dass diese verschieden stark abgelenkt werden, was zu einem kontinuierlichen Spektrum der Bremsstrahlung führt. Da ein Teilchen jedoch nicht mehr, als seine gesamte kinetische Energie abstrahlen kann, gibt es eine obere Grenzfrequenz, die das Bremsspektrum beschränkt. Im Falle einer Röntgenröhre, bei der die Elektronen mittels Hochspannung beschleunigt werden, bevor sie in der Anode abgebremst werden, ist diese Grenzfrequenz ν_{max} durch die Beschleunigungsspannung U und die Ladung e eines Elektrons gegeben:

$$E_{max} = E_1 = h \cdot \nu_{max} = e \cdot U \tag{4}$$

Auch das Maximum des Bremsstrahlungsspektrums ist von der Beschleunigungsspannung abhängig. Bei höheren Spannungen verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Wellenlängen, wie in Abbildung 5 zu sehen ist.

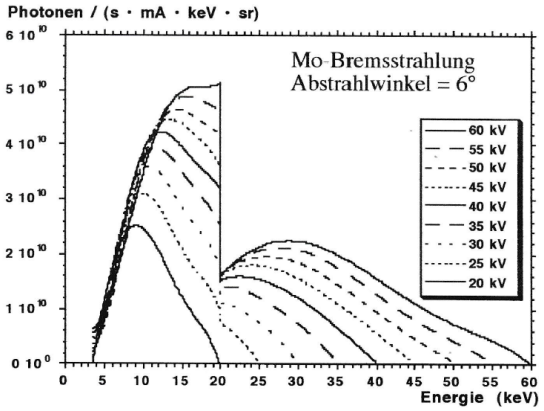


Abbildung 5: Die spektrale Verteilung der Bremsstrahlung bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen [9].

3.3.2. Charakteristische Strahlung

Im Gegensatz zum kontinuierlichen Bremsspektrum tritt die charakteristische Strahlung in der Form von Gauß-peaks bei diskreten Energien auf. Dies ist auf die Art ihrer Entstehung zurückzuführen. Wenn ein Elektron in der Hülle eines Kerns entweder durch ein ankommendes Teilchen, oder durch elektromagnetische Strahlung mittels des Photoeffekts, aus der Hülle herausgeschlagen wird, befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Diesen kann das Atom wieder verlassen, indem ein anderes Elektron aus der Hülle auf den nun offenen Platz niedrigerer Energie nachrückt. Die Differenz zwischen der Energie E_A, die das nachrückende Elektron an seinem ursprünglichen Platz in der Elektronenhülle hatte und der, verglichen dazu, kleineren Energie E_I, die das Elektron an seinem neuen Platz hat, muss freigesetzt werden. Dies kann entweder geschehen, indem ein Photon, mit der der für diesen Übergang charakteristischen Energie E_P und

somit Frequenz ν, emittiert wird, oder indem die überschüssige Energie an ein Elektron in einer äußeren Schale weitergegeben wird, welches die Elektronenhülle des Atoms dann als so genanntes Auger-Elektron verlässt.

$$E_P = E_A - E_I = h \cdot \nu \tag{5}$$

Für das Röntgenspektrum ist nur der Prozess, bei dem Photonen emittiert werden von Bedeutung, der Auger-Prozess steht dazu in Konkurrenz und führt zu einer verschlechterten Ausbeute an Röntgenstrahlen. Bei leichten Elementen überwiegt der Auger Effekt, während bei höheren Ordnungszahlen die Emission von Röntgen Strahlung dominiert, weshalb der Nachweis von leichten Elementen mittels Röntgenfluoreszenz schwierig ist.

Da die Energien der Elektronen in der Hülle eines Atoms quantisiert sind, können die emittierten Photonen nur bestimmte, diskrete Energien, die für jedes Element charakteristisch sind, annehmen. Weiters sind nicht alle mögliche Übergänge zwischen den verschiedenen Elektronen in einem Atom möglich, sondern nur jene, die den folgenden Auswahlregeln genügen [7]:

$$\Delta n = 0; \Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1 \tag{6}$$

Dabei ist n die Hauptquantenzahl, l die Drehimpulsquantenzahl und j der Gesamtdrehimpuls.

Typischerweise wird die Siegbahnnotation verwendet, die verschiedenen Übergänge mit einer Kombination aus Buchstaben und Zahlen benennt. Der erste Buchstabe bezieht sich auf die Schale, aus der das erste Elektron herausgeschlagen wurde. Der zweite, klein geschriebene Buchstabe bezieht sich auf die Schale, aus der das Elektron kommt, das die Fehlstelle auffüllt, wobei die Bezeichnungen hier jedoch nicht universal sind, sondern relativ zur Schale der Fehlstelle zu betrachten sind. Zu jeder Fehlstellenschale werden die möglichen auf-füll-Schalen aufgelistet und mit Buchstaben versehen, das α des K_α Übergangs bezieht sich also auf eine andere Schale, als das α im L_α Übergang. Die Übergänge werden dabei so benannt, dass die jeweilige α Linie die intensivste ist, die β Linie die zweitintensivste und so weiter. Gibt es in der Schale, aus der das Elektron, das die Fehlstelle auffüllt, kommt verschiedene Energieniveaus, so werden diese noch mit einer Zahl bezeichnet.

Neben der Siegbahnnotation gibt es auch eine eigene Notation der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), die sich direkt auf die am Übergang beteiligten Schalen und Unterschalen bezieht. Eine Gegenüberstellung der beiden Notationen ist in Abbildung 7 zu finden.

Der Zusammenhang zwischen Kernladungszahl Z eines Elements und der Frequenz ν dessen charakteristischer röntgen Linien wurde erstmals von Henry Moseley formuliert (siehe auch Abbildung 8):

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k_j \cdot (Z - \sigma_j) \tag{7}$$

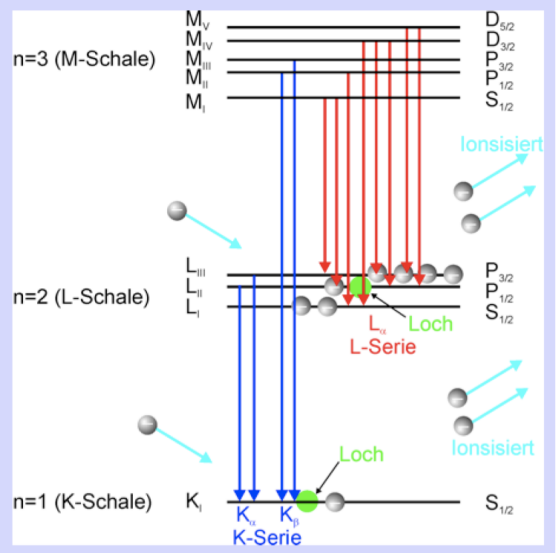


Abbildung 6: Die Siegbahn Notation [5].

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
Ka_1	K-L_3	La_1	L_3-M_5	Lg_1	L_2-N_4	Ma_1	M_5-N_7
Ka_2	K-L_2	La_2	L_3-M_4	Lg_2	L_1-N_2	Ma_2	M_5-N_6
Kb_1	K-M_3	Lb_1	L_2-M_4	Lg_3	L_1-N_3	Mb	M_4-N_6
K^Ib_2	K-N_3	Lb_2	L_3-N_5	Lg_4	L_1-O_3	Mg	M_3-N_5
$K^{II}b_2$	K-N_2	Lb_3	L_1-M_3	Lg_4'	L_1-O_2	Mz	$M_{4,5}$-$N_{2,3}$
Kb_3	K-M_2	Lb_4	L_1-M_2	Lg_5	L_2-N_1		
K^Ib_4	K-N_5	Lb_5	L_3-$O_{4,5}$	Lg_6	L_2-O_4		
$K^{II}b_4$	K-N_4	Lb_6	L_3-N_1	Lg_8	L_2-O_1		
Kb_{4x}	K-N_4	Lb_7	L_3-O_1	Lg_8'	L_2-$N_{6(7)}$		
K^Ib_5	K-M_5	Lb_7'	L_3-$N_{6,7}$	Lh	L_2-M_1		
$K^{II}b_5$	K-M_4	Lb_9	L_1-M_5	Ll	L_3-M_1		
		Lb_{10}	L_1-M_4	Ls	L_3-M_3		
		Lb_{15}	L_3-N_4	Lt	L_3-M_2		
		Lb_{17}	L_2-M_3	Lu	L_3-$N_{6,7}$		
				Lv	L_2-$N_{6(7)}$		

Abbildung 7: Vergleich der Siegbahn- und IUPAC Notationen [15].

Der Koeffizient k_j hängt von den Energieniveaus, die in einem Übergang beteiligt sind und dem jeweiligen Element ab. Der Koeffizient σ_j beschreibt die Abschirmung der Kernladung durch Elektronen, die dem Kern näher sind, als die Leerstelle, die in einem Übergang besetzt wird. Der Koeffizient ist daher für Übergänge, bei denen eine niedrigere Schale aufgefüllt wird kleiner, als für Übergänge, in denen höhere Schalen aufgefüllt werden.

3.4. Interaktion mit Materie

Wenn ein Röntgenstrahl auf Materie trifft, so wird er gemäß dem Beer-Lambert Gesetz abgeschwächt:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \tag{8}$$

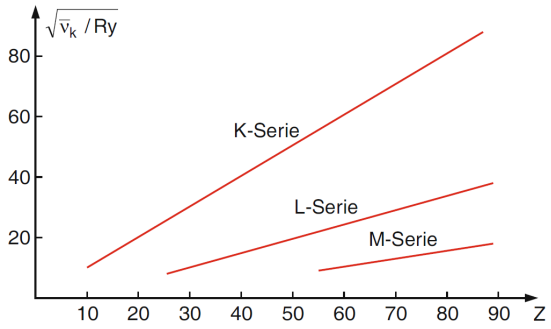


Abbildung 8: Der Zusammenhang zwischen $\nu = c/\lambda$ und der Kernladungszahl Z [7].

Wobei x der Eindringtiefe des Strahls in die Materie, I_0 der anfänglichen Intensität des Strahls und μ dem Schwächungskoeffizienten der Einheit m^{-1} entspricht. Das Beer-Lambert Gesetz gilt für einen kollimierten Strahl, der senkrecht auf einen Absorber der Dicke x trifft. Enthält der Absorber mehrere Elemente, so kann man einen Gesamtschwächungskoeffizienten μ_{ges} aus den einzelnen Schwächungskoeffizienten μ_i, der Masse des Absorbers m_{ges}, sowie der Massen der jeweiligen Elemente m_i, wie folgt berechnen:

$$\mu_{ges} = \sum_i \frac{m_i}{m_{ges}} \cdot \mu_i \tag{9}$$

Da bei der Interaktion von elektromagnetischer Strahlung mit Materie mehrere verschiedene Effekte zum tragen kommen kann der Schwächungskoeffizient als Summe von verschiedenen Koeffizienten, die jeweils einen dieser Effekte beschreiben, betrachtet werden. Da für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie nur Energien $< 100keV$ von Bedeutung sind werden im Folgenden nur der Photoeffekt mit dem Koeffizienten $\tau(E, Z)$, die kohärente $(\sigma_{coh}(E, Z))$, sowie die inkohärente $(\sigma_{inc}(E, Z))$ Streuung näher beschrieben und alle anderen Effekte, die erst bei höheren Energien ins Gewicht fallen, werden vernachlässigt.

$$\mu(E, Z) = \tau(E, Z) + \sigma_{coh}(E, Z) + \sigma_{inc}(E, Z) \tag{10}$$

3.4.1. Der Photoeffekt

Der Photoeffekt wurde bereits kurz in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Der Absorptionskoeffizient $\tau(E, Z)$, der den Photoeffekt beschreibt kann als Summe der Absorptionskoeffizienten, die das Verhalten der einzelnen Schalen der Elektronenhülle bezeichnen, angeschrieben werden:

$$\tau = \tau_K + \tau_L + ... \tag{11}$$

Da ein Photon eine bestimmte Mindestenergie haben muss, um eine Schale zu ionisieren, kommt es an den Bindungsenergien der Elektronen zu sprunghaften Anstiegen des Absorptionskoeffizienten τ. Diese so genannten Absorptionskanten folgen wie die Linien der

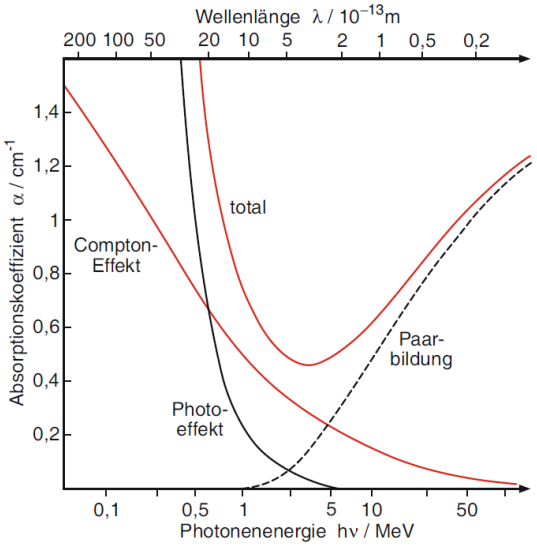


Abbildung 9: Der Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Photonenenergie. Da der Paar-bildungs Effekt erst bei Energien über $1MeV$ auftritt kann er für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie vernachlässigt werden [7].

charakteristischen Röntgenstrahlung dem Moseley Gesetz (Gleichung 7), allerdings mit etwas anderen Koeffizienten. Die Absorptionskanten sind in Abbildung 10 dargestellt.

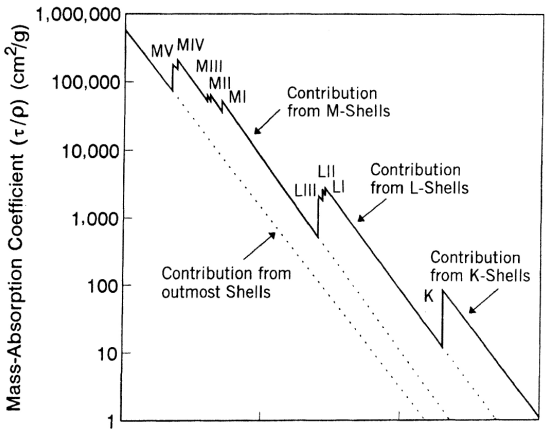


Abbildung 10: Der Verlauf des photoelektrischen Absorptionskoeffizienten τ [12].

3.4.2. Elastische Streuung (Rayleigh Streuung)

Von Rayleigh Streuung spricht man, wenn es zwar zu einer Interaktion zwischen einfallendem Photon und einem gebundenen Elektron kommt, aber nicht zu einer Ionisation

des Atoms. Bei der Elastischen Streuung hat die gestreute Welle die selbe Energie und daher auch Wellenlänge, wie die einfallende Welle. Sie wird auch als kohärente Streuung bezeichnet, da die einfallende und gestreute Welle ein bestimmtes Phasenverhalten zueinander besitzen.

Elastische Streuung lässt sich am besten im Wellenbild beschreiben. Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein gebundenes Elektron, so kann sie dieses Elektron zum Schwingen anregen. Das so angeregte Elektron kann als schwingender Dipol betrachtet werden, der seinerseits wieder eine elektromagnetische Welle, mit der Frequenz der anregenden Strahlung, aussendet. Der differentielle Streuquerschnitt für die Rayleigh Streuung kann wie folgt berechnet werden:

$$\frac{d\sigma_{el}(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot (1 + cos^2(\theta)) \cdot |F(x, Z)|^2 \tag{12}$$

Der Term $(1 + cos^2(\theta))$ beschreibt die Polarisation der gestreuten Welle, r_0 ist der klassische Elektronenradius und $F(x, Z)$ ist der sogenannte Atomformfaktor. Dieser entspricht der Fouriertransformierten der elektrischen Ladungsverteilung, wobei $x = \frac{sin(\theta/2)}{\lambda}$ gilt.

Rayleigh Streuung tritt bevorzugt bei niedrigen Energien und hohen Kernladungszahlen Z auf.

3.4.3. Inelastische Streuung (Compton Streuung)

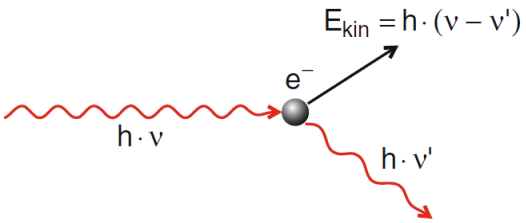


Abbildung 11: Der Compton Effekt [7].

Der Compton Effekt beschreibt ein Photon, welches auf ein schwach gebundenes Elektron trifft. Ist die Energie des einfallenden Photons gegenüber der Bindungsenergie des Elektrons groß genug, so kann man das Elektron als frei betrachten. Compton Streuung wird als inelastische Streuung bezeichnet, da das beteiligte Photon nach der Interaktion mit dem Elektron eine geringere Energie besitzt, als vor dem Streuprozess. Ein Teil der Energie wird an das Elektron weitergegeben, welches daraufhin den Kern verlässt. Die Energie des gestreuten Photons E' kann wie folgt berechnet werden:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{E_e} \cdot (1 - cos(\theta)} \tag{13}$$

E entspricht der Energie des einfallenden Photons, θ dem Streuwinkel und $E_e = m_e \cdot c^2$ der Ruheenergie eines Elektrons. Das Photon kann in alle Richtungen gestreut werden, während das Elektron nach der Interaktion immer eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der primären Röntgenstrahlung besitzen. Der differentielle Wirkungsquerschnitt der Compton Streuung ist weniger von der Kernladungszahl des Atoms, an dem die Strahlung gestreut wird, abhängig, als die elastische Streuung. Bei hohen Energien dominiert jedoch die Compton Streuung.

3.5. Monochromatisierung von Röntgenstrahlung

In vielen Fällen ist es vorteilhaft nur einen bestimmten Energieabschnitt des gesamten, von einer Röntgenröhre erzeugten, Röntgenspektrums zu verwenden. In der Röntgenfluoreszenz beispielsweise möchte man eine möglichst hohe Intensität in einem möglichst kleinen Energieintervall, um die Streustrahlung zu minimieren und den spektralen Hintergrund so gering wie möglich zu halten, während man aber gleichzeitig die Intensität der Fluoreszenzstrahlung maximiert, indem man die Intensität der anregenden Strahlung so hoch wie möglich hält. Es werden daher meist die charakteristischen Linien der Anregenden Strahlung aus dem Spektrum der Röntgenröhre mittels eines Monochromators herausgeschnitten, bevor die Strahlung auf die Probe trifft.

Eine weit verbreitete Methode, um Röntgenstrahlung zu monochromatisieren ist die Verwendung eines so genannten Multilayers. Ein Multilayer besteht aus mehreren Schichten, die auf einem Substrat aufgebracht sind. Es wechselt sich dabei immer eine Schicht aus einem Material hoher Ordnungszahl (Absorber) und Elektronendichte mit einem Material niedriger Ordnungszahl und Elektronendichte (Spacer) ab. Das Spacer Material ist dabei so gewählt, dass es möglichst geringe Absorption aufweist. Ein eintreffender Strahl durchdringt den Spacer und wird an der Grenzfläche zwischen Spacer und Absorber teilweise reflektiert. Der nicht reflektierte Teil des Strahls dringt weiter in den Multilayer ein und wird an der nächsten Grenzfläche wieder in einen Reflektierten und einen Transmittierten Strahl aufgeteilt. Dies geschieht an jeder der Lagen des Multilayers, weshalb die gesamte Reflektivität des Monochromators sehr hoch sein kann.

Der Abstand zwischen den Lagen muss so gewählt werden, dass es jeweils zu positiver Interferenz zwischen den reflektierten Strahlen der verschiedenen Lagen kommt. Der Zusammenhang zwischen dem Lagenabstand d, der Wellenlänge des einfallenden Strahls λ sowie des Einfallswinkels θ ist durch das Bragg'sche Gesetz gegeben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sin(\theta) \tag{14}$$

Durch die Veränderung des Winkels θ kann in einem Spektrometer so der Energieabschnitt, der aus dem Spektrum herausgeschnitten wird einfach verschoben werden. Befindet sich nur ein multilayer Monochromator in einem Spektrometer, so verändert sich durch die Variation von θ auch der Austrittswinkel des Strahls und die Position der Probe muss entsprechend angepasst werden. Oft werden deshalb zwei parallel montierte Multilayer verwendet, die synchron zueinander verkippt werden. Dadurch tritt der

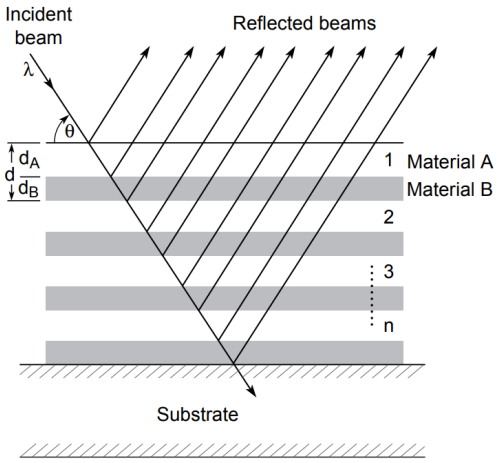


Abbildung 12: Der Aufbau eines multilayer Monochromators [17].

Strahl immer parallel und im selben Abstand zum einfallenden Strahl aus, unabhängig davon, welcher Multilayerwinkel eingestellt wird.

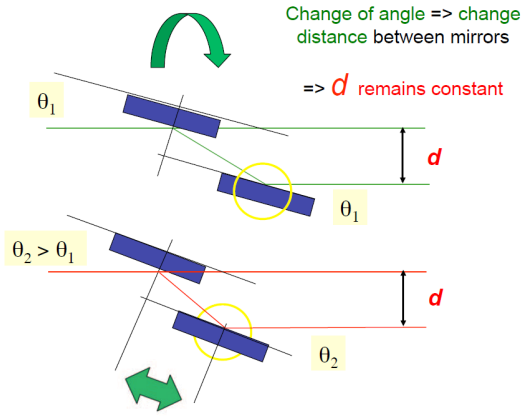


Abbildung 13: Zwei parallele Monochromatoren [6].

Es existieren auch gekrümmte Multilayer, bei denen die Schichten auf ein gekrümmtes Substrat aufgebracht werden. Ein solcher Monochromator hat den Vorteil, dass er auch fokussierend auf den austretenden Röntgenstrahl wirkt.

In der Röntgenfluoreszenzanalyse werden häufig multilayer Monochromatoren verwendet, da diese eine geringere Energieauflösung als Bragg reflektierende Kristalle haben, da sie über wesentlich weniger Lagen verfügen. Die geringere Energieauflösung führt zu einem größeren Strahlendurchsatz und somit zu besserer Anregung der Probe.

4. Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse handelt es sich um ein physikalisches Analyseverfahren, mit dessen Hilfe die elementare Zusammensetzung unbekannter Proben zerstörungsfrei ermittelt werden kann. Dazu wird eine Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt, welche die Atome in der Probe zum Aussenden von charakteristischer Strahlung anregt. Die Analyse dieser Fluoreszenzstrahlung erlaubt es dann auf die Art und Konzentration der in der Probe enthaltenen Elemente zurückzuschließen. Da für die Analyse nur die Ionisation der Probe nötig ist, kann man mit Röntgenfluoreszenzanalyse prinzipiell flüssige, gasförmige und feste Proben untersuchen, ohne diese zu zerstören.

Die am besten nachweisbaren Elemente reichen von der Ordnungszahl $Z = 11$ (Natrium) bis zu $Z = 92$ (Uran). Durch den Einsatz von Vakuumkammern und Röntgenröhren mit leichtem Anodenmaterial ist es möglich auch noch leichtere Elemente nachzuweisen, Wasserstoff und Helium sind jedoch grundsätzlich nicht mit Röntgenfluoreszenzanalyse detektierbar, da sie über nur eine Elektronenschale verfügen, weshalb sie auch bei Ionisation keine charakteristische Strahlung aussenden.

Prinzipiell werden zwei verschiedene Arten der Röntgenfluoreszenzanalyse, oder XRF (X-ray Fluoresence Analysis), unterschieden:

- Energie-dispersive XRF: Hier wird das Fluoreszenzsignal mit einem Halbleiterdetektor aufgenommen, welcher, nach der entsprechenden Signalverarbeitung, ein Energie dispersives Spektrum liefert. Das ermöglicht es gleichzeitig mehrere Linien zu untersuchen. Weitere Vorteile dieser Methode sind der größere mögliche Detektionswinkel, ein flexiblerer Versuchsaufbau und im allgemeinen geringere Kosten. Nachteilig wirkt sich jedoch der höhere Hintergrund, sowie durch den Detektor begrenzte Zählraten aus.
- Wellenlängen-dispersive XRF: Hier wird mittels eines Analysatorkristalls und dem Bragg'schen Gesetz eine spezielle Wellenlänge aus dem Fluoreszenzspektrum selektiert, deren Zählrate dann mit einem Detektor aufgenommen wird. So können nacheinander verschiedene Wellenlängen gemessen werden, allerdings ist der Messaufbau einer solchen Analyse gezwungenermaßen komplexer, als der zur Energie dispersiven XRF. Die Vorteile er Wellenlängen dispersiven XRF sind ein geringerer spektraler Hintergrund, höhere verarbeitbare Zählraten, sowie eine bessere Energieauflösung.

Das, im Zuge dieser Arbeit verwendete, Spektrometer TXRF 8300W verwendet einen Energie dispersiven Halbleiterdetektor.

4.1. Intensität des Fluoreszenzsignals

Um die Fluoreszenzstrahlung zur quantitativen Analyse einer unbekannten Probe verwenden zu können ist es nötig einen Zusammenhang zwischen der Intensität der emittierten Strahlung und der Konzentration der jeweiligen Elemente in der Probe herzustellen.

In diesem Kapitel wird ein allgemeiner Ausdruck für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung eines bestimmten Überganges X_j ($X = K, L, M, ...$ und $j = \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, ...$) in Abhängigkeit der Intensität der anregenden Strahlung genauer erläutert.

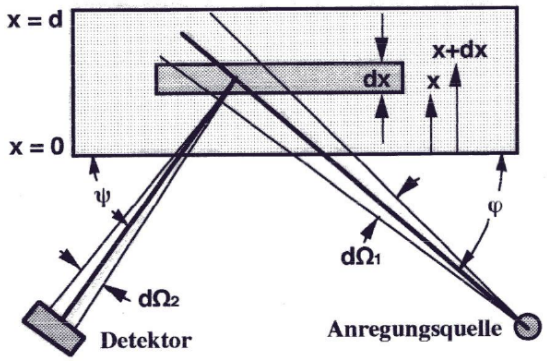


Abbildung 14: Zur Bestimmung der Fluoreszenzintensität [16].

Wenn man annimmt, dass die Röntgenquelle Strahlung mit einer Gesamtintensität von $I_p(E)$ aussendet, so betrachten wir im folgenden nur jenen Teil dieser Strahlung, der eine Energie im Intervall $E + dE$ besitzt und im Raumwinkel $d\Omega_1$ emittiert wird. Der Einfachheit halber wird für die weiteren Überlegungen angenommen, dass sich der Versuchsaufbau in einem Vakuum befindet. Dadurch kann die Absorption der anregenden, sowie der Fluoreszenzstrahlung in Luft vernachlässigt werden.Der Strahl, der die Probe trifft besitzt dann eine reduzierte Intensität $I_0(E)$:

$$I_0(E) = I_p(E) \cdot dE \cdot d\Omega_1 \tag{15}$$

Sobald der Strahl unter einem Winkel von ϕ auf die Probe trifft, wird er gemäß dem Beer- Lambertgesetz abgeschwächt. Wenn er auf das Probenvolumen der Dicke dx, in einer Tiefe von x, trifft, hat er nur noch eine Intensität von:

$$I(E, x) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot \frac{x}{sin(\phi)}} \tag{16}$$

Wenn die Probe aus mehreren Elementen i besteht, so kann der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$, wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben, als Summe der Koeffizienten der einzelnen Elemente, multipliziert mit den jeweiligen Konzentrationen c_i, beschrieben werden.

Nicht alle Photonen, die die betrachtete Schicht erreichen interagieren auch mittels Photoeffekt mit der Materie der Probe. Um jenen Teil der einfallenden Intensität zu erhalten, der entlang des Wegs $dx/sin(\phi)$, den ein Photon in der Schicht mit der Dicke dx, zurücklegt und Atome ionisiert zu erhalten, muss man $I(E, x)$ mit dem photoelektrischen Absorptionskoeffizienten für den Übergang X_j, $\tau_{X_j,i}(E)$ und der Konzentration

des Elements i multiplizieren:

$$I(E,x) = I_0(E) \cdot c_i \cdot \tau_{X_j,i}(E) \cdot e^{-\mu(E)\cdot\frac{x}{sin(\phi)}} \cdot \frac{dx}{sin(\phi)} \tag{17}$$

Um zu berücksichtigen, dass nicht jede Ionisation zur Emission eines charakteristischen Röntgenphotons führt, sondern auch zur Emission eines Auger Elektrons führen kann muss die Fluoreszenzausbeute $\omega_{X_j,i}$ eingeführt werden. Selbst wenn es zur Emission charakteristischer Strahlung kommt, so handelt es sich nur mit der Wahrscheinlichkeit von $p_{X_j,i}$ um den Übergang X_j.

$$I(E,x) = I_0(E) \cdot c_i \cdot \tau_{X_j,i}(E) \cdot \omega_{X_j,i} \cdot p_{X_j,i} \cdot e^{-\mu(E)\cdot\frac{x}{sin(\phi)}} \cdot \frac{dx}{sin(\phi)} \tag{18}$$

Ein erzeugtes Fluoreszenzsignal muss auch wieder aus der Probe austreten, wobei es einerseits gemäß dem Beer- Lambert Gesetz abgeschwächt wird und andererseits selbst wieder Atome anregen kann, was durch den Faktor $V_i(E)$ berücksichtigt wird. Der Detektor kann wiederum nur Photonen in einem Raumwinkel von $d\Omega_2/4\pi$ mit einer Effizienz $\epsilon(E_{X_j,i})$ registrieren.

Die Intensität des Fluoriszenzsignals der Linie X_j des Elements i erhält man, indem man alle oben genannten Terme zusammenfügt, und über die Energie E, sowie die Eindringtiefe x integriert:

$$I(E_{X_j,i}) = \int_{E_{X_j,i}}^{E_{max}} dE \int_0^d dx I_0(E) \cdot \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi \cdot sin(\phi)} \cdot \tau_{X_j,i}(E) \cdot \omega_{X_j,i} \cdot p_{X_j,i} \cdot c_i \cdot \epsilon(E_{X_j,i}) \cdot V_i(E) \cdot e^{-\mu(E)\cdot\frac{x}{sin(\phi)}} \tag{19}$$

Dieser Ausdruck kann vereinfacht dargestellt werden, wenn man die Integration über dx ausführt und einige Terme zusammenfasst.

Alle Terme, die die Geometrie des Aufbaus beschreiben, können zu einem Geometriefaktor vereint werden:

$$G = \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi \cdot sin(\phi)} \tag{20}$$

Alle physikalischen Parameter werden ebenfalls zusammengefasst:

$$Q(E_{X_j,i}) = \tau_{X_j,i} \cdot \omega_{X_j,i} \cdot p_{X_j,i} \tag{21}$$

Der Absorptionsfaktor wird wie folgt definiert:

$$A(d,E,E_{X_j,i}) = \frac{1 - exp(-(\frac{\mu(E)}{sin(\phi)} + \frac{\mu(E_{X_j,i})}{sin(\psi)}) \cdot d)}{\frac{\mu(E)}{sin(\phi)} + \frac{\mu(E_{X_j,i})}{sin(\psi)}} \tag{22}$$

Führt man all diese Faktoren zusammen, so erhält man die kompaktere Formulierung von Gleichung 19:

$$I(E_{X_j,i}) = \int_{E_{X_j,i}}^{E_{max}} dE \cdot G \cdot \epsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_0(E) \cdot Q(E_{X_j,i}) \cdot c_i \cdot V_i(E) \cdot A(d, E, E_{X_j,i}) \tag{23}$$

Leider ist diese Gleichung im allgemeinen nicht exakt lösbar, es können allerdings für einige Sonderfälle weitere Vereinfachungen gemacht werde.

4.1.1. Monochromatische Anregung

Die Annahme, dass die spektrale Verteilung der anregenden Strahlung monochromatisch, mit einer Energie von E_0, beschrieben werden kann, ist sehr häufig anwendbar, da die meisten Spektrometer über Monochromatoren und Filtersysteme verfügen, die genau diesen Zustand herbeiführen sollen. Ist die anregende Strahlung monochromatisch, so entfällt das Integral über die Energie und die Intensität der Linie X_j des Elements i kann wie folgt berechnet werden:

$$I(E_{X_j,i}) = G \cdot \epsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_0(E_0) \cdot Q(E_{X_j,i}) \cdot c_i \cdot V_i(E_0) \cdot A(d, E_0, E_{X_j,i}) \tag{24}$$

Da diese Approximation für die meisten Anwendungen der XRF und im speziellen auf das Spektrometer 8300W gut verwendbar ist, wird sie bei der Beschreibung der folgenden beiden Sonderfälle ebenfalls angewandt.

4.1.2. Dickschicht Approximation

Betrachtet man eine Probe als unendlich dicke Schicht, so wirkt sich das auf das Absorptionsverhalten aus ($\lim_{d\to\infty} e^{-\mu \cdot d} = 0$). Dadurch wird die Intensität $I(E_{X_j,i})$ zu:

$$I(E_{X_j,i}) = G \cdot \epsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_0(E_0) \cdot Q(E_{X_j,i}) \cdot c_i \cdot V_i(E_0) \cdot \frac{1}{\frac{\mu(E)}{sin(\phi)} + \frac{\mu(E_{X_j,i})}{sin(\psi)}} \tag{25}$$

In der Realität entspricht dieses Verhalten einer Probe, bei der die Masse des Elements i eine bestimmte Sättigungsmasse überschritten hat. Eigenabsorptionseffekte führen dann dazu, dass eine größere Probenmasse kein größeres Fluoreszenzsignal erzeugt.

4.1.3. Dünnschicht Approximation

Hier nimmt man an, dass die Probe so dünn ist, dass keinerlei Absorption oder sekundäre Ionisation in der Probe stattfindet. Deshalb wird $A(d, E_0, E_{X_j,i}) = 1$ und $V_i = 1$ gesetzt. Kombiniert mit der Annahme monochromatischer Anregung führt das auf einen relativ einfachen Zusammenhang zwischen Intensität einer Linie und der Konzentration eines Elementes in der Probe:

$$I(E_{X_j,i}) = G \cdot \epsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_0(E_0) \cdot Q(E_{X_j,i}) \cdot c_i \tag{26}$$

Wenn man alle geometrischen und physikalischen Parameter in der sogenannten Sensitivität (Sensitivity) $S_i = G \cdot \epsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_0(E_0) \cdot Q(E_{X_j,i})$ zusammenfasst, kann man den Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration noch kompakter anschreiben:

$$I(E_{X_j,i}) = S_i \cdot c_i \tag{27}$$

Die Sensitivität S_i hängt von der Geometrie des Messaufbaus, sowie der verwendeten Strahlungsquelle ab und wird in der Praxis für jedes Element i durch das Aufnahmen von Kalibrierkurven bestimmt. Wann immer größere Änderungen an einem Spektrometer vorgenommen werden, sollten daher neue Kalibrierkurven aufgenommen werden. Eine Kalibrierkurve besteht aus den Intensitäten der Fluoreszenzsignale eines Elements, die über den korrespondierenden Konzentrationen aufgetragen werden. S_i entspricht dann der Steigung der Kalibriergerade.

Will man nun mit einem kalibrierten Spektrometer die Konzentration c_i eines Elements in einer unbekannten Probe bestimmen, so benötigt man dafür die Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i, die Sensitivität S_i, sowie die Konzentration, Sensitivität und Intensität eines Referenzmaterials (c_s, S_s, I_s). Dieses Referenzmaterial ist in der Regel ein zertifizierter Elementstandard, der entweder der unbekannten Probe als interner Standard beigemischt wird, oder separat, aber unter möglichst gleichen Bedingungen, gemessen wird. Aus diesen Daten kann dann die gesuchte Konzentration S_i bestimmt werden:

$$c_i = \frac{I_i}{I_s} \cdot \frac{S_s}{S_i} \cdot c_s = \frac{I_i}{I_s} \cdot \frac{1}{S_{rel}} \cdot c_s \tag{28}$$

4.2. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)

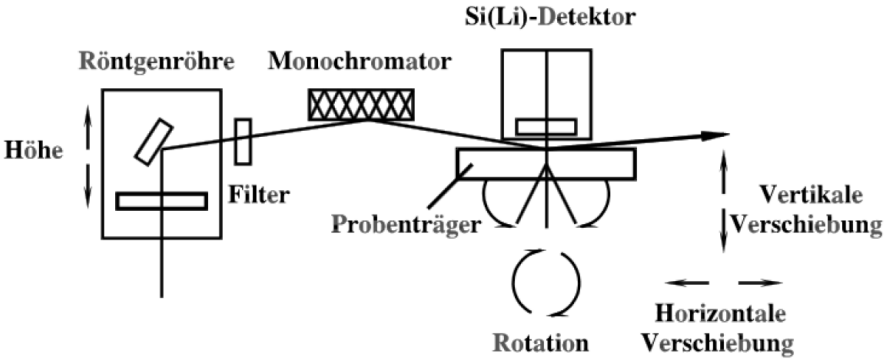


Abbildung 15: Typischer Messaufbau in TXRF Geometrie [13].

Es gibt mehrere spezialisierte Arten der Röntgenfluoreszenzanalyse, die alle verschiedenen Vor- und Nachteile aufwiesen. Das Spektrometer 8300W basiert auf der Methode der Energie dispersiven Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse. Bei dieser Methode wird die anregende Strahlung unter einem sehr flachen Winkel, der unterhalb des kritischen

Winkels der Totalreflexion liegt, auf die Probe gelenkt. Die Probe selbst kann als dünne Schicht auf einen Probenträger aufgebracht werden, oder als Verunreinigung auf einen Probenträger existieren. Als Probenträger eignen sich beispielsweise gläserne Reflektoren oder Siliziumwafer.

Die TXRF Geometrie verfügt über einige Vorteile gegenüber der standardmäßigen XRF:

- Da der Röntgenstrahl aufgrund der Totalreflexion nur sehr geringfügig in den Probenträger eindringt, wird dieser auch nicht sehr stark angeregt, was zu einer Reduktion des Hintergrundes führt.
- Sowohl der einfallende, als auch der reflektierte Teil des Strahls regt die Probe an, wodurch die Intensität des Fluoreszenzsignals der Probe verdoppelt wird.
- Die flache Geometrie ermöglicht es, den Detektor sehr nahe an die Probe zu bringen, wodurch die Zählrate des Fluoreszenzsignals maximiert werden kann.
- Die Minimierung des Hintergrunds und Maximierung des Fluoreszenzsignals führt zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen.
- Das Fluoreszenzsignal ist winkelabhängig, was eine Unterscheidung von Bulk-, partikelartigen und Dünnfilmproben ermöglicht.

Da Röntgenstrahlen elektromagnetische Strahlen sind, folgen sie den den Gesetzten der Optik. Wenn ein Röntgenstrahl auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien trifft, so wird ein Teil des Strahls reflektiert und ein Teil des Strahls kann in das Medium eindringen und wird gebrochen. Der Winkel des reflektierten Strahls entspricht dabei dem Einfallswinkel und der gebrochene Strahl folgt dem Snelliussche Brechungsgesetz:

$$v_1 \cdot cos(\alpha_1) = v_2 \cdot cos(\alpha_2) \tag{29}$$

Wobei v_i die Phasengeschwindigkeiten und α_i die jeweiligen Winkel der Strahlen sind. Die Phasengeschwindigkeiten sind über die Vakuum Lichtgeschwindigkeit c mit den Brechungsindizes n_i verknüpft :

$$n_i = \frac{c}{v_i} \tag{30}$$

Im Energiebereich von Röntgenstrahlen kann der Brechungsindex unter Verwendung eines Faktors δ, der die leichten Unterschiede in der Phasengeschwindigkeit zwischen einfallender und reflektierter Welle beschreibt und dem Faktor β, der die Absorption beschreibt, wie folgt gebildet werden. Der Brechungsindex ist eine komplexe Zahl, weshalb das i hier für die komplexe Einheit steht:

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{31}$$

Der Brechungsindex in Vakuum ist $n_{vak} = 1$ und sowohl δ als auch β sind für Röntgenstrahlen positiv, was bedeutet, dass Röntgenstrahlen immer vom Lot gebrochen werden. Das selbe gilt auch für einen Übergang von Luft zu einem Festkörper. Verkleinert man

also den Winkel, unter dem der Röntgenstrahl auf eine Grenzfläche trifft so kommt man zu einem Grenzwinkel α_{krit} bei dem der gebeugte Strahl genau parallel zur Grenzfläche verläuft. Bei noch kleineren Winkeln $\alpha < \alpha_{krit}$ kommt es zu Totalreflexion. Der Grenzwinkel der Totalreflexion kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\alpha_{krit} \approx \sqrt{2 \cdot \theta} \approx \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \tag{32}$$

E entspricht der Energie der anregenden Strahlung, Z der Kernladungszahl des bestrahlten Materials, A der Massenzahl und ρ der Dichte. Für Silizium ist der Kritische Winkel beispielsweise $\alpha_{krit} \approx 1.75 mrad$ bei einer Energie von $17.5 keV$, was einer Anregung mit der Molybdän K_α Linie entspricht.

Trifft ein Röntgenstrahl also mit einem Winkel unterhalb des kritischen Winkels auf einen Probenträger, so wirkt der Probenträger ähnlich einem Spiegel und die dünne Probe, die sich auf der Oberfläche befindet, wird zweimal angeregt. Das ist besonders vorteilhaft, da die Menge eines Materials m_{sample}, das in der Probe noch nachgewiesen werden kann, mit Hilfe der Zählrate des Nettosignals N_N und des Signals eines Peaks des Hintergrunds N_B berechnet wird:

$$LLD = \frac{3 \cdot \sqrt{N_B}}{N_N} \cdot m_{sample} \tag{33}$$

Mit der TXRF können so Nachweisgrenzen im Pikogramm Bereich erreicht werden. Verwendet man anstelle von Strahlung aus einer Röntgenröhre Synchrotronstrahlung zur Anregung der Probe, so können noch niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden.

4.2.1. Probentypen

Wird der einfallende Röntgenstrahl total reflektiert, so interferieren der einfallende und der reflektierte Strahl miteinander. Dadurch bildet sich in einem dreieckigen Bereich über der Probe ein Stehendes Wellenfeld, in dem sich Maxima und Minima ausbilden. Der Abstand D zwischen zwei solcher Maxima kann wie folgt berechnet werden:

$$D = \frac{\lambda}{2 \cdot sin(\alpha)} \tag{34}$$

D entspricht typischerweise $10 - 100 nm$. Das genaue Interferenz-Verhalten in Abhängigkeit des Einfallswinkels α hängt von der Art der Probe ab. Man kann drei verschiedene Typen Unterscheiden:

- Bulk Probe: Das Signal dieser Probenart ist unterhalb des kritischen Winkels sehr klein und steigt beim Überschreiten von α_{kri} sprunghaft an. Der Probenträger selbst liefert in der Regel ein solches Signal, da er unterhalb des kritischen Winkels fast nicht angeregt wird. Das Spektrometer TXRF8300W nimmt vor jeder automatischen Messung eine Winkelkurve dieses Signals auf, um die Position des kritischen Winkels für den jeweiligen Wafer genau bestimmen zu können.

- Partikelartige Probe: Bei dieser Probenart bilden sich besonders viele Maxima und Minima im stehenden Wellenfeld, was zu einem hohen, aber konstanten Signal unterhalb des kritischen Winkels führt. Sobald der kritische Winkel überschritten wird, bildet sich auch kein stehendes Wellenfeld mehr und das Signal fällt auf den halben Wert ab.

- Filmartige Probe: Diese Proben bilden eine sehr dünne Schicht auf dem Probenträger und zeichnen sich durch ein sehr ausgeprägtes Maximum rund um den kritischen Winkel aus, da unter diesem Winkel das stehende Wellenfeld ein Maximum in der Probe selbst hat. Dadurch wird die Probe optimal angeregt.

Bei einem bestimmten Winkel unterhalb des kritischen Winkels sind die Signale von partikelartigen und filmartigen Proben gleich groß. Das erleichtert die Quantifizierung und dieser Winkel wird daher in der Regel für Messungen verwendet. Ist der kritische Winkel α_{krit} bekannt, so kann man daraus diesen Arbeitswinkel α_{op} bestimmen:

$$\alpha_{op} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \alpha_{krit} \tag{35}$$

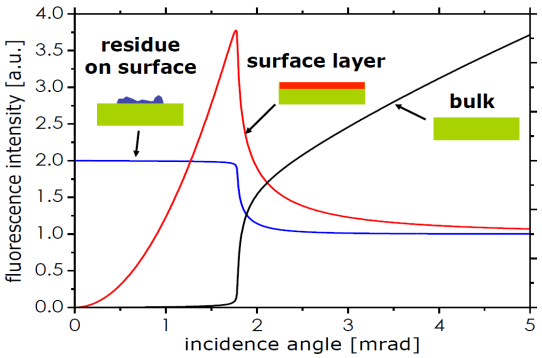


Abbildung 16: Die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzsignale verschiedener Probentypen [5].

5. Detektoren

Da Röntgenstrahlung ionisierend ist gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Arten, sie zu detektieren:

- Direkte Prozesse: Bei dieser Methode treffen die Röntgenstrahlen auf ein bestimmtes Medium im Detektor, welches von der eintreffenden Strahlung ionisiert wird. Dadurch bilden sich Elektronen-Loch Paare, die durch eine angelegte Spannung zu den Elektroden bewegt werden und so ein Signal bilden. Die erzeugte Ladung Q ist dabei proportional zu der Energie E der eintreffenden Strahlung:

$$Q = \frac{E}{\epsilon} \tag{36}$$

  Der Faktor ϵ beschreibt die Effizienz des Detektors. Als Medium, in dem sich die Elektronen und Ionen bilden, werden meist Halbleiter oder Gase verwendet.

- Indirekte Prozesse: Hier trifft die Röntgenstrahlung auf ein Szintillator Material, in dem sich bei Bestrahlung Photonen im sichtbaren Spektrum bilden. Diese Photonen werden dann mit einem Photodetektor gemessen.

Da das Spektrometer TXRF 8300W für Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ausgelegt ist und über einen Halbleiterdetektor verfügt, wird hier die Funktionsweise dieser Art von Detektoren genauer erläutert.

Befinden sich Atome genügend weit voneinander entfernt, so verfügen ihre Elektronenhüllen über diskrete Energieniveaus. In einem Kristall jedoch können diese diskreten Niveaus zu sogenannten Bändern verschwimmen. Ein solches Band kann nur zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, wenn es nicht vollständig besetzt ist, da in einem voll besetzten Band keine freien Plätze gibt, auf die sich ein Elektron bewegen könnte. Das höchste, am absoluten Nullpunkt noch vollständig besetzte Band in einem Festkörper wird als Valenzband bezeichnet, das Band darüber als Leitungsband. Die Fermi-Energie, also die Energie, bis zu der alle Zustände aufgefüllt sind, wenn sich ein System im Grundzustand befindet, liegt daher über dem Valenzband. In einem Isolator ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Bändern so groß, dass Elektronen auch bei steigender Temperatur nicht vom Valenzband ins Leitungsband wechseln können. Bei Halbleitern jedoch ist die Bandlücke so gering, dass bei Raumtemperatur einige Elektronen über genug Energie verfügen, um ins Leitungsband zu wechseln. Deshalb steigt die Leitfähigkeit von Halbleitern mit steigender Temperatur. Auch Röntgenstrahlen besitzen genug Energie, um Elektronen eines Halbleiters ins Leitungsband zu heben. Die im Valenzband entstandene Lücke kann von anderen Elektronen aufgefüllt werden, die dann wiederum eine Fehlstelle an ihrer ursprünglichen Position hinterlassen. Auch Fehlstellen können sich daher scheinbar wie bewegte Ladungen verhalten und zur Leitung beitragen.

5.1. Kristalldetektoren

Es ist möglich einen hochreinen Germanium Halbleiterkristall herzustellen. Auf so einen Kristall werden dann zwei Elektroden aufgedampft, an die, während der Detektor in Be-

trieb ist, eine Spannung angelegt wird. Wie bereits erwähnt verhält sich ein Halbleiter am absoluten Nullpunkt wie ein Isolator, bei einer endlichen Temperatur jedoch können Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband wechseln. Der dadurch entstehende Leckstrom ist für einen Röntgendetektor unerwünscht, weshalb der Detektor Kristall in der Regel mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Trifft ein Röntgenphoton auf den gekühlten Halbleiterkristall, so erzeugt es basierend auf seiner Energie E_{X_j} eine Anzahl n an Elektron- Lochpaaren, die dann durch die angelegte Spannung in Richtung der Elektroden beschleunigt werden. Dabei müssen die Elektronen die Energielücke E_G zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband überwinden. Die Höhe des so entstehenden Impulses ist also proportional der Energie des auslösenden Photons.

Solche Detektoren weisen zwar generell gute Eigenschaften auf, sind allerdings aufgrund der hohen Anforderungen an die Reinheit des Kristalls sehr aufwendig herzustellen und entsprechend teuer.

$$n = \frac{E_{X_j}}{E_G} \tag{37}$$

5.2. Sperrschicht Detektoren

Reine Halbleiter bestehen in der Regel aus Elementen, die über vier Valenzelektronen verfügen, wie zum Beispiel Silizium oder Germanium. In einem Kristall ist somit jedes Atom über vier chemische Bindungen mit seinen Nachbaratomen verbunden. Bringt man ein fünfwertiges Element in den Kristall ein, so ist eines seiner Valenzelektronen nur schwach gebunden. Dieses Elektron kann unter nur geringem Energieaufwand ins Leitungsband gehoben werden. Ein solcherart Dotierter Halbleiter wird als n-Leiter bezeichnet, da ein negatives Elektron zur Leitung beiträgt. In n-dotierten Halbleitern verschiebt sich die Fermi-Energie in Richtung des Leitungsbandes.

Wird ein Halbleiter andererseits mit einem dreiwertigen Element dotiert, so ist eine der vier Bindungen ungesättigt. Es ist nicht viel Energie nötig, um die Bindung mit einem anderen Valenzelektron zu sättigen, wodurch eine andere ungesättigte Bindung an einem benachbarten Atom entsteht. Ein solcher Halbleiter wird als p-Leiter bezeichnet. Hier verschiebt sich die Fermi-Energie in Richtung Valenzband.

Bringt man eine n-leitende und eine p-leitende Schicht zusammen, so bildet sich eine Sperrzone zwischen den beiden Schichten. Betrachtet man p- und n-Leiter im Bändermodell, so haben die beiden Schichten unterschiedliche Fermi-Energien. Da die Fermi-Energie in einem Kristall allerdings konstant sein muss kommt es bei der Zusammenführung einer p- und n-Schicht zu einer Verschiebung der Bänder. Der gesamte zusammengesetzte Kristall ist zwar neutral, es existiert allerdings ein Konzentrationsgradient der Ladungsträger. Dieser Gradient führt dazu, dass Elektronen in die p-Schicht und Löcher in die n-Schicht diffundieren und dort mit ihren jeweiligen Gegenstücken rekom-

binieren. Die Rümpfe der Dotierungsatome sind im Gegensatz zu den Ladungsträgern nicht beweglich, was zur Ausbildung einer Ortsladung und somit eines elektrischen Feldes führt. Dieses Feld wirkt der Drift Bewegung entgegen. Die Sperrschicht, in der sich keine freien Ladungsträger befinden, wächst also solange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Drift Bewegung und dem elektrischen Feld ausbildet.

Legt man an die so entstandene Diode eine Spannung in Sperrrichtung an, so fließt kein Strom und die Sperrschicht wird vergrößert, solange bis die Durchbruchspannung erreicht ist, was in der Regel zur Zerstörung der Diode führt.

Ein Sperrschicht Detektor ist wie eine Diode aufgebaut, die in Sperrrichtung betrieben wird. In der Sperrschicht werden durch einfallende Photonen Ladungsträgerpaare erzeugt, die dann Signale an den Elektroden liefern. Da die Sperrschicht relativ dünn ist ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon nicht mit dem sensitiven Volumen des Detektors interagiert, entsprechend höher, als bei Kristalldetektoren.

5.3. Lithiumdrift Detektoren

Das Empfindliche Volumen eines Halbleiterdetektors kann vergrößert werden, indem man statt einem p-n-Halbleiter einen Halbleiter der p-i-n Struktur verwendet. Ein solcher Halbleiter verfügt über eine intrinsiche eigenleitende Schicht zwischen der p- und n-Schicht. In dieser intrinsischen Schicht kompensieren sich p- und n- leitende Elemente und die Sperrzone breitet sich über den gesamten Bereich der i-Schicht aus.

Ein solcher Halbleiter kann hergestellt werden, indem n-leitende Fremdatome wie Lithium in einen p-Leiter Eindiffundiert werden. Dazu wird eine Lithium Schicht auf die p-Schicht eines p-n Halbleiterkristalls aufgedampft und der Kristall wird erhitzt. Die erhöhte Temperatur steigt die Beweglichkeit der Lithium Atome innerhalb des Kristalls. Dann wird eine Spannung in Sperrrichtung angelegt und die Lithium Atome driften in den Kristall, bis eine Zone entsteht, in der die Lithium Atome die p-leitenden Elemente im Silizium Kristall kompensieren. Wird der Kristall dann wieder abgekühlt bleibt die so entstandene intrinsische Schicht stabil. Die PIN Struktur eines so hergestellten Detektorkristalls ist in Abbildung 17 zu sehen.

Um optimale Messergebnisse zu erzielen befindet sich der Detektor Kristall und der Vorverstärker in einem evakuierten und lichtdichten Gehäuse. Kristall und Vorverstärker sind über einen Kupferstab mit einem Dewar, in dem sich flüssiger Stickstoff befindet, verbunden, um den Leckstrom des Detektor Kristalls und das thermische Rausche des Vorverstärkers zu minimieren. Am Detektor Kristall liegt eine Hochspannung von typischerweise $500 - 1000V$ an, um die auftretenden Ladungsträger möglichst schnell zu den Elektroden zu bringen und dadurch die mögliche Zählrate zu maximieren. Auch aus diesem Grund muss der Detektor gekühlt werden, denn die Durchbruchspannung sinkt mit steigender Temperatur des Detektors. Sollte die Hochspannung an einen erwärmten Detektor Kristall angelegt werden, so führt dies zur Zerstörung des Kristalls.

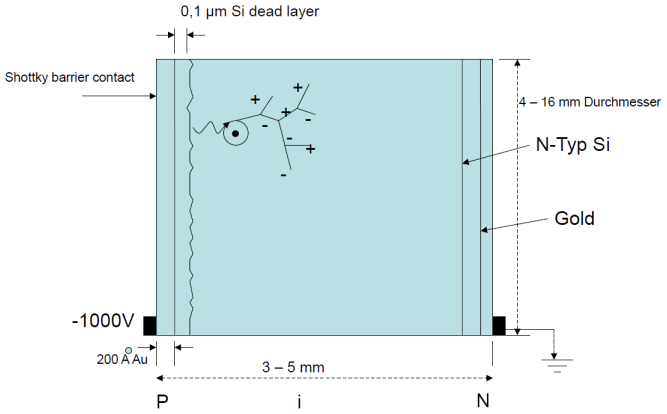


Abbildung 17: Die PIN Struktur eines Si(Li) Detektors [5].

Die Röntgenphotonen erreichen den Detektor Kristall durch ein möglichst dünnes Beryllium Fenster. Um das eigentlich sensitive Volumen zu erreichen müssen die Photonen auch noch eine der Goldelektroden, sowie die sogenannte tote Schicht, also das p-dotierte Silizium, durchdringen, was dazu führt, dass niederenergetische Röntgenstrahlen oft nur sehr schlecht oder gar nicht detektiert werden können, da sie bereits absorbiert werden, bevor sie den sensiblen Teil des Detektors erreichen können.

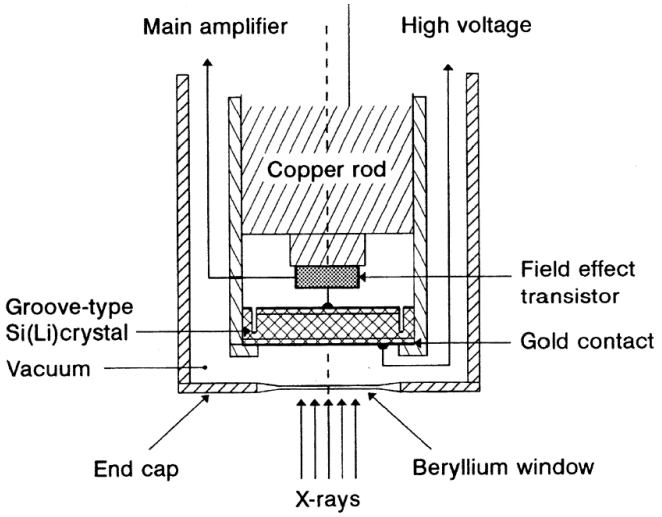


Abbildung 18: Querschnitt durch einen Si(Li) Detektor [12].

5.4. Signalverarbeitung

Um von den Ladungsträgern, die durch ein Photon im Detektor Kristall erzeugt werden, zu einem verwendbaren Energie dispersiven Spektrum zu kommen sind mehre Schritte nötig.

- Vorverstärker: ist in der Regel direkt nach dem Detektor Kristall eingebaut und wird ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die im Kristall entstandene Ladungsmenge Q wird in einem Kondensator mit der Kapazität C gespeichert und erzeugt einen Spannungspuls der Amplitude V_0:

$$V_0 = \frac{Q}{C} = \frac{E \cdot q_e}{\epsilon \cdot C} \tag{38}$$

  Wobei E die Energie, des erzeugenden Photons ist, ϵ der Wirkungsgrad des Detektors und q_e die Ladung eines einzelnen Elektrons darstellt.

- Hauptverstärker: Hier wird das Signal in mehreren Stufen weiter verstärkt und das Rauschen durch den Einsatz von Filtern soweit, als möglich reduziert.

- Pulse-Shaping: Dieser Schritt kann auch in den Hauptverstärker integriert sein. Das stufenförmige Signal wird mit einer definierten Shaping Time in ein gaußförmiges Signal umgewandelt. Die verwendete Zeit ist oft wählbar. Eine längere Zeit führt zu einem geringeren Rauschen und besserer Energieauflösung, allerdings besteht die Gefahr, dass ein zweiter ankommender Impuls zu einem Impuls, der noch verarbeitet wird dazugezählt wird.

- Pulse-Pileup-Rejector: Um zu verhindern, dass zwei Pulse zusammengezählt werden verwirft der Pulse-Pileup-Rejector Pulse, die fast gleichzeitig auftreten. Je höher die Zählrate im Detektor, desto mehr Pulse werden verworfen und desto höher wird die sogenannte Totzeit, in der neue Pulse nicht aufgenommen werden.

- Analogue to Digital Converter (ADC): Bis zu dieser Stufe ist das Signal analog. Für die Verwendung in einem Computersystem muss es allerdings in ein digitales Signal umgewandelt werden.

- Multi-Channel-Analyser (MCA): Das digitale Signal wird entsprechend seiner Amplitude einem Kanal zugeordnet. Jeder Kanal entspricht einem genau definierten Energieinkrement. Wenn man die Zahl der Pulse in einem Kanal über dem Energieinkrement der Kanäle aufträgt, so erhält man ein Energie-dispersives Spektrum.

5.5. Wirkungsgrad

Der bereits mehrmals erwähnte Wirkungsgrad ϵ eines Detektors ist als das Verhältnis von allen erzeugten zu den tatsächlich detektierten Fluoreszenz Photonen definiert. Der Wirkungsgrad ist vom Volumen des Detektor Kristalls, dem Abstand zwischen dem Detektor Kristall und der Photonenquelle, sowie dem Absorptionsverhalten der Photonen

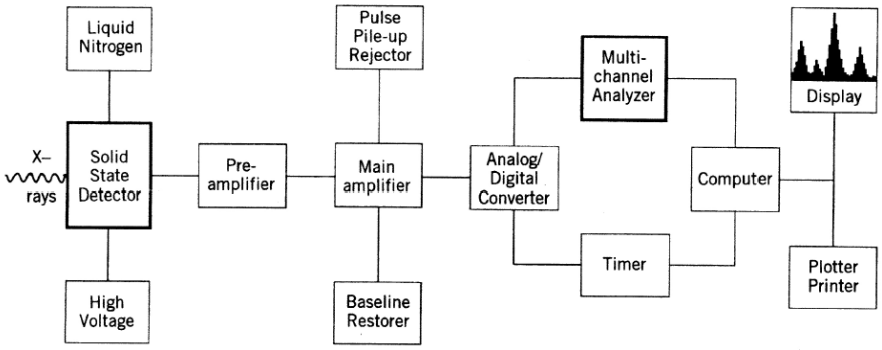


Abbildung 19: Der schematische Aufbau des Signalverarbeitungssystems [12].

im Detektorvolumen abhängig.

Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu haben sollte der Detektor möglichst nahe an der Photonenquelle sein, einen möglichst großen Detektor Kristall besitzen und aus Materialien bestehen, die eine minimale Interaktion mit eintreffenden Photonen haben, bis diese den sensitiven Teil des Detektor Kristalls erreichen,sodass sie ihre gesamte Energie im eigentlichen Detektorvolumen deponieren.

In der Realität sind die Größe des Detektorvolumens, sowie der Abstand zwischen Quelle und Detektor nur bis zu einem gewissen Grad optimierbar. Das Absorptionsverhalten der Photonen im Detektor ist von deren Energie abhängig. Nieder energetische Photonen werden oft schon vor Eintritt in das eigentliche Detektorvolumen absorbiert und je höher die Energie der Photonen, desto größer die Wahrscheinlichkeit, dass sie den Detektor wieder verlassen, ohne mit dem sensitiven Bereich interagiert zu haben. Um die Detektion von nieder energetischen Photonen zu optimieren verfügen Detektoren in der Regel über sehr dünne Eintrittsfenster aus Materialien wie beispielsweise Beryllium, die selbst bei geringer Dicke noch dem Druckunterschied, zwischen der Umgebungsluft und dem Vakuum im Inneren des Detektors, standhalten können.

Die Absorptionskanten bei diskreten Energien, die in Kapitel 3.4 beschrieben werden, führen zu einem unstetigen Verlauf des Wirkungsgrades, als Funktion der Photonenenergie.

Diese Effekte führen dazu, dass der Energiebereich, in dem Röntgenstrahlung effektiv detektiert werden kann sowohl nach oben, als auch nach unten begrenzt ist. Es gibt verschiedenen Messanordnungen mit entsprechenden Detektoren, die für die Detektion bestimmte Energiebereiche optimiert sind.

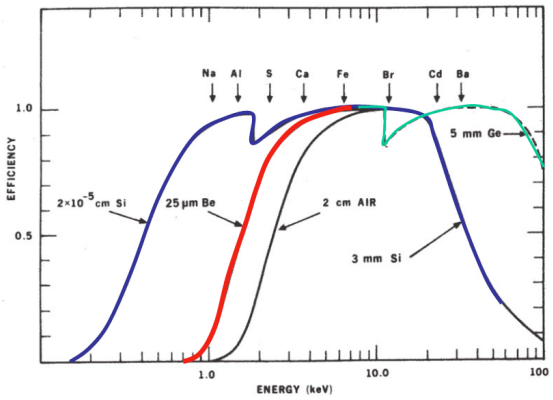


Abbildung 20: Der Verlauf des Wirkungsgrades in Abhängigkeit der Photonenenergie verschiedener Detektorsysteme [5].

5.6. Energieauflösung

Das Ziel in der Röntgenfluoreszenzanalyse ist es die elementare Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen, indem man verschiedene Peaks in einem Energie dispersiven Spektrum den charakteristischen Fluoreszenzlinien dieser Elemente zuordnet. Maßgeblich dafür ist, dass man verschiedene Peaks voneinander unterscheiden kann, was allerdings in der Realität nicht immer gegeben ist. Die Energieauflösung eines Spektrometers wird über die Halbwertsbreite (engl.: full-width-at-half-maximum oder FWHM) der Zählratenverteilungsfunktion unter der Annahme monogenetischer Anregung charakterisiert.

In der Praxis wird zur Bestimmung der Energieauflösung oft $Fe - 55$ als Quelle für die anregende Strahlung verwendet. Dies wurde im Zuge einer Detektor Kalibrierung auch auf dem Spektrometer 8300W durchgeführt und wird in Kapitel 6.3.5 genauer beschrieben.

Die Energieaulösung ΔE setzt sich aus einem Teil ΔE_{det}, der die Eigenschaften des Detektors beschreibt und einem Teil ΔE_{elec}, der die Signalverarbeitung beschreibt, zusammen.

$$\Delta E^2 = \Delta E_{det}^2 + \Delta E_{elec}^2 \tag{39}$$

Um ΔE_{det} genauer zu bestimmen muss man die Varianz der Anzahl der Ladungsträgerpaare, die pro Photon im Detektor erzeugt werden, $n = E/\epsilon$ betrachten. Laut Poissonstatistik wäre die Varianz von n gleich $\sqrt{n}$, allerdings beobachtet man in der Realität eine Abweichung von der Poissonstatistik, was darauf zurückzuführen ist, dass die einzelnen Prozesse der Interaktion der Strahlung der Energie E mit dem Detektor nicht immer unabhängig voneinander sind. Aus diesem Grund wird der sogenannte Fano Faktor F eingeführt:

$$\Delta E_{det}^2 = 2.35^2 \cdot E \cdot \epsilon \cdot F \tag{40}$$

ΔE_{elec} ist durch die diversen Rauschvorgänge in den Elektronischen Bauteilen der Detektoranlage bedingt.

5.7. Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen

Jedes, mit einem realen Spektrometer aufgenommene Spektrum enthält einen gewissen spektralen Hintergrund, der selbst auch einer Schwankung unterworfen ist. Bei entsprechend kleinen Probemassen treten auch nur schwache Fluoreszenzsignale auf, die man zur Identifikation des jeweiligen Elements allerdings noch von einer zufälligen Schwankung des Hintergrundsignals unterscheiden können muss. Es existiert daher ein Grenzwert für die Masse, unterhalb dessen ein bestimmtes Element mit einem bestimmten Spektrometer nicht mehr nachgewiesen werden kann.

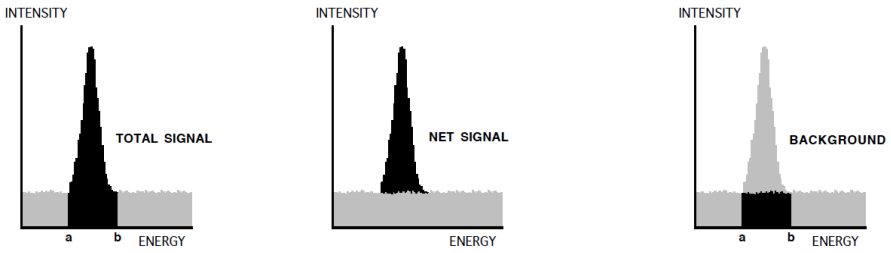


Abbildung 21: Der Unterschied zwischen Gesamtem-, Netto- und Hintergrundsignal [5].

Die Standardabweichungen σ_i sowohl des netto Peak Signals N, als auch des Hintergrundes B ergeben sich laut Poissonstatistik zu $\sigma_i = \sqrt{N_i}$. N_i entspricht den jeweiligen Zählraten in der Einheit [*counts*]. In der Nähe der Nachweisgrenze (engl.: Lower Limit of Detection oder LLD) nähern sich die Zählraten des netto Peak Signals und des Hintergrundes an, weshalb die Näherung $\sigma_N \approx \sigma_B$ gemacht werden kann.

Um einen Peak mit großer Wahrscheinlichkeit (circa 95%) vom spektralen Hintergrund unterscheiden zu können wählt man ein Konfidenzinterwall von $2\sigma_T$:

$$2\sigma_T = 2 \cdot \sqrt{\sigma_N^2 + \sigma_B^2} \approx 2 \cdot \sqrt{2\sigma_B^2} \approx 3 \cdot \sigma_B = 3 \cdot \sqrt{N_B} \tag{41}$$

Daraus ergibt sich für die Nachweisgrenze:

$$LLD = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} \tag{42}$$

Setzt man noch die Beziehungen $N_i = I_i \cdot t$, für den Zusammenhang zwischen Zählrate, Intensität I_i und Messzeit t, sowie $S = I_N/m$ für den Zusammenhang zwischen Sensitivität des Detektors S, Intensität des Nettosignals und Probenmasse m, ein so erhält man:

$$LLD = \frac{3}{S}\sqrt{\frac{I_B}{t}} \tag{43}$$

Um möglichst kleine Nachweisgrenzen zu erreichen ist also eine hohe Sensitivität, ein möglichst niedriger Hintergrund und längere Messzeiten notwendig. Die Messzeit kann allerdings nicht beliebig verlängert werden, da die Betriebsparameter während einer Messung möglichst stabil bleiben sollten.

Neben der Nachweisgrenze für ein Element existiert auch noch eine Quantifizierungsgrenze, die bei einer höheren Masse liegt. Erst ab dieser Grenze ist es sinnvoll neben der Anwesenheit eines Elements in einer unbekannten Probe auch dessen bestimmte Masse anzugeben. Diese Quantifizierungsgrenze (engl.: Limit of Quantification oder LOQ) wird wie folgt definiert:

$$LOQ = \frac{10}{S}\sqrt{\frac{I_B}{t}} \tag{44}$$

6. Aufbau des Spektrometers

Das Spektrometer TXRF 8300W wurde von der Firma Atomika zur Messung von Oberflächenkontaminationen auf Siliziumwafern mittels Totalreflexions Röntgen Fluoreszenz Analyse entwickelt. Da die Anlage für den Einsatz in der Qualitätskontrolle von Waferherstellern vorgesehen ist zeichnet sie sich durch einfache Bedienung und ein hohes Maß an Automatisierung aus. Das macht es möglich eine große Anzahl an Wafern mit minimalen Aufwand des Bedienpersonals zu messen. Andererseits ist eine Anpassung an nicht standardmäßige Aufgabenstellungen nur schwer möglich. Da sich entsprechend vorbereitete Siliziumwafer jedoch sehr gut als Träger für flüssige Proben eignen ist das Spektrometer dennoch gut für den Einsatz am Atom Institut geeignet.

6.1. Strahlenschutz

Das Spektrometer ist eine Vollschutz Anlage, das heißt es ist so gut abgeschirmt, dass dem Bedienpersonal auch während dem Betrieb keine erhöhte Strahlenbelastung droht. Wie bei solchen Anlagen üblich sind alle Türen mit Interlock Schaltern ausgestattet. Sollte eine Tür während des Betriebs geöffnet werden schließt das Spektrometer automatisch den Shutter, der den Röntgen Strahl blockiert, um das Bedienpersonal zu schützen.

Die Funktionsfähigkeit sowohl der Abschirmung, als auch des Interlock Kreises wurden im Zuge der regelmäßigen Strahlenschutz Begehung von einem externen Gutachter überprüft.

6.2. Flow Hood

Um möglichst genaue Messungen zu ermöglichen sollte das Spektrometer unter Reinraumbedingungen betrieben werden. Dadurch kann das Risiko, dass der Wafer, oder das Spektrometer selbst durch Staubpartikel verunreinigt werden minimiert werden. Deshalb wurde das Spektrometer zu Beginn dieser Arbeit von seinem ursprünglichen Platz in ein anderes Labor verlegt, in dem es nun unter einer Flow Hood steht. Die Flow Hood saugt am oberen Ende Umgebungsluft durch Filter ein und bläst die gereinigte Luft nach unten über das Spektrometer. In Bodennähe enden die Lamellen, die das Spektrometer vom Rest des Raumes abgrenzen und die gereinigte Luft wird nach außen geblasen. Dadurch wird ein Eindringen von Staub weitestgehend vermieden.

6.3. Komponenten des Spektrometers

6.3.1. Wafer Stationen

Das Spektrometer verfügt über drei Positionen, sogenannte Stations, an denen Wafer gelagert und von denen sie für die Messung geladen werden können:

1. Fixed Station: Diese Position ist für den Routine Betrieb vorgesehen. Von hier aus können 6 Zoll und 8 Zoll Wafer geladen werden.

2. Front Station: Diese Station kann prinzipiell genauso wie die Fixed Station verwendet werden, wurde im Zuge dieser Arbeit jedoch umkonfiguriert, um das automatisierte Laden von 12 Zoll Wafern zu ermöglichen. Aus diesem Grund ist das Laden von 8 Zoll Wafern von dieser Position unmöglich.

3. Internal Station: Diese Station befindet sich im Inneren des Spektrometers und kann einen 6 Zoll Wafer beherbergen. Sie ist für die Lagerung des Kalibrierwafers vorgesehen.

Auf die ersten beiden Stationen könne Plastik Halterungen, sogenannte Horden aufgesetzt werden, die jeweils 25 Wafer des selben Durchmessers beinhalten.

6.3.2. Roboter

Das Spektrometer besitzt ein Robotersystem der Firma Gencobot (GENCOBOT IV), um Wafer innerhalb der Anlage zwischen den verschiedenen Lager Stationen und der Messposition zu bewegen. Dieses System besteht aus einem Roboter Arm, der die Wafer aufnimmt und zwischen den unterschiedlichen Positionen hin und her bewegt und einem Pre-Aligner, der die Positionierung und Rotation der Wafer misst und dann in Zusammenarbeit mit dem Roboterarm korrigiert, sodass ein Wafer immer zentriert und unter einem bestimmten Rotationswinkel in Messposition gebracht werden kann. Diese beiden Systeme benutzen eine externe Vakuumpumpe, um die Wafer während des Transfers festzuhalten.

Der Einsatz des Robotersystems in Kombination mit versiegelten Behältern, die erst unter der Flow Hood geöffnet werden ermöglicht es den Kontakt von Menschen und hoch sensiblen Proben und somit das Kontaminationsrisiko so gering wie möglich zu halten.

6.3.3. Wafertisch

Der Wafertisch kann zwischen der Messposition unterhalb des Detektors und einer Ladeposition hin und her fahren. Nachdem ein Wafer vom Robotersystem korrekt ausgerichtet und zentriert wurde wird er vom Roboterarm auf den Wafertisch gelegt. Dieser fährt dann mit dem Wafer unter den Detektor. Mittels Software gesteuerter Stepper Motoren kann die Höhe des Wafers, die X und Y Position des Wafers relativ zum Detektor, die Rotation des Wafers und die Verkippung relativ zum einfallenden Röntgenstrahl verändert werden. Dies kann entweder manuell oder automatisch für eine Messung geschehen.

6.3.4. Röntgenröhre und Optik

Die wassergekühlte Röntgenröhre und der Multilayer, der zur Auswahl des verwendeten Energiefensters verwendet werden befinden sich in einer eigens abgeschirmten Box. Ein Teil der Abschirmung kann abgenommen werden, um die Röntgenröhre zu wechseln. Auf der dem Detektor zugewandten Seite der Abschirmung und vor dem Multilayer befindet

sich der Shutter. Dieser ermöglicht es ein Austreten von ionisierender Strahlung auch bei unter Strom stehender Röntgenröhre zu verhindern. Ist der Shutter offen fällt der Röntgenstrahl durch den Multilayer auf den Wafer, der unter dem Detektor positioniert ist. Sowohl die Höhe der Röntgenröhre, die Höhe des Multilayers relativ dazu, als auch der Winkel des Multilayers können mit Stepper Motoren justiert werden.

Die Röntgenröhre wird von einem SEIFERT ISO-DEBYEFLEX 3003 Hochspannungsgenerator versorgt. Dieser kann entweder manuell oder mittels der Steuer Software des Spektrometers bedient werden. Während einer Messung versorgt er die Röntgenröhre in der Regel mit 50 kV und 55 mA.

6.3.5. Detektor

Zur Messung der Fluoreszenzstrahlung wird ein Lithium-Drift Detektor der Firma Oxford, Modell 5885, verwendet. Das Detektorfenster hat einen Durchmesser von $5mm$ und der Detektor somit eine aktive Fläche von $80mm^2$. Am Detektorkristall liegt eine Spannung von $500V$ an. Am oberen Ende befindet sich ein Dewar, der regelmäßig mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden muss, um den Detektorkristall zu kühlen. Der Detektor kommuniziert mittels des ISIS Link Towers mit dem PC, der das Spektrometer steuert.

Am unteren Ende des Detektor Rüssels befindet sich der Helium Port. Darauf befindet sich der Auslass eines Schlauchs, der mit einer externen Helium Flasche verbunden ist. Dies ermöglicht es den Raum zwischen Detektor und Wafer mit Helium zu spülen und so die Fluoreszenzstrahlung von Argon, das in der Luft enthalten ist zu minimieren. Weiters wird durch die He Spülung die Streustrahlung verringert und die Absorption der Fluoreszenzstrahlung minimiert, da sie von Helium weniger stark absorbiert wird, als von Luft. Außerdem verfügt der Helium Port über einen Schalter der eine Annäherung des Wafers an den Port detektiert und so eine Kollision zwischen Wafer und Detektor verhindert. Durch den He Port wird die vom Detektor gesehene Fläche auf $50mm^2$ reduziert.

Nachdem das Spektrometer an seinem neuen Platz wieder aufgebaut war, wurde eine automatische Detektor Kalibrierung mit Hilfe einer $Fe-55$ Quelle durchgeführt. Das Eisen 55 der Quelle wandelt sich über den Mechanismus des Elektroneneinfangs in $Mn-55$ um und emittiert charakteristische $Mn-K_\alpha$ und $Mn-K_\beta$ Röntgenstrahlung, wenn der Platz des eingefangenen Elektrons durch ein Elektron aus einer äußeren Schale nachbesetzt wird. Nach der Kalibrierung wurden Spektren der $Fe-55$ Quelle mit verschiedenen Process Times aufgenommen, um die jeweiligen Halbwertsbreiten bestimmen zu können.

Die Halbwertsbreiten verhielten sich wie erwartet. Je höher die Process Time, desto kleiner die Halbwertsbreite und desto höher die Totzeit. Um die Auswirkungen der Detektor Kalibrierung besser einschätzen zu können wurde ein Siliziumwafer der vor der Kalibrierung bereits gemessen worden war, nach der Kalibrierung nochmals gemessen.

Process Time	fwhm $[eV]$
1	240
2	190
3	160
4	160
5	150
6	140

Tabelle 1: Halbwertsbreiten nach erfolgter Detektor Kalibrierung.

Der Vergleich der Spektren zeigt deutlich, wie sich die Halbwertsbreite nach der Kalibrierung verkleinert hat, da das System nun eine geignetere Process Time ausgewählt hat, was die Identifizierung des K_β Peaks des in der Luft enthaltenen Argons erst möglich macht. Dieser Vergleich ist in Abbildung 22 zu sehen.

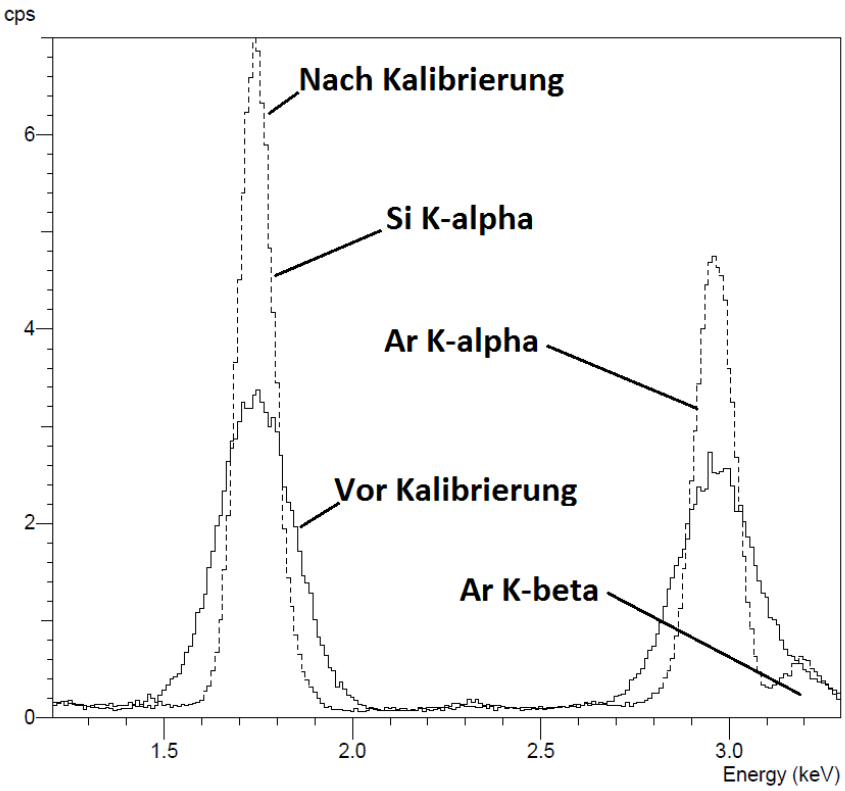


Abbildung 22: Silizium und Argon K_α und K_β Linien vor und nach der Detektor Kalibrierung.

6.3.6. PC

Der PC, der die Software enthält, welche das Spektrometer steuert und die erhaltenen Spektren auswertet ist ebenfalls im Spektrometer integriert.

7. Probenvorbereitung

Da das Spektrometer Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 6 Zoll, 8 Zoll und 12 Zoll automatisch analysieren kann gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten:

- Man will den Grad der Reinheit der Oberfläche eines Siliziumwafers feststellen, was vor allem für die Qualitätssicherung in der Halbleiterindustrie von Bedeutung ist. In diesem Fall kann man entweder verschiedene Punkte auf der Oberfläche des Wafers messen, um ein ortsaufgelöstes Bild der Verunreinigungen zu erhalten, oder einen einzelnen Punkt messen, auf dem durch spezielle Techniken alle Verunreinigungen der Waferoberfläche konzentriert wurden.
- Man verwendet den Siliziumwafer als Probenträger. In diesem Fall muss man einen Wafer zuerst reinigen und kann dann Tropfen einer flüssigen Probe auf dessen Oberfläche aufbringen und messen.

7.1. Reinheit eines Siliziumwafers

Möchte man eine ortsaufgelöste Untersuchung eines unbekannten Wafers durchführen, so ist keine besondere Vorbereitung der Probe nötig. Tatsächlich ist es wünschenswert die Probe mit sowenig menschlicher Interaktion als möglich auf eine der Ladepositionen des Spektrometers zu bringen, um das Risiko der Kontamination zu minimieren.

7.1.1. Aufkonzentrationstechniken

Ist man lediglich an der gesamten Verunreinigung eines Wafers interessiert, so kann man geringere Nachweisgrenzen erreichen, indem man alle Verunreinigungen der Oberfläche auf einen einzelnen Punkt konzentriert. Dies kann beispielsweise mit dem sogenannten VPD Prozess erreicht werden, indem man die Oberfläche eines Wafers mit einem Säure Tropfen systematisch abfährt und so die oberste Schicht des Wafers, welche die meisten Verunreinigungen enthält, auflöst und in dem Tropfen sammelt.

Da im Atominstitut derzeit keine Anlagen zur Durchführung derartiger Prozesse zur Verfügung stehen soll hier nicht weiter auf deren Einzelheiten eingegangen werden. Das Spektrometer 8300W ist jedoch in der Lage einen aufkonzentrierten Punkt auf einem Siliziumwafer, der in einem externen Labor entsprechend vorbereitet wurden, zu analysieren.

7.2. Wafer als Probenträger

Solange sie nicht die Oberfläche des Wafers angreifen kann man fast alle Proben, die sich in einer Flüssigkeit lösen lassen, auf einen Siliziumwafer aufbringen.

7.2.1. Reinigung der Wafer

Wenn ein Siliziumwafer als Probenträger fungieren soll muss man vor dem Aufbringen der eigentlichen Probe sicherstellen, dass der Wafer möglichst frei von Verunreinigungen

ist.

Wafer sollten wann immer möglich nur mit Handschuhen angegriffen werden. Besonders wichtig ist dies allerdings während des Reinigungsprozesses, da die verwendeten Flüssigkeiten bei gleichzeitigem Kontakt mit Haut und Wafer den Transfer von Verunreinigungen noch begünstigen.

Im ersten Schritt wird ein Wafer mit tridestilliertem Wasser abgespült, um gröbere Verunreinigungen zu entfernen. Danach wird die Oberfläche mit Decon 90 behandelt und mit Laborreinigungstüchern abgewischt, um frühere Proben zu entfernen. Im letzten Schritt wird der Wafer nochmals mit tridestillierten Wasser und Aceton gespült. Danach wird der Wafer unter einer Flow Hood getrocknet.

Der gereinigte Wafer wird danach unter Bedingungen, die der geplanten Messung der Proben möglichst ähnlich sind, gemessen, um seine Eignung als Probenträger festzustellen. Werden bei dieser Messung Verunreinigungen des Wafers festgestellt, so muss die Reinigung wiederholt werden.

7.2.2. Aufbringen der Probe

Bevor man eine Probe aufbringen kann muss man sie falls nötig in flüssige Form bringen oder auf die gewünschte Konzentration verdünnen. Wenn die flüssige Probe bereit ist kann man sie entweder händisch mit einer Pipette oder mit dem am Atominstitut gebauten Nanodispenser [8] aufbringen. Der Nanodispenser verfügt über eine präzise ansteuerbare automatische Spritze zum auf pipettieren der Probe und einen computergesteuerten Tisch mit dem der Wafer in Position gebracht wird. Dies führt zu konsistenteren Ergebnissen vor allem beim Aufbringen kleinerer Tropfen und einer wesentlich bessere Kontrolle über die Positionierung der Proben. Dies ist besonders wichtig, da die Verwendung eines externen Referenzwafers zur Quantifizierung zur Folge hat, dass man bei der Messung mit dem Spektrometer den getrockneten Tropfen möglichst zentral unter den Detektor bringen muss, um die besten Ergebnisse zu erhalten.

Die große Oberfläche der Siliziumwafer kombiniert mit der Fähigkeit des Spektrometers jeden beliebigen Punkt darauf zu messen macht es möglich mehrere Tropfen auf einen Wafer aufzubringen.

7.3. Kalibrierung der Pipetten

Im Zuge dieser Arbeit wurden alle verwendeten Pipetten sowie die Spritze des Nanodispensers kalibriert, um genaueren Aufschluss über deren Genauigkeit zu erhalten. Dazu wurden mit jeder Pipette eine Serie von dreifach destillierten Wassertropfen auf einen gläsernen Probenträger pipettiert und dann die Masse jedes Tropfens mit Hilfe einer Laborwaage der Firma Sartorius bestimmt. Die Waage selbst hat laut Hersteller eine Unsicherheit von 0,0002g [2].

Finnpipette $40\mu l - 200\mu l$ A	
Sollwert: $60\mu l$	
Messung	Masse $[g]$
1	0.0590
2	0.0589
3	0.0595
4	0.0593
5	0.0594
6	0.0592
7	0.0596
8	0.0591
9	0.0594
10	0.0596
11	0.0588
12	0.0596
13	0.0592
14	0.0595
15	0.0597
Mittelwert	0.0593
STABW	0.0003
STABW [%]	0.48

Tabelle 2: Messergebnisse für Finnpipette $40\mu l - 200\mu l$ A

Tabelle 2 enthält die Daten einer solcher Messreihe, die mit der Finnpipette $40\mu l - 200\mu l$ A durchgeführt wurde. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse für alle Pipetten, sowie den Nanodispenser zusammengefasst.

Pipette	Sollwert [μl]	Gemessene Masse [g]	STABW [%]
Finnpipette $40\mu l - 200\mu l$ A	60	0.0593	0.48
Finnpipette $40\mu l - 200\mu l$ C	60	0.0597	0.54
Finnpipette $40\mu l - 200\mu l$ D	60	0.0600	0.37
Finnpipette $0.5\mu l - 10\mu l$	5	0.00488	2.06
Finnpipette $0.1\mu l - 2.5\mu l$	1	0.00086	13.66
Nanodispenser	5	0.0050533	3.06
Nanodispenser	2	0.0019533	8.37
Nanodispenser	1	0.0009267	11.77

Tabelle 3: Ergebnisse der Kalibrierung der Pipetten und des Nanodispensers

8. Ablauf einer Messung

Grundsätzlich können Messungen mit dem Spektrometer sowohl völlig automatisch, als auch manuell gesteuert durchgeführt werden. Die manuelle Prozedur erlaubt zwar eine wesentlich genauere Kontrolle über jeden Schritt des Gesamtablaufs, ist aber auch zeitintensiver und die so aufgenommenen Spektren können nicht mit der auf dem Spektrometer installierten Software quantifiziert werden. Daher wird der manuelle Modus wenn möglich nur zu Testzwecken verwendet.

Um eine automatische Messung durchzuführen muss man einen Eintrag im sogenannten Sequencer, einem Teil der Steuersoftware, erstellen. Jeder Eintrag bezieht sich auf einen Wafer, dessen Lagerposition und Durchmesser man spezifizieren muss. Weiters kann man die Koordinaten von einem oder mehreren Messpunkten auf der Waferoberfläche festlegen, sowie die jeweilige Messdauer. Es ist auch möglich einen automatisierten Winkelscan eines Messpunktes anzufertigen. Das von der Software verwendete Wafer Koordinatensystem ist in Abbildung 23 dargestellt. Messpunkte können sowohl in Kartesischen-, als auch in Winkelkoordinaten definiert werden.

Möchte man mehrere Wafer messen, so kann man zu jedem Wafer einen entsprechenden Eintrag erstellen. Diese werden dann vom Spektrometer nacheinander abgearbeitet.

8.1. Höhen- und Winkelkurve

Bevor die eigentliche Messung beginnen kann muss der Abstand zwischen Waferoberfläche und Detektor optimiert werden und der kritische Winkel der Totalreflexion bestimmt werden. Diese beiden Werte unterscheiden sich von Wafertyp zu Wafertyp, sowie der verwendeten anregenden Strahlung und sollten daher regelmäßig durch das Aufnehmen einer Höhen- und Winkelkurve bestimmt werden.

Um diese beiden Kurven anzufertigen lädt das Spektrometer einen Siliziumwafer und fährt dann, beginnend bei der gespeicherten Starthöhe, mit dem Wafertisch nach oben in Richtung Detektor. Nach jedem dieser Schritte wird ein Spektrum aufgenommen und

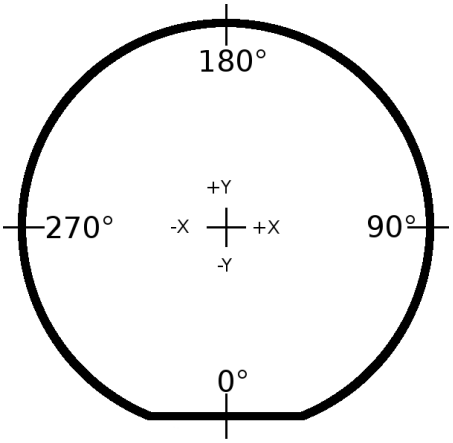


Abbildung 23: Das Kartesische-, sowie das Winkelkoordinatensystem, das vom Spektrometer verwendet wird.

die Intensität des Silizium Signals in Abhängigkeit der Tischhöhe bestimmt. Zunächst wird das Signal mit steigender Höhe immer größer, bis es den Punkt erreicht, an dem der Helium Port den Röntgenstrahl abschattet und daher das Silizium Signal wieder abnimmt. Daraus bestimmt das System die optimale Tischhöhe der Messung.

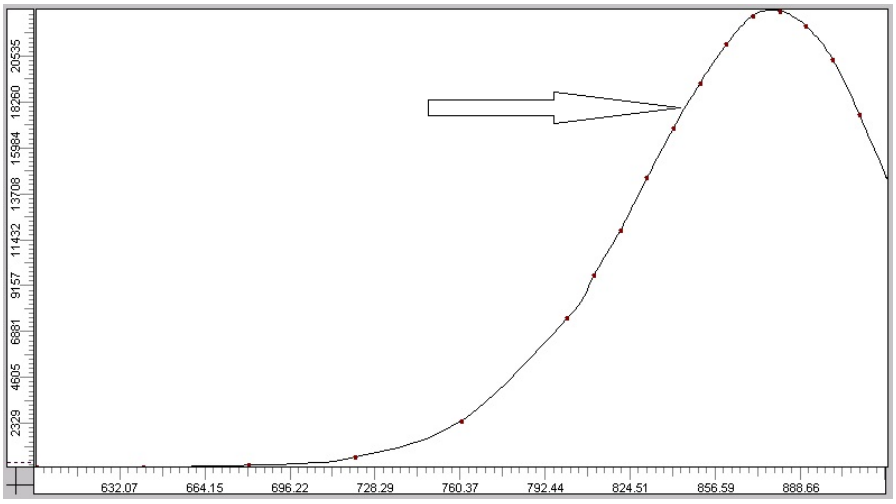


Abbildung 24: Höhenabhängige Messung des Silizium Signals zur Bestimmung der optimalen Waferhöhe. Die Position, die das Spektrometer zur Messung verwendet ist markiert.

Im zweiten Schritt des Prozesses fährt der Tisch auf die bereits bestimmte optimale Höhe und der Winkel relativ zum einfallende Strahl wird schrittweise variiert. Auch hier wird nach jedem Schritt ein Spektrum aufgenommen, um eine Winkelkurve des Silizium

Signals zu erstellen. Der kritische Winkel befindet sich an dem Punkt, an dem die Winkelkurve die höchste Steigung aufweist, also dem Wendepunkt. Dieser Winkel wird als pkrit und die Zählrate als zref bezeichnet und werden in einer Datenbankt gespeichert. Die Werte in der Datenbank dienen als Startwerte für die nächste Höhen- und Winkelkurve und werden nach jedem Aufnehmen einer neuen Kurve überschrieben.

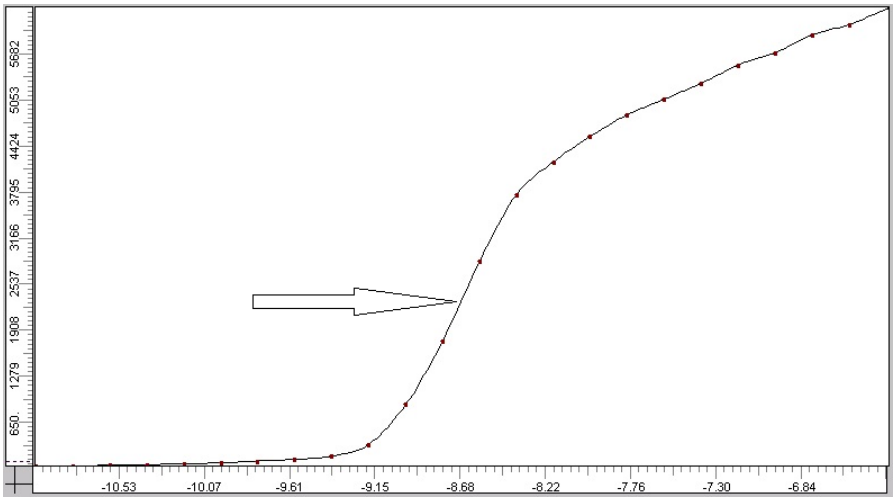


Abbildung 25: Winkelabhängige Messung des Silizium Bulk Signals zur Bestimmung des kritischen Winkels. Der kritische Winkel ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Eine verkürzte Version dieser Prozedur wird automatisch vor jeder Messung durchgeführt, um sicherzustellen, dass jeder Messpunkt unter den optimalen Bedingungen gemessen wird.

9. Modifikationen des Spektrometers

9.1. Rotation des Wafertisches

Der Wafertisch kann nicht nur relativ zum einfallenden Strahl verkippt werden, sondern auch verdreht werden. Laut Bedienungsanleitung des Spektrometers [4] ist dies der Fall , da aufgrund der Kristallstruktur eines Siliziumwafers die Intensität des Streupeaks vom Rotationswinkel des Wafers abhängt. Um die Intensität des Streupeaks zu minimieren sollte ein Wafer daher immer unter einem Winkel von 37° oder 217° gemessen werden. Da der Platz zwischen Röntgenröhre und Detektor begrenzt ist entscheidet sich die Software automatisch für denjenigen der beiden Winkel, der es ermöglicht einen gewünschten Punkt auf dem Wafer unter den Detektor zu bringen und gleichzeitig eine Kollision von Waferrand und Multilayer zu vermeiden. Die Position des Wafers relativ zu Röntgenröhre und Detektor unter den beiden möglichen Messwinkeln ist in Abbildung 26 zu sehen.

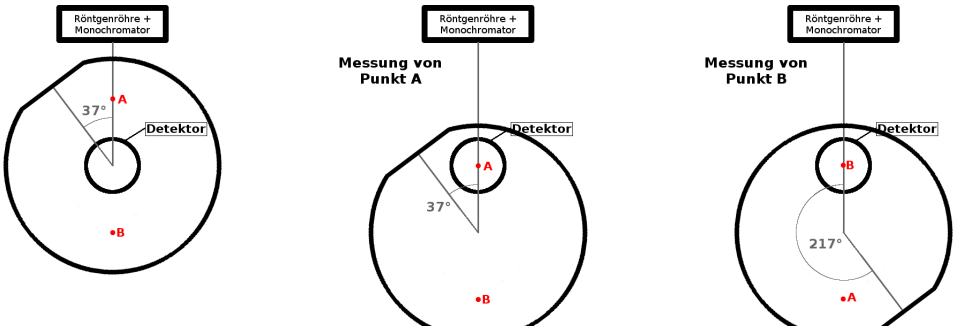


Abbildung 26: Rotation des Wafers relativ zur Röntgenröhre in den beiden möglichen Messpositionen.

Wenn man mit Hilfe der Steuersoftware des Spektrometers eine automatische Messung erstellt zeigt das System eine schematische Skizze des gewählten Wafertyps und zeichnet darauf die eingegebenen Messpunkte ein. Daraus ist klar ersichtlich, wie das Koordinatensystem (siehe Abbildung 23), das von der Software verwendet wird, auf einem Siliziumwafer ausgerichtet sein sollte. Beim ersten Versuch einen neuen Kalibrierwafer herzustellen stellte sich heraus, dass das Koordinatensystem des Spektrometers sich nicht mit den tatsächlichen Koordinaten der aufgebrachten Nickel Proben deckte. Es wurden daher mehrere Nickel Punkte auf einen Wafer aufgebracht und deren Position mit jeweils mehreren Messungen bestimmt. Aus einem Vergleich der tatsächlichen Positionen, welche vor dem Trocknen der Proben mit Hilfe einer so genannten Zielvorrichtung bestimmt wurden und den Koordinaten auf denen das Spektrometer die Nickel Proben gefunden hat stellte sich heraus, dass das Koordinatensystem des Spektrometers um circa 30° verdreht war. In Tabelle 4 sind die Koordinaten, an denen Nickel gemessen wurde, mit jenen, an denen die Tropfen aufgebracht wurden verglichen.

Grundsätzlich wäre so eine Verschiebung zwischen den Koordinatensystemen kein Pro-

$r_{soll}[mm]$	$\phi_{soll}[^\circ]$	$r_{Messung}[mm]$	$\phi_{Messung}[^\circ]$
21	185	18.1	216.9
31	227	31.7	254
27.5	139	25.4	169.4

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Soll- und Istwerte der Koordinaten der Nickel Proben.

blem, da der Offset ja nun bekannt war, allerdings zeigte die bereits erwähnte Skizze der Wafer in der Software selbst, dass es sich bei diesem Phänomen um einen Fehler handelt und das Spektrometer nicht die Punkte anfährt, die es anfahren will. Außerdem kann der Konflikt, zwischen den Koordinaten, die auf dieser Skizze gezeigt werden und denen, die man eingeben muss um einen gewünschten Punkt zu messen sehr leicht zu Missverständnissen und daher fehlerhaften Messungen führen.

Das Problem trat auf weil die Ausrichtung und Zentrierung eines Wafers vom Prealigner des Robotersystems durchgeführt wird, welches den Wafer dann auf den Wafertisch legt. Dieser übernimmt dann die Rotation und X/Y Positionierung des Wafers unter dem Detektor. Die beiden Systeme verwenden ihre eigenen Koordinatensysteme, die nicht automatisch aufeinander abgestimmt werden. Um das Problem zu beheben wurde mittels der stepper.ini Datei die Rotation des Wafertisches, während er sich in der Ladeposition befindet, um 30° verdreht, sodass die Rotation des Wafers mit der Rotation des Tisches zusammenpasst. Zur Überprüfung der Effektivität dieser Änderung wurden bereits bekannte Punkte auf einen Wafer nochmals gemessen und es wurde festgestellt, dass das von der Software angezeigte Koordinatensystem nun mit den tatsächlich gemessenen Punkten übereinstimmt.

Nachdem die Korrektur des Koordinatensystem Problems bestätigt war wurde eine Kurve aufgenommen, die die Abhängigkeit der Intensität des Streupeaks von dem Winkel zwischen Wafer und einfallendem Strahl darstellt (siehe Abbildung 27).

9.2. 12 Zoll Wafer

Im Zuge dieser Arbeit wurde mit dem Spektrometer auch eine Untersuchung von Siliziumwafern einer Schweizer Firma [3] durchgeführt, um eine zweite Meinung über deren Reinheitsgrad zu erhalten. Die Wafer hatten einen Durchmesser von 12 Zoll, oder $300mm$ und waren die ersten dieser Art, die auf dem Atominstitut mit dem 8300W Spektrometer gemessen wurden. Dabei stellte sich heraus, dass das Spektrometer in seiner ursprünglichen Konfiguration nicht in der Lage war 12 Zoll Wafer automatisch zu Laden, weshalb auch keine automatische Messung der Wafer möglich war. Aus Zeitgründen mussten die Wafer für diesen Auftrag daher zunächst manuell gemessen werden.

Eine spätere Untersuchung des Problems zeigte, dass das Spektrometer für das Laden

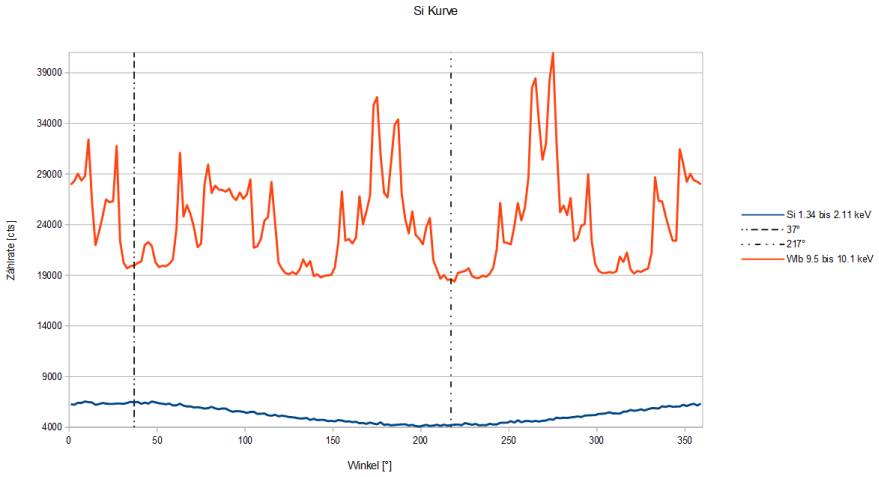


Abbildung 27: Kurve des Streusignals in Abhängigkeit des Winkels.

von 12 Zoll Wafern von der so genannten Fixed Station konfiguriert war. Dies ist in der Praxis allerdings unmöglich, da die 12 Zoll Horde aufgrund ihrer Größe nicht auf diese Station passt. Die Horde kann nur auf die Front Station gesetzt werden, von welcher ein Aus- oder Einladen von Wafern mit dem Roboter allerdings nicht möglich war, da einerseits der Schalter, der der Software die Anwesenheit einer 12 Zoll Horde auf der Front Station meldet nicht funktionsfähig war und andererseits der Roboter für derartige Operationen nicht konfiguriert war.

Der Schalter selbst funktioniert einwandfrei, ist allerdings anders, als die anderen vergleichbaren Schalter mit dem Spektrometer verbunden. Da eine weitere Untersuchung der Signalführung sehr Zeitaufwendig wäre wurde der Schalter, der für die 8 Zoll Horden auf der Front Station vorgesehen war für die Erkennung von 12 Zoll Wafern umfunktioniert. Da in keiner der Konfigurationsdateien der Software die Verwendung der Front Station für 12 Zoll Wafer vorgesehen ist musste in der stepper.ini Datei der serielle COM Port, der mit dem 12 Zoll Schalter der Fixed Station kommuniziert, mit dem 8 Zoll Schalter der Front Station vertauscht werden. Dies hat zur Folge, dass die Software eine 8 Zoll Horde auf der Front Station als eine 12 Zoll Horde auf der Fixed Station identifiziert. Um Kollisionen zwischen Roboter und kleineren Horden zu vermeiden sollten daher nur 12 Zoll Horden auf der Front Station platziert werden. Für 6 und 8 Zoll Wafer steht immer noch die Fixed Station zur Verfügung. Die Belegung der sechs Schalter nach den vorgenommenen Änderungen ist in Abbildung 28 zu sehen.

Der Roboter verfügt über seine eigene Steuersoftware mit der er sowohl manuell bewegt, als auch mit neuen Positionen für automatische Lade- und Entladevorgänge konfiguriert werden kann. Der Roboter verfügt über eine alphabetische Liste an Stationen, von denen er Wafer aufnehmen kann. Dazu benötigt er die Koordinaten des Untersten Wafers in einer Horde, sowie weitere Parameter, die die Abmessungen der Horde beschreiben.

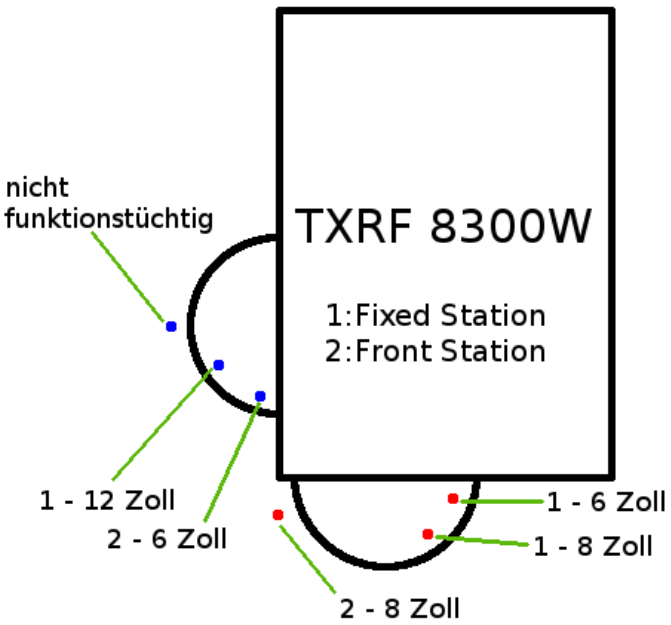


Abbildung 28: Die Belegung der Schalter auf den beiden externen Wafer Stationen nach Anpassung an $300mm$ Wafer.

Da keine weitere Dokumentation der Konfiguration des Roboters vorhanden ist wurden zunächst möglichst viele der gespeicherten Stationen identifiziert, indem der Roboterarm manuell zu den jeweiligen Koordinaten gefahren wurde:

Obwohl das Erstellen einer neuen Station von Seiten der Roboter Software durchaus möglich wäre, war das keine Option, da die Steuersoftware des Spektrometers keine solche Möglichkeit bietet. Da 12 Zoll Horden ohnehin nicht auf die Fixed Station passen wurde der Eintrag für die Station E in der Robotersoftware editiert und mit den entsprechenden Koordinaten einer 12 Zoll Horde auf der Front Station versehen. Das Laden und Entladen der Wafer aus verschiedenen Positionen in der Horde wurde mit der Roboter Software getestet, da diese über eine einfache Stopp Taste verfügt, mit der der Roboter zu jeder Zeit angehalten werden kann, sollte eine Kollision bevorstehen.

C	Fixed Station: 6 Zoll
D	Fixed Station: 8 Zoll
E	Fixed Station: 12 Zoll
F	Front Station: 6 Zoll
G	Front Station: 8 Zoll

Tabelle 5: Sicher identifizierte Stationen in der Roboter Software

Die beiden bereits beschriebenen Maßnahmen führen dazu, dass die Software sich so verhält, als würde sie einen 12 Zoll Wafer von der Fixed Station laden, wenn sie in Wirklichkeit einen Wafer von der Front Station lädt. Dies ist einerseits zu beachten, wenn man die Software eine automatische Messung durchführen lassen will, andererseits führt es zu einem weiteren Problem, da die Front Station über eine automatische Tür vom Innenraum des Spektrometers getrennt ist. Diese Tür wird von der Software automatisch geöffnet und wieder geschlossen, wenn sie einen Wafer von der Front Station lädt, da sie als Abschirmung für die Röntgenstrahlung wirkt und daher im Sicherheitskreis mit einbegriffen ist. Das macht das Öffnen des Shutters bei geöffneter Tür unmöglich, andererseits muss die Tür geöffnet sein wenn der Roboterarm hindurchfährt, da dieser erst stehenbleibt, wenn er mit der geschlossenen Tür kollidiert ist. Das kann zu Beschädigungen am Roboter führen und würde einen geladen Wafer höchst wahrscheinlich zerstören. Die Tür kann über die Software des Spektrometers im richtigen Augenblick manuell geöffnet oder geschlossen werden. Das erfordert allerdings eine genaue Kenntnis des Messablaufs, da die nötigen Zeitfenster relativ kurz sind.

Alternativ dazu ist es möglich die Tür mit der Software zu öffnen und dann für die Dauer der Messung die drei Interlock Schalter, die den Status der Tür überwachen zu übergehen, indem man sie beispielsweise mit einem Streifen Klebeband niederdrückt. Dadurch kompromittiert man allerdings die Abschirmung des Geräts und muss daher mit großer Vorsicht vorgehen, um sicherzustellen, dass für das Bedienpersonal keine Gefahr besteht.

Die größte Einschränkung bei dem Versuch 12 Zoll Wafer automatisch messbar zu machen war die Steuersoftware des Spektrometers, da diese nie dafür vorgesehen war, dass der Anwender derartige Änderungen an der Anlage vornimmt.

10. Quantifizierung

Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit war es die Genauigkeit der Quantifizierung mit dem Spektrometer 8300W zu überprüfen. Problematisch stellte sich dabei heraus, dass die am Atominstitut vorhandenen zertifizierten Referenzwafer nach längerer Lagerzeit so stark mit Eisen kontaminiert waren, dass die Software des Spektrometers sie nicht als Kalibrierwafer akzeptierte. Es war daher nötig einen neuen Refernzwafer, der eine möglichst gut definierte Menge an Nickel enthält, herzustellen.

10.1. Überprüfung der Fit-Genauigkeit bei Nickel

Nachdem das Spektrometer an seinem neuen Platz wieder in Betrieb genommen wurde, wurde zunächst ein provisorischer Referenzwafer hergestellt. Bei einem ersten Vergleich mit den zertifizierten Referenzwafern stellte sich schnell heraus, dass er für die Quantifizierung untauglich war, da viel zu wenig Nickel auf dem Wafer war.

Da die Quantifizierungsresultate, die von der Software generiert werden, jedoch neben der berechneten Flächenkonzentration der jeweiligen Elemente auch die Gesamtanzahl der Counts, die das System einem Element zuordnet, enthalten wurde dieser Wafer für eine Überprüfung der Resultate verwendet. Dazu wurde die Gesamtzahl der Counts des Nickel Peaks aus den Quantifizierungsresultaten mit der Zahl der Counts, die aus einem manuell gesetzten Energiefenster im Spektrum bestimmt wurden verglichen. So ein Vergleich wurde sowohl für zwei neue Wafer, als auch für zwei der zertifizierten Referenzwafer durchgeführt.

Die Software erlaubt neben der voll automatischen Quantifizierung eines Messergebnisses auch die Betrachtung des dazugehörigen Spektrums. In diesem Spektrum kann man dann mehrere Energiefenster definieren und die Software berechnet aus diesen die jeweiligen Integrale für eine Gesamtzahl an Counts und führt auch gleichzeitig eine Hintergrundkorrektur durch. Die Energieintervalle für die Nickel K_α und K_β Linien wurden wie folgt gewählt:

- $K_\alpha : 7.270keV - 7.670keV$
- $K_\beta : 8.090keV - 8.420keV$

Die selbst hergestellten Wafer werden der Einfachheit halber als A und B bezeichnet, die zertifizierten Referenzwafer werden als E02 und E04 bezeichnet. Auf jedem Wafer wurde je ein Punkt, auf dem ein kräftiges Nickel Signal zu finden war, drei Mal mit einer Messzeit von $300s$ gemessen. Aus den Ergebnissen der drei Messungen wurden jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Für die manuell gesetzten Energiefenster wurden für jeden Messpunkt die Summe der Nettointegrale der K_α und K_β Linien gebildet, um den Hintergrund der Spektren zu kompensieren.

Wie man aus den Daten in Tabelle 6 sehen kann ist die relative Abweichung zwischen

Wafer	Mittelwert aus Quantifizierung [$counts$]	Mittelwert aus Fenster Integral [$counts$]
A	21243 ± 995.4	19358.3 ± 972.12
B	27843 ± 267.3	25634.7 ± 269.72
E02	5547 ± 233.4	4838 ± 173.18
E04	5190 ± 184.8	4303 ± 51.59

Tabelle 6: Vergleich zwischen automatischer Quantifizierung und manuell gewählten Energie Fenster Integralen.

der automatischen Quantifizierung und den Energiefenster Integralen bei den neue hergestellten Wafern deutlich kleiner, als bei den älteren Wafer. Dies ist teilweise sicher darauf zurückzuführen, dass auf die Wafer A und B um einiges mehr Nickel aufgebracht wurde, als auf die ursprünglichen Referenzwafer. Die höheren Zählraten führen zu Peaks, die einem idealen Gauß Peak wesentlich näher kommen, was zu einem besseren Fit-Ergebnis führt. Des weiteren sind die neuen Wafer wesentlich weniger stark mit anderen Elementen, wie zum Beispiel Eisen verunreinigt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde beschlossen, dass ein selbst hergestellter Kalibrierwafer mehr als nur $1ng$ Nickel enthalten sollte.

10.2. Neue Referenzwafer

10.2.1. Molybdän K_α Anregung

Um einen neuen Referenzwafer herzustellen wurde zunächst ein $1000ppm$ Nickel flüssig Standard mit tridestilliertem Wasser verdünnt, um eine $2ppm$ Nickel Lösung herzustellen. Dafür wurden zunächst eine Sollmenge von $60\mu l$ der $1000ppm$ Lösung in einen Plastikbehälter pipettiert und auf der Laborwaage gemessen. Der Behälter wurde dann mit dreifach destilliertem Wasser auf $30ml$ aufgefüllt und nochmals gewogen. Die Nickel Konzentration der neuen Lösung wurde dann wie folgt berechnet:

$$c_{neu} = c_{alt} \cdot \frac{V_{alt}}{V_{ges}} \tag{45}$$

c_{alt}	$1000 \pm 2ppm$	Konzentration in der Ausgangslösung
V_{alt}	$60.1 \pm 0.2\mu l$	Volumen der Ausgangslösung
V_{ges}	$29.9176 \pm 0.0002ml$	Volumen der gesamten neuen Lösung
c_{neu}	$2.00889 \pm 0.0078ppm$	Konzentration in der neuen Lösung

Tabelle 7: Nickel Konzentration in der Lösung, die zur Herstellung neuer Referenzwafer genutzt wird.

Nachdem der erste Versuch einen Kalibrierwafer mit manuellem Aufpipettieren der Nickel Lösung fehlgeschlagen war, wurde ein zweiter Wafer mit Hilfe des Nanodispensers

präpariert. Dieser Wafer wird als Kalibrierwafer 2 bezeichnet und enthält vier Punkte mit je $5\mu l$ der in Tabelle 7 beschriebenen Nickel Lösung. Dies entspricht einer Sollmenge von $10ng$ Nickel pro Punkt, um ein möglichst großes Signal zu erhalten. Zur Charakterisierung des neuen Referenzwafers wurden zunächst alle vier Punkte vermessen, um die Koordinaten zu bestimmen, an denen die jeweiligen Nickel Signale maximal sind und um die Zählraten der Signale aller Punkte vergleichen zu können.

x $[mm]$	y $[mm]$	Zählrate $[cps]$	Mittlere Zählrate $[cps]$
-2.6	1.5	46.4 ± 1.3	39.7 ± 10.7
-28.2	10.3	34.5 ± 1.2	
13.5	-23.4	50.4 ± 1.4	
-23.4	-13.5	27.3 ± 1.7	

Tabelle 8: Vergleich der Nickel Signale auf dem 2. Kalibrierwafer.

Die Daten in Tabelle 8 zeigen, dass die Zählraten der einzelnen Punkte sehr stark voneinander abweichen. Der letzte Punkt wurde als Ausreißer betrachtet, da das Signal so klein verglichen mit den anderen war, doch selbst ohne diesen Punkt beträgt die Standardabweichung noch 19% des Mittelwertes. Da der erste Punkt am ehesten dem Mittelwert entspricht, wenn man den vierten Punkt nicht berücksichtigt, wurde dieser von nun an als Kalibrierpunkt verwendet.

Nachdem der Kalibrierpunkt bestimmt war wurden die zertifizierten Referenzwafer als Proben gemessen und mit dem neuen $10ng$ Nickel Punkt quantifiziert. Die alten Wafer sind zwar alle mit verschiedenen Elementen, wie beispielsweise Eisen oder Calcium verunreinigt, Nickel tritt jedoch typischerweise nicht als Verunreinigung auf gelagerten Wafern auf, weshalb es als Referenzmaterial für die Quantifizierung verwendet wird. Es ist daher anzunehmen, dass die Menge an Nickel auf den Wafern noch annähernd der entspricht, die sie ursprünglich enthielten. Die Zertifikate der drei Wafer sind im Anhang der Arbeit zu finden. Es ist anzumerken, dass diese auch eine Unsicherheit von 20% für die Sollmenge von $1ng$ Nickel, das auf den Wafern enthalten sein soll, angeben.

Wafer	Konzentration $[10^{10} atm/cm^2]$	Masse $[ng]$
E0	2436.1 ± 960.6	1.2 ± 0.5
E2	3194.1 ± 113.2	1.6 ± 0.1
E4	3141.4 ± 114.5	1.5 ± 0.1

Tabelle 9: Quantifizierung der zertifizierten Referenzwafer mit dem Kalibrierwafer 2.

Bereits frühere Messungen der zertifizierten Wafer mit dem Spektrometer 8030W [14] zeigten, dass die zertifizierten Wafer aller Wahrscheinlichkeit nach etwas mehr Nickel, als die beabsichtigten $1ng$ enthalten, ein Überschuss von etwa 50%, wie er bei E2 und E4 gemessen wurde, passt jedoch mit diesen früheren Messergebnissen nicht zusammen.

Um einen Vergleich mit neueren Proben zu haben und gleichzeitig die Quantifizierung von Elementen außer Nickel zu untersuchen wurde eine Mischung aus mehreren Flüssigstandards hergestellt. Die verwendeten Elemente wurden gewählt, um eine Überlagerung mehrerer Peaks zu vermeiden und die leichteren Elemente wurden in höheren Konzentrationen beigefügt damit alle Element in etwa gleich hohe Fluoreszenzintensitäten in den Spektren aufweisen.

Element	Konzentration $[ppm]$
Rb	0.66
Zn	1.33
Ni	2
Mn	4
V	6
Ca	20

Tabelle 10: Konzentrationen in der selbst hergestellten Multielement-Lösung.

Drei $5\mu l$ Tropfen der in Tabelle 10 beschriebenen Lösung wurden mit dem Nanodispenser und drei weitere $5\mu l$ Tropfen wurden mit eine Pipette auf einen gereinigten Wafer aufgebracht und gemessen. Tabelle 11 enthält die jeweiligen Mittelwerte der gefundenen Massen der drei Punkte, die mit dem Nanodispenser und mit einer Pipette aufgebracht wurden.

Element	Sollwert $[ng]$	Nanodispenser $[ng]$	Pipette $[ng]$
Rb	3.3	3.4 ± 0.6	3.8 ± 0.1
Zn	6.6	6.9 ± 1.3	7.6 ± 0.2
Ni	10	10.9 ± 1.9	12.6 ± 0.4
Mn	20	21.4 ± 3.9	24.1 ± 0.8
V	30	32.8 ± 6.3	36.5 ± 1.1
Ca	100	121.7 ± 21.7	134.8 ± 4.5

Tabelle 11: Mit Molybdän Anregung gefundene Massen in $5\mu l$ der Multielement-Lösung

Es wurde erwartet, dass die Volumina, die mit dem Nanodispenser aufgebracht wurden näher am Sollwert liegen, als jene, die mit der Hand auf-pipettiert wurden. Diese Vermutung schien durch die Daten in Tabelle11 bestätigt zu werden. Der Fehler relativ zum Sollwert liegt bei den Tropfen des Nanodispensers bei allen Elementen außer Calcium unter 10%. Da Calcium als leichtes Element nur schwer mit einer Molybdän Röhre anzuregen ist und es gleichzeitig häufig als Verunreinigung auf Wafern auftritt wurde die Abweichung vom Sollwert von circa 20% vorerst hingenommen.

Wie bereits bei der Messung der zertifizierten Referenzwafer zeigt sich hier, dass die

Massen aller Elemente von der Quantifizierungssoftware überbewertet wurden. Würde die Quantifizierung perfekt funktionieren, wäre zu erwarten, dass manche Elemente ein wenig unterbewertet und andere etwas überbewerten werden. Aufgrund der geringen Abweichungen bei der Quantifizierung der Tropfen, die mit dem Nanodispenser hergestellt wurden und der Tatsache, dass zu diesem Zeitpunkt Wafer eines kommerziellen Waferherstellers [3] eintrafen, die möglichst bald untersucht werden mussten, wurde der Kalibrierwafer 2 als Referenzwafer mit einem Sollwert $10ng$ Nickel fürs erste akzeptiert.

10.2.2. Wolfram L_β Anregung

Nach Einbau einer Wolfram Röntgenröhre wurde die selbst hergestellte Mischung aus Standards nochmals gemessen. Da die für die Anregung verwendete Wolfram L_β Linie eine niedrigere Energie hat, als die Molybdän K_α Linie sollten leichte Elemente mit der neuen Röhre besser messbar sein. Aus diesem Grund wurden $995.1\mu l$ der in Tabelle 10 beschriebenen Lösung mit circa $100\mu l$ eines $1000ppm$ Schwefel Standards vermischt, um eine Lösung mit den folgenden Elementkonzentrationen herzustellen:

Element	Konzentration $[ppm]$
Rb	0.60
Zn	1.21
Ni	1.82
Mn	3.64
V	5.46
Ca	18.19
S	90.65

Tabelle 12: Konzentrationen in der erweiterten Multielement-Lösung.

Um die Auswirkung von Selbstabsorptionseffekten [11] in der Probe besser einschätzen zu können wurden verschieden große Tropfen der Lösung aus Tabelle 12 auf einen Wafer aufgebracht und unter möglichst gleichen Bedingungen gemessen. Es wurden pro Tropfenvolumen drei Tropfen mit dem Nanodispenser auf einen gereinigten Wafer appliziert, um die Resultate besser vergleichen zu können. Dies zeigte, wie erwartet, dass die Intensität der Fluoreszenzstrahlung für alle in der Probe anwesenden Elemente nicht linear mit der Tropfengröße und somit der Probenmasse ansteigt, sondern bei höheren Massen kleiner ist, als sie sein sollte. Stellvertretend ist in Abbildung 29 das Nichtlinearitätsverhalten von Calcium abgebildet, da bei diesem Element der Effekt sehr deutlich sichtbar ist.

Des weiteren zeigte sich vor allem bei den kleineren Probemassen, die am wenigsten von der Nichtlinearität der Fluoreszenzsignale betroffen waren, dass die Massen, die das System aus den Spektren berechnet hat höher waren, als die Massen, die sich tatsächlich in der Probe befinden sollten. Lediglich die Masse des Schwefels wurde immer unterbewertet, was wohl auf dessen niedrige K_α Energie zurückzuführen ist, die ihn selbst unter

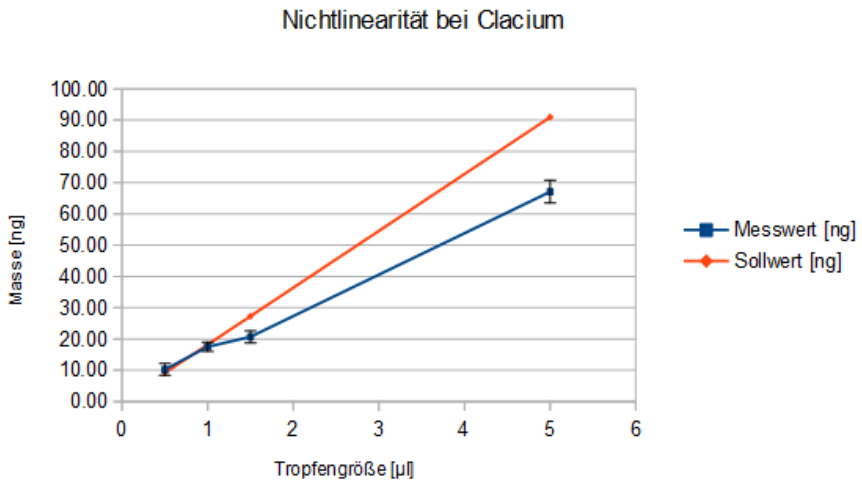


Abbildung 29: Das Verhalten der gefundenen Masse im Vergleich zum Sollwert bei steigender Tropfengröße.

besten Bedingungen nur schwer anregbar und detektierbar macht. Als Beispiel sind hier die Quantifizierungsergebnisse der $0.5\mu l$ Tropfen angeführt:

Element	Sollwert $[ng]$	Gefundene Masse $[ng]$	Abweichung relativ zum Sollwert [%]
Zn	0.6	1.0 ± 0.1	62.5
Ni	0.9	1.4 ± 0.2	58.8
Mn	1.8	2.4 ± 0.3	32.1
V	2.7	3.4 ± 0.5	22.6
Ca	9.1	10.2 ± 1.9	12.6
S	45.3	39.9 ± 8.8	-12.0

Tabelle 13: Mit Wolfram L_β Anregung gefundene Massen in $0.5\mu l$ der erweiterten Multielement-Lösung

Nach der Messung der selbst hergestellten Lösung wurden mehrere $2\mu l$ große Tropfen der Multielementstandards NIST 1640 und Merck X mit einer Messzeit von $3000s$ für NIST 1640, sowie $6000s$ für Merck X, gemessen. Die Messergebnisse, die in Tabellen 14 und 15 zusammengefasst sind zeigen ebenfalls, dass alle Elemente, bis auf Natrium und Magnesium überbewertet werden.

Die starken Abweichungen vom Sollwert bei Chrom, Eisen und Nickel in Tabelle 15 fallen auch mit verhältnismäßig hohen Standardabweichungen zusammen, da einer der drei gemessenen Punkte, auf denen Merck X aufgebracht wurde anscheinend mit diesen drei

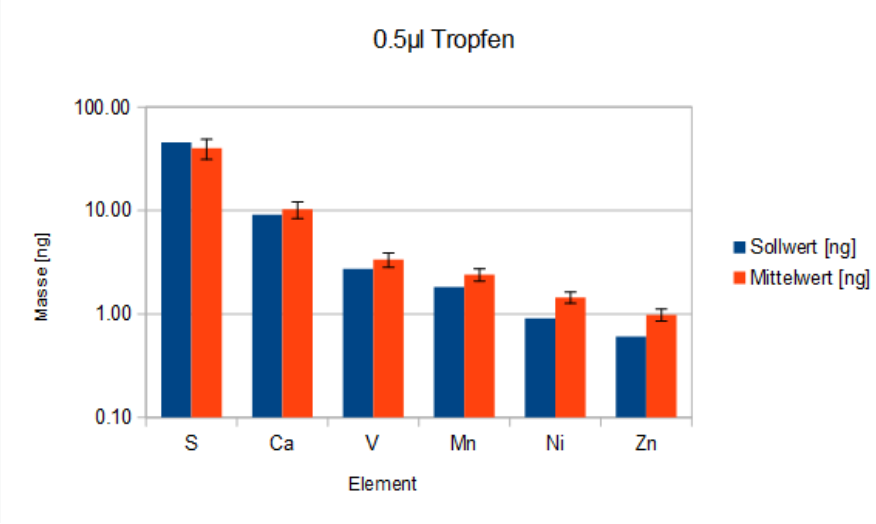


Abbildung 30: $0.5\mu l$ der selbst hergestellten Multielement-Lösung mit dem 2. Kalibrierwafer quantifiziert.

Element	Sollwert $[ng]$	Gefundene Masse $[ng]$	Abweichung relativ zum Sollwert [%]
Na	58.700	4.3 ± 1.6	-92.66
Mg	11.638	6.0 ± 0.8	-48.79
K	1.988	2.89 ± 0.08	45.18
Ca	14.090	21.8 ± 1.03	54.52
V	0.026	0.030 ± 0.004	16.88
Cr	0.077	0.13 ± 0.01	63.03
Mn	0.243	0.36 ± 0.01	47.52
Fe	0.068	0.124 ± 0.006	80.17
Co	0.041	0.065 ± 0.001	60.74
Ni	0.055	0.097 ± 0.002	76.34
Cu	0.170	0.34 ± 0.02	99.11
Zn	0.106	0.23 ± 0.02	117.63

Tabelle 14: Mit Wolfram L_β Anregung gefundene Massen in $2\mu l$ NIST 1640

Elementen kontaminiert war.

Um auszuschließen, dass es durch Verdunstung des Lösungsmittels während der Lagerung zu einer Aufkonzentrierung der Standards gekommen ist wurde aus der verwendeten NIST 1640 Lösung ein Teil entnommen und mit dem Spektrometer 8030C untersucht. Das Spektrometer 8030C befindet sich schon seit längerem im Routinebetrieb und kann daher als zuverlässige Überprüfungsmethode betrachtet werden. Da dieses Spektrometer keinen externen Refernzwafer zur Quantifizierung verwendet, sondern einen, der Probe beigemischten, internen Standard, wurde der entnommenen NIST 1640 Lösung eine ge-

Element	Sollwert $[ng]$	Gefundene Masse $[ng]$	Abweichung relativ zum Sollwert [%]
Mg	29.892	4.1 ± 0.3	-86.31
K	5.406	7.7 ± 0.7	43.09
Ca	70.762	84.6 ± 1.5	19.62
V	0.101	0.119 ± 0.004	18.06
Cr	0.041	0.2 ± 0.2	442.95
Mn	0.060	0.084 ± 0.008	39.29
Fe	0.200	0.8 ± 0.7	310.71
Co	0.050	0.075 ± 0.001	49.01
Ni	0.101	0.21 ± 0.07	108.38
Cu	0.041	0.157 ± 0.005	283.33
Zn	0.098	0.36 ± 0.01	269.06
Ba	0.101	0.143 ± 0.009	40.84

Tabelle 15: Mit Wolfram L_β Anregung gefundene Massen in $2\mu l$ Merck X

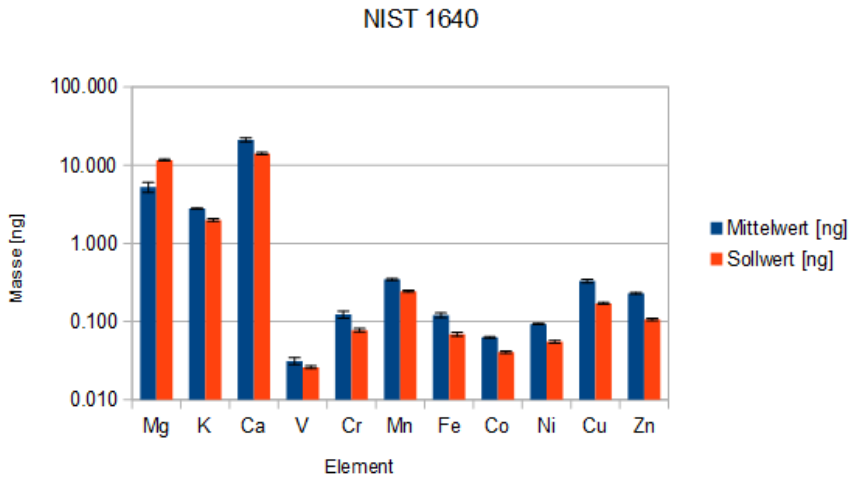


Abbildung 31: $2\mu l$ NIST 1640 mit dem 2. Kalibrierwafer quantifiziert.

nau bekannten Menge eines $1000ppm$ Rubidium Standards hinzugefügt. Die Messung ergab, dass die verschiedenen Elementkonzentrationen im NIST 1640 Standard um die Werte, die im Zertifikat angegeben sind schwanken. Die systematische Überbewertung der Massen, die in den Messungen mit dem Spektrometer 8300W beobachtet wurde war also nicht auf die verwendeten Proben zurückzuführen. Da dieser Fehler bei verschiedenen Probe auftrat, war dies ohnehin nicht sehr wahrscheinlich.

Die nächste Fehlerquelle, die überprüft wurde war der Kalibrierwafer. Befindet sich weniger Nickel auf dem Kalibrierwafer, als dem System annimmt, oder ist das Nickel Signal nicht so stark, wie angenommen, führt das dazu, dass alle Elemente in der Quantifizie-

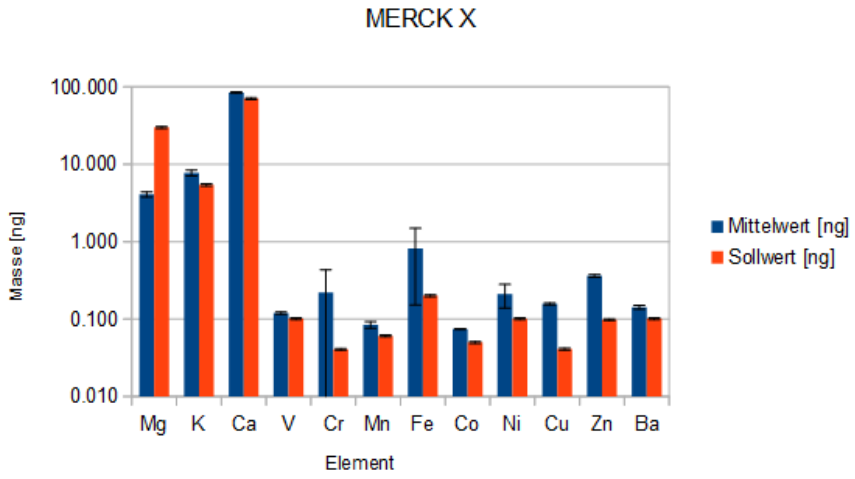


Abbildung 32: $2\mu l$ Merck X mit dem 2. Kalibrierwafer quantifiziert.

rung überbewertet werden. Peter Hischenhuber hat im Zuge seiner Diplomarbeit [10] verschieden große Nickel Proben mit dem Spektrometer 8300W gemessen, um nachzuvollziehen, ab welcher Masse das Verhältnis zwischen gemessener Intensität und Probenmasse nicht mehr linear ist. Laut seinen Ergebnissen ist die Linearität nur bis zu einer Masse von $5ng$ garantiert, allerdings sollte die Abschwächung des Fluoreszenzsignals auch nicht stark genug sein, um die Größe des beobachteten Fehlers in der Quantifizierung zu erklären.

Des weiteren ist die Abweichung der Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen Nickel Proben, die auf den zweiten Kalibrierwafer aufgebracht wurden, voneinander relativ hoch, was darauf schließen lässt, dass entweder die mit dem Nanodispenser aufgebrachten Probenmengen nicht sehr konsistent waren, oder die relativ großen Volumina der Tropfen von $5\mu l$ dazu geführt haben, dass die Tropfen nicht gleichmäßig getrocknet sind. Unterschiedliche Geometrien der getrockneten Proben können zu einem unterschiedlichen Maß an Selbstabsorption führen.

Zunächst wurden also mehrere $1\mu l$ Tropfen der in Tabelle 7 beschriebenen Nickel Lösung auf einen Wafer aufgebracht. Dies entspricht einer Probenmasse von $2ng$ pro Tropfen, was einen Einfluss von Selbstabsorption auf das Fluoreszenzsignal minimieren sollte. Die Quantifizierung dieser Tropfen mit dem Kalibrierwafer 2 führte ebenfalls zu einer Überbewertung der Nickel Menge in den neuen Tropfen. Da die selbe verdünnte Nickel Lösung, wie bei der Herstellung von Kalibrierwafer 2 verwendet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die Nickel Menge auf Kalibrierwafer 2 weniger als die ursprünglich angenommenen $10ng$ beträgt.

Es wurde daher ein neuer Wafer hergestellt, auf den 5 Punkte mit je $1\mu l$ der $2ppm$

Nickel Lösung aufgebracht wurden. Weiters wurden 4 Punkte mit je $1\mu l$ des NIST 1640 Standards auf diesen Wafer aufgebracht, um eine Überprüfung der Quantifizierung zu ermöglichen. Der neue Wafer wird als Kalibrierwafer 3 bezeichnet. Tabelle 16 enthält die Positionen der Nickel Proben auf dem Wafer und deren jeweilige Zählraten.

x $[mm]$	y $[mm]$	Zählrate $[cps]$	Mittlere Zählrate $[cps]$
0	0	470.27 ± 2.44	
0	-27	451.4 ± 2.4	
30	0	480.3 ± 2.5	477.83 ± 39.96
0	30	544.2 ± 2.6	
-29.9	2.6	443.0 ± 2.4	

Tabelle 16: Vergleich der Nickel Signale auf dem 3. Kalibrierwafer. Der Kalibrierpunkt (0|0) ist hervorgehoben.

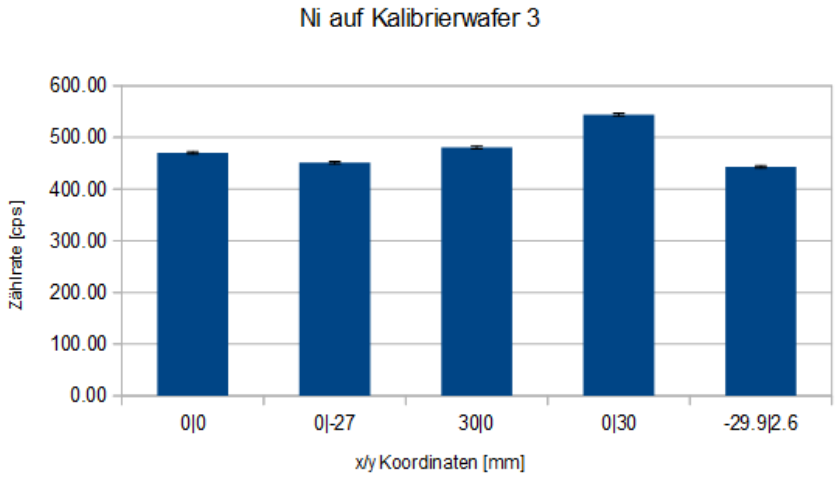


Abbildung 33: Zählraten der 5 Nickel Punkte auf dem 3. Kalibrierwafer.

Die einzelnen Zählraten aller Punkte liegen bei diesem Wafer wesentlich näher zusammen und die Standardabweichung beträgt nur noch circa 8% des Mittelwertes. Da der Punkt bei (0|0) dem Mittelwert am nächsten kommt wurde er als Referenzpunkt für die nachfolgenden Messungen verwendet.

Die vier $1\mu l$ NIST 1640 Proben wurden nun mit dem neuen Kalibrierwafer gemessen und quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst und eines der aufgenommenen Spektren ist in Abb. 35 zu sehen. Wie man sieht schwanken die Massen der einzelnen Elemente nun um den Sollwert. Von den leichten Elementen konnte Natrium zwar nachgewiesen, aber nicht quantifiziert werden, da das Fluoreszenzsignal zu schwach

Element	Sollwert $[ng]$	Gefundene Masse $[ng]$	Abweichung relativ zum Sollwert [%]
Mg	5.819	2.3 ± 0.5	-60.15
K	0.994	1.0 ± 0.1	-0.19
Ca	7.045	7.4 ± 0.8	4.71
V	0.013	0.011 ± 0.004	-17.75
Cr	0.039	0.043 ± 0.005	10.62
Mn	0.122	0.12 ± 0.02	-0.09
Fe	0.034	0.05 ± 0.01	43.74
Co	0.020	0.022 ± 0.002	10.46
Ni	0.027	0.04 ± 0.04	32.70
Cu	0.085	0.20 ± 0.04	137.21
Zn	0.053	0.17 ± 0.03	217.04

Tabelle 17: Mit Wolfram L_β Anregung gefundene Massen in $1\mu l$ NIST 1640

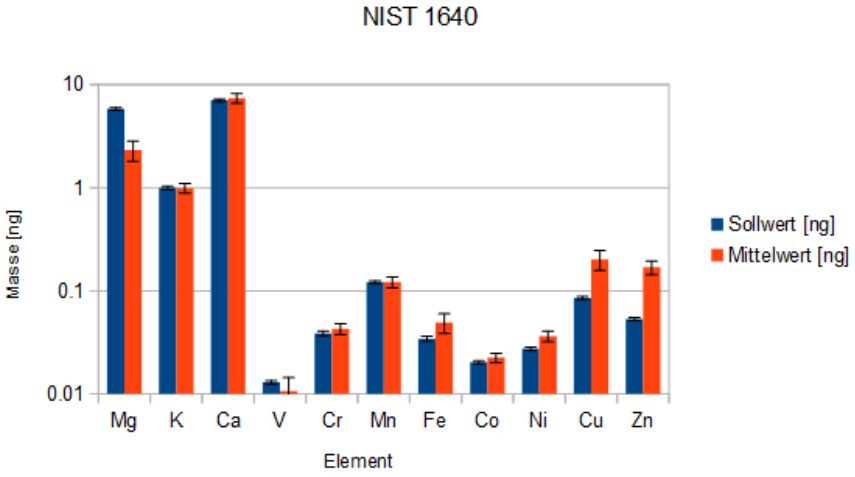


Abbildung 34: Vier mal $1\mu l$ NIST 1640 mit Kalibrierwafer 3 quantifiziert.

war und Magnesium ist wieder stark unterbewertet. Von den schweren Elementen wurden Kupfer und Zink stark überbewertet.

Auch der Kalibrierpunkt auf dem älteren Refernzwafer wurde nochmals mit dem neuen Wafer als Referenz zur Quantifizierung gemessen. Dabei wurden $6.488 \pm 0.025ng$ Nickel anstatt der vermuteten $10ng$ gefunden.

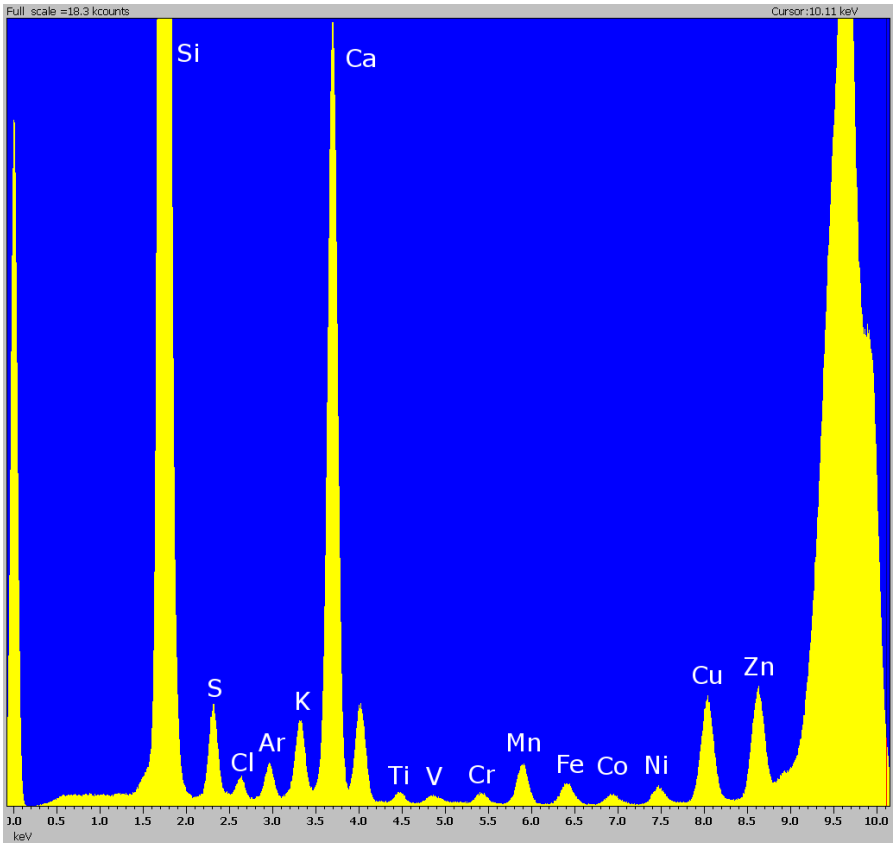


Abbildung 35: Eines der NIST 1640 Spektren mit Wolfram L_β Anregung.

11. Leerwertkorrektur

Das Spektrometer 8300W ist in der Lage eine automatische Leerwertkorrektur für die Elemente Aluminium, Eisen und Nickel durchzuführen. Dazu benötigt das System das Spektrum eines möglichst sauberen Wafers, woraus die Software dann sogenannte Normfaktoren für jedes Element, das korrigiert werden kann, berechnet. Im Idealfall sollten im Spektrum eines sauberen Wafers keine Fluoreszenzsignale der zu korrigierenden Elemente gefunden werden. In der Realität kann es jedoch zum Beispiel durch eine Kontamination des Spektrometers, die sich in der Nähe des Detektors befindet, dazu kommen, dass solche Signale dennoch auftreten. Die Normfaktoren sind von der Größe der Signale abhängig und werden von der Software dazu benutzt, die gemessenen Leerwerte von den Quantifizierungsergebnissen unbekannter Proben abzuziehen, um den Hintergrund zu kompensieren.

Zur Berechnung der Normfaktoren benötigt die Software für jedes Element das korrigiert werden soll außerdem eine Liste von Absorptionskoeffizienten des jeweiligen Elementes bei den K_α oder L_α Energien der Elemente, die in einem Spektrum aufscheinen könnten.

Diese Daten sind in einer Konfigurationsdatei gespeichert und es ist möglich weitere Elemente in der Leerwert Korrektur zu inkludieren, wenn man die entsprechenden Daten in die Konfigurationsdatei einfügt. Um dies zu testen wurden die Daten für das Element Calcium eingefügt und die Normfaktoren aus einem blanken Spektrum berechnet. Diese Normfaktoren wurden dann zur Leerwertkorrektur eines Spektrums verwendet, wobei sie wie erwartet die gefundene Menge an Calcium reduziert haben.

Wann immer man die Quantifizierungsresultate einer Messung mit Hilfe der Steuersoftware des Spektrometers öffnet, werden die Resultate aus dem gespeicherten Spektrum neu berechnet. Dabei werden immer die aktuellen Einstellungen, die in der Konfigurationsdatei der Leerwertkorrektur gespeichert sind, verwendet. Das ermöglicht es Messergebnisse sowohl mit, als auch ohne Leerwertkorrektur zu betrachten. Ob eine Leerwertkorrektur durchgeführt wurde, oder nicht und wenn ja mit welchen Normfaktoren wird allerdings nicht in den Quantifizierungsresultaten vermerkt. Deshalb ist es wichtig regelmäßig die Einstellungen in der *calfac.ini* Datei zu überprüfen, um nicht unbeabsichtigter Weise eine Leerwertkorrektur durchzuführen, oder unwissentlich keine Leerwertkorrektur durchzuführen, wenn das eigentlich beabsichtigt war.

Das Thema der Leerwertkorrektur war im Zuge dieser Arbeit besonders wichtig, da bei allen aufgenommenen Spektren blanker Wafer zu mindestens kleine Eisen und Calcium Fluoreszenzsignale auftraten. Dies war sowohl bei selbst gereinigten, als auch bei Wafern, die für eine Schweizer Firma [3] untersucht wurden, der Fall. Da keine extern zertifizierten blanken Wafer zur Verfügung standen, konnte nicht restlos geklärt werden, ob es sich bei den gemessenen Fluoreszenzsignalen um Verunreinigungen des Spektrometers oder um Verunreinigungen auf den Wafern selbst handelt. Da die Signale jedoch praktisch immer auftraten liegt es nahe, dass es sich um eine Verunreinigung des Spektrometers handelt. Es wurden daher mehrere verschiedene blanke Wafer gemessen und mit Hilfe desjenigen, der die kleinsten Signale zeigte, die Normfaktoren für eine Leerwertkorrektur berechnet. Diese Normfaktoren wurden dann für eine Leerwertkorrektur der meisten weiteren Messungen verwendet.

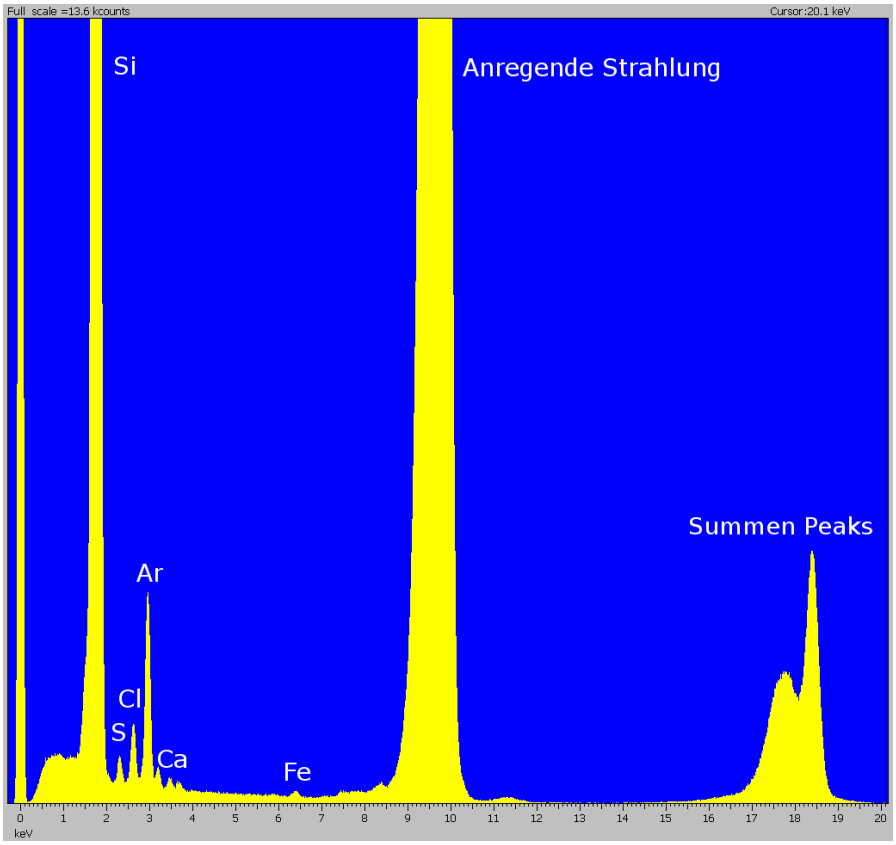


Abbildung 36: Spektrum des 300mm Wafers, der für die Leerwertkorrektur verwendet wurde.

12. Umbau von Molybdän auf Wolfram Röhre

Das Spektrometer 8300W verfügt über nur eine Position, in der eine Röntgenröhre eingebaut werden kann. Im Zuge der Arbeit wurde die alte Röntgenröhre, die über eine Molybdän Anode verfügte, durch eine Röhre mit einer Wolfram Anode ersetzt. Die Verwendung der Wolfram L_β Linie ermöglicht eine bessere Anregung leichter Elemente auf Kosten der Nachweisbarkeit einiger schwerer Elemente, was für die Analyse von Siliziumwafern von Vorteil ist. Ein Vergleich der Zählrate des Nickel Fluoreszenzsignals auf dem Referenzwafer zeigte eine Verbesserung der Zählrate um einen Faktor von circa 7.

Zuerst musste bei, abgeschaltetem Spektrometer, die alte Röntgenröhre ausgebaut werden. Nachdem die neue Wolfram Röhre eingebaut war musste der Hochspannungsgenerator entsprechend konfiguriert werden. Da nun ein völlig anderer Energiebereich für die anregende Strahlung verwendet wird, musste der Winkel des Multilayers sowie die Position des Multilayers und der Röntgenröhre optimiert werden, um die Wafer in Messposition möglichst intensiv zu bestrahlen. Dazu wurde zunächst der Winkel des Multilayers

so gewählt, dass die Wolfram L_β Linie aus dem emittierten Spektrum der Röntgenröhre ausgewählt wird. Danach wurden die Höhe des Multilayers und der Röntgenröhre, unter Beobachtung der Luftstreuung, manuell variiert bis ein Maximum des Streusignals gefunden war. Eine weitere Feinjustierung konnte mit einem automatischen Beam Adjustment durch die Steuersoftware des Spektrometers durchgeführt werden.

Vor dem Einbau der Wolfram Röhre betrug die untere Nachweisgrenze für Nickel circa $25pg$. Nach dem erfolgten Umbau wurden die Nachweisgrenzen nochmals bestimmt, indem ein blanker Wafer gemessen wurde. Dies wurde sowohl direkt nach dem Einbau der neuen Röhre, als auch am Ende der Arbeit durchgeführt. Nach dem Röhrenwechsel betrug die Nachweisgrenze für Nickel ca. $3.6pg$, bei der Letzten Messung $1.1pg$. Der letzte Wert ist ist am geringsten, da in der Zwischenzeit noch diverse Optimierungen des Spektrometers durchgeführt wurden. Die Nachweisgrenzen mit der Molybdän Röhre sind deutlich schlechter, da die Anregungsenergie in diesem Fall höher ist, als bei der Wolfram Röhre. Weiters war die eingebaute Wolfram Röhre ganz neu, während die Molybdän Röhre bereits benutzt war. Die emittierte Intensität einer Röntgenröhre nimmt mit steigendem Alter der Röhre ab, weshalb eine neue Röhre die niedrigsten Nachweisgrenzen erzielen kann.

In Abb. 37 ist der Vergleich zwischen einem blanken Spektrum mit Molybdänanregung und einem mit Wolfram Anregung zu sehen. Mit solchen Spektren wurden die Nachweisgrenzen bestimmt. Das Spektrum mit Wolfram L_β Anregung hat einen deutlich höheren Hintergrund bei niedrigen Energien und zeigt alle Verunreinigungen des Wafers sowie des Spektrometers wesentlich deutlicher, als jenes mit Molybdän K_α Anregung.

Anregende Strahlung	Nachweisgrenze $[pg]$
Molybdän K_α	25
Wolfram L_β	3.6 1.1

Tabelle 18: Vergleich der Nachweisgrenzen von Nickel bei verschiedenen Anregungen.

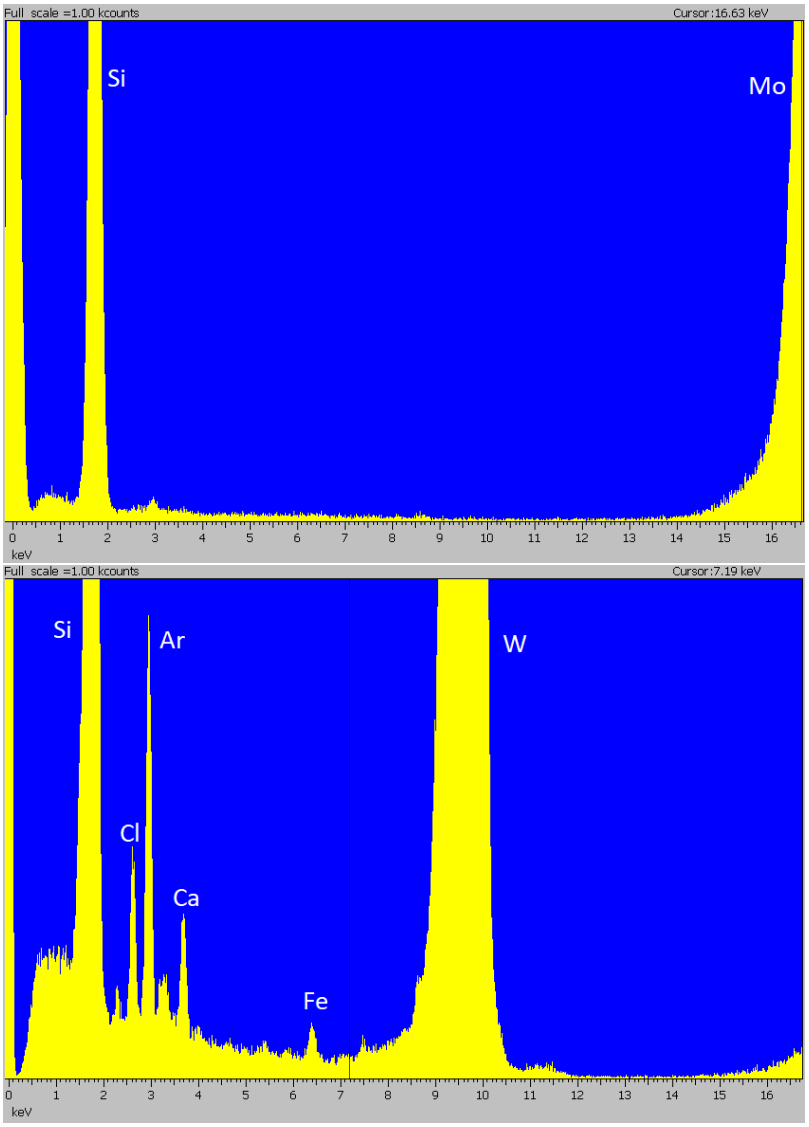


Abbildung 37: Vergleich zwischen einem blanken Spektrum mit Mo Anregung (oben) und Wolfram Anregung (unten). Beide Spektren sind so skaliert, dass sie jeweils einen Bereich von 0 bis 1000*counts* zeigen.

13. Langzeitverhalten der Zählraten

Nach dem Einbau der Wolfram Röhre wurden regelmäßig automatische Höhen und Winkel Scans durchgeführt und die vom System ermittelten Werte für die Zählrate des Silizium Signals (zref) gesammelt. Weiters wurde zu diesen Zeitpunkten der Kalibrierpunkt auf dem zweiten Referenzwafer gemessen, um die jeweiligen Zählraten des Nickel Signals zu ermitteln. Eine langfristige Beobachtung dieser Werte kann Aufschluss über den Zu-

stand der Röntgenröhre geben und es ist zu erwarten, dass die Zählraten mit steigendem Alter einer Röntgenröhre abnehmen.

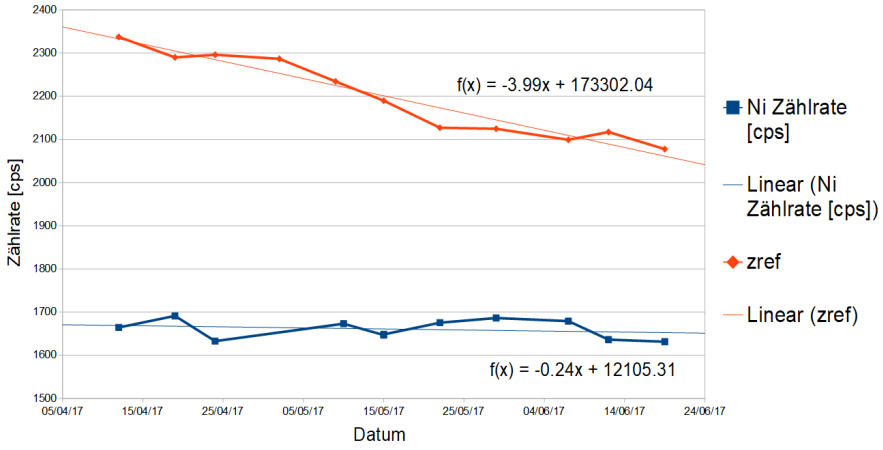


Abbildung 38: Das Langzeitverhalten des Silizium Signals verglichen mit der Referenzzählrate.

Wie man in der Abbildung 38 erkennen kann fällt das Nickel Signal des Referenzwafers tendenziell weniger schnell ab, als das Silizium Signal.

14. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es das Spektrometer TXRF 8300W der Firma ATOMIKA für den Routinebetrieb vorzubereiten und seine Eigenschaften zu charakterisieren. Hierzu wurde es zunächst an einen anderen Standort verlegt, um unter Reinraumbedingungen arbeiten zu können. Weiters wurde die Funktionstüchtigkeit der Anlage getestet und der Hochspannungsgenerator ausgetauscht, da der ursprünglich vorhandene defekt war. Auch die Röntgenröhre wurde durch eine neue Röhren mit Wolfram Anode ersetzt, die besser für die Untersuchung von Silizium Wafern geeignet ist.

Um die Quantifizierung unbekannter Proben zu ermöglichen wurden zwei neue Referenzwafer hergestellt und die Genauigkeit der Quantifizierung getestet. Dabei stellte sich heraus, dass das Spektrometer allem Anschein nach über einen Leerwert von Eisen und Calcium verfügt. Aus diesem Grund wurde auch die Leerwert Korrekturfunktion des Spektrometers getestet und dokumentiert. Woher der Leerwert genau stammt konnte nicht im Detail ermittelt werden und stellt daher noch eine offene Frage für zukünftige Untersuchungen dar.

Der beste, im Zuge dieser Arbeit hergestellte Kalibrierwafer trägt die Aufschrift "Kalibrierwafer 3" und hat einen Kalibrierpunkt an den Koordinaten (0|0). Aus Zeitgründen wurde nach der Herstellung dieses Wafers keine weitere extensive Überprüfung des Quantifizierungsprozesses mit verschiedenen multielement Standards mehr durchgeführt, da alle Messungen darauf hindeuteten, dass es mit diesem Referenzwafer nicht mehr zu systematischen Abweichungen kommt. Nichts desto trotz wäre eine weitere Verifizierung der Quantifizierungsergebnisse mit anderen Standard Materialien von Vorteil.

Im Zuge dieser Arbeit stellte sich auch heraus, dass das Spektrometer, in seiner ursprünglichen Konfiguration, nicht dazu in der Lage war $300mm$ Wafer zu laden oder automatisch zu untersuchen. Es wurde daher eine Methode entwickelt, um diese Wafer dennoch mit dem Robotersystem des Spektrometers zu laden.

Literatur

[1] The electromagnetic spectrum. `https://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html`. Aufgerufen 17.08.2017.

[2] Elektronische analysenwaage r 300 s. Sartorius AG, Weender Landstraße 94-108, 37075 Göttingen.

[3] evatec process systems.

[4] *FEI TXRF 8300W Bedienungsanleitung*, 1.0 deutsch edition.

[5] K. Poljanc C. Streli. Strahlenphysik vorlesungsunterlagen, 2015. TU Wien.

[6] K. Poljanc C. Streli. Strahlenphysik vorlesungsunterlagen, 2017. TU Wien.

[7] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3; Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.

[8] A.Wastl et al. Nanoliter deposition unit for pipetting droplets of small volumes for total reflection x-ray fluorescence applications. *Spectrochimica Acta*, Part B 82, 2013.

[9] R. Görgl. *Energiedispersive Messung der Emissionsspektren von Röntgenröhren sowie Vergleich mit theoretischen Berechnungen*. PhD thesis, TU Wien, 1995.

[10] P. Hischenhuber. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse von waferoberflächen - abschattungseffekte bei pico-droplet proben. Master's thesis, Technische Universität Wien, 2014.

[11] C. Horntrich. *Characterization of the influence of the sample shape on accuracy, statistics and reproducibility in TXRF analysis of semiconductor surfaces*. PhD thesis, TU Wien, 2011.

[12] R. Klockenkämper. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis*, volume 140 of *Chemical Analysis, A series of monographs on Analytical Chemistry and its applications*. John Wiley und Sons, Inc., 1997.

[13] S. Metz. *Analytik von Kontaminationen auf Siliziumoberflächen Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens*. PhD thesis, Goethe Universität Frankfurt, 2014.

[14] F. Posch. Fehlerabschätzung für die energiedispersive totalreflexions-röntgenfluoreszenzanalyse des kalibrierungselements nickel an einer atomika 8030w anlage. Master's thesis, Technische Universität Wien, 2015.

[15] R. Robin R. Jenkins, R. Manne and C. Senemaud. Nomenclature system for x-ray spectroscopy. `http://old.iupac.org/reports/V/spectro/partVIII.pdf`. Aufgerufen 17-08.2017.

[16] W. Werner U. Diebold, C. Streli. Physikalische analytik vorlesungsunterlagen, 2010. TU Wien.

[17] J. H. Underwood. Multilayers and crystals. X-Ray Data Booklet, Section 4.1. http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-1.html, Aufgerufen 17.08.2017.

A. Zertifikate

A.1. NIST 1640

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1640

Trace Elements in Natural Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1640 is composed of natural fresh water collected from Clear Creek, CO, which has been filtered and stabilized with nitric acid at a concentration of 0.5 mol/L. A unit of SRM 1640 consists of approximately 250 mL of solution in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminized plastic bag.

Certified Values and Uncertainties: The certified values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are listed in Table 1 for 17 elements in SRM 1640. The certified values are equally weighted means of the results of two or more independent analytical methods or a single primary method. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean, and includes an allowance for differences between the analytical methods used and an allowance for solution stability [1].

Reference Values and Uncertainties: The reference values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are provided in Table 2 for an additional ten elements. The reference values are means from a single method or two or more equally weighted means of results of independent analytical methods for which there is insufficient information to meet NIST certification criteria. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean and includes an allowance for differences between the analytical method used and an allowance for solution stability but may not include all sources of uncertainty [1].

Information Value: The upper limit information value for thallium, expressed as a mass fraction in Table 3, is an estimate based on the instrumental limit of detection and measurements from a single unit of SRM 1640.

The analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [2].

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: The certification of SRM 1640 is valid, within the measurement uncertainty specified, until **01 June 2010**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see "Instructions for Use"). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of J.R. Moody of the NIST Analytical Chemistry Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 06 February 2008
See Certificate Revision History on Last Page

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

The overall coordination of measurements performed by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory, Arvada, CO, and by laboratories that participate in the Standard Reference Water Program was under the direction of K. Long.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

INSTRUCTIONS FOR USE

The SRM should be shaken before use because of potential water condensation. Samples should be analyzed at a room temperature of 22 °C ± 5 °C. To prevent possible contamination of the SRM, pipettes should not be inserted into the bottle. After use, the bottle should be recapped tightly and returned to the aluminized bag, which should be folded and sealed with sealing tape. This precaution will protect the SRM from possible environmental contamination and long-term evaporation.

The mass fractions given in Tables 1 and 2 are expressed as microgram per kilogram or milligram per kilogram. These values can be converted to mass concentrations with units of nanograms per cubic centimeter or micrograms per cubic centimeter, respectively, by multiplying by the density. The density of SRM 1640 at 22 °C was measured to be 1.0015 g/cm^3 ± 0.0005 g/cm^3 (identical to grams per milliliter).

Recognizing contamination at the microgram per kilogram level can be a serious problem, labware should be scrupulously cleaned and only high purity reagents employed. Sampling and manipulations, such as evaporations, should be done in a clean environment, such as a Class-100 clean hood.

Table 1. Certified Mass Fractions

Element	µg/kg	Element	µg/kg
Aluminum	52.0 ± 1.5	Iron	34.3 ± 1.6
Antimony	13.79 ± 0.42	Lead	27.89 ± 0.14
Arsenic	26.67 ± 0.41	Manganese	121.5 ± 1.1
Barium	148.0 ± 2.2	Molybdenum	46.75 ± 0.26
Beryllium	34.94 ± 0.41	Selenium	21.96 ± 0.51
Boron	301.1 ± 6.1	Silver	7.62 ± 0.25
Cadmium	22.79 ± 0.96	Strontium	124.2 ± 0.7
Chromium	38.6 ± 1.6	Vanadium	12.99 ± 0.37
Cobalt	20.28 ± 0.31		

Table 2. Reference Mass Fractions

Element	µg/kg	Element	mg/kg
Copper	85.2 ± 1.2	Calcium	7.045 ± 0.089
Lithium	50.7 ± 1.4	Magnesium	5.819 ± 0.056
Nickel	27.4 ± 0.8	Silicon	4.73 ± 0.12
Potassium	994 ± 27	Sodium	29.35 ± 0.31
Rubidium	2.00 ± 0.02		
Zinc	53.2 ± 1.1		

Table 3. Information Mass Fraction

Thallium	<0.1 µg/kg

Source and Preparation of Material:[1] A sample of about 3500 L of natural (fresh) water was obtained by the USGS at Clear Creek, CO. It was filtered through a 0.1 µm ultra filter and acidified with nitric acid. Analysis of the water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS), before and after the stabilization process, showed that arsenic, beryllium, cobalt, selenium, and zinc were decreased in concentration during the stabilization process. These elements were adjusted to their original concentration levels by the addition of salts of the decreased elements. The stabilized solution was then pumped through an ultra filter, past a UV light source (for sterilization purposes), and then to a bottling station. At the bottling station, the bottles were rinsed with the sample and then filled.

Table 4. Methods Used for the Analysis of SRM 1640

Elements	Methods
Aluminum	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Antimony	ETAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Arsenic	ETAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Barium	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS, **ID-ICPMS**
Beryllium	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Boron	COLOR, ICP-AES, ICPMS, ID-TIMS
Cadmium	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Calcium	DCP, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Chromium	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS
Cobalt	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Copper	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Iron	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-TIMS
Lead	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, **ID-ICPMS**
Lithium	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Magnesium	DCP, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Manganese	DCP, ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Molybdenum	ETAAS, ICP-AES, ICPMS, **ID-ICPMS**
Nickel	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Potassium	ETAAS, FAAS, FES, ICP-AES, ICPMS
Rubidium	ID-TIMS
Selenium	EAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Silicon	COLOR, ICP-AES, ICPMS
Silver	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Sodium	DCP, FAAS, FES, ICP-AES, ICPMS
Strontium	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS, **ID-ICPMS**
Thallium	ICPMS
Vanadium	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Zinc	FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS

[1] Certain commercial equipment, instrumentation, or materials are identified in this certificate to specify adequately the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the NIST, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

Methods given in bold indicate that a single NIST primary method was used for certification.

Methods

COLOR	Colorimetry
DCP	Direct current plasma atomic emission spectrometry
ETAAS	Heated graphite atomizer (electrothermal) atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
FES	Flame emission spectrometry
Hyd-AAS	Hydride generation-atomic absorption spectrometry
IC	Ion chromatography
ICP-AES	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-TIMS	Isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry

Contributing Laboratories and Analysts:

E.S. Beary, M.S. Epstein, K.E. Murphy, P.J. Paulsen, and G.C. Turk; NIST Analytical Chemistry Division, Gaithersburg, MD

Water Resources Division and approximately 70 laboratories participating in the Standard Reference Water Program, under the direction of K. Long; U.S. Geological Survey, Arvada, CO

P. Taylor, L. Van Nevel, I. Lapitajs, A. Kynartren, A. Held, U. Örnemark, and P. De Biévre; Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium

M. Morita; Regional Environmental Division of the National Institute for Environmental Studies, Japan Environmental Agency, Tsukuba, Japan

REFERENCES

[1] ISO; *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed. International Organization for Standardization: Geneva,Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurements Results*, NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at http://physics.nist.gov/Pubs/.

[2] Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1995).

Certificate Revision History: 06 February 2008 (Editorial change to correct the SRM number in Expiration section); 28 January 2008 (Update of expiration date and editorial changes); 20 January 2006 (This revision reflects an extension of the certification period); 17 March 2004 (This technical revision reports a change in the expiration date); 23 January 1998 (Revision reports the addition of an information value for thallium; 02 October 1997 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet at http://www.nist.gov/srm.

A.2. Merck X

MERCK

Certificate of Analysis
Certipur® Reference Material

ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR® for Surface Water Testing

1.09493.0100 **Lot.-No. HC930553**

This product is intended for use as a reference material in atomic spectrometry. It has been produced from high purity salts, using gravimetric procedures. The concentration of the elements in this solution is analysed by ICP-AES real-time internal standardization using NIST standard reference materials for calibration.

Composition and concentration		***NIST Standard Reference Material***
Ca (Calcium)	34854 ± 500 µg/l	SRM 3109a Batch Code 050825
Mg (Magnesium)	14721 ± 100 µg/l	SRM 3131a Batch Code 050302
Na (Sodium)	7715 ± 400 µg/l	SRM 3152a Batch Code 010728
K (Potassium)	2768 ± 200 µg/l	SRM 3141a Batch Code 051220
B (Boron)	92 ± 5 µg/l	SRM 3107 Batch Code 070514
Fe (Iron)	99 ± 5 µg/l	SRM 3126a Batch Code 051031
Mo (Molybdenum)	102 ± 5 µg/l	SRM 3134 Batch Code 891307
Sr (Strontium)	91 ± 5 µg/l	SRM 3153a Batch Code 990906
As (Arsenic)	48 ± 2 µg/l	SRM 3103a Batch Code 010713
Ba (Barium)	50 ± 2 µg/l	SRM 3104a Batch Code 070222
Ni (Nickel)	50 ± 2 µg/l	SRM 3136 Batch Code 000612
V (Vanadium)	50 ± 2 µg/l	SRM 3165 Batch Code 992706
Zn (Zinc)	48 ± 2 µg/l	SRM 3168a Batch Code 001402
Mn (Manganese)	30 ± 2 µg/l	SRM 3132 Batch Code 050429
Co (Cobalt)	25 ± 1 µg/l	SRM 3113 Batch Code 000630
Pb (Lead)	26 ± 1 µg/l	SRM 3128 Batch Code 030721
Be (Beryllium)	19 ± 1 µg/l	SRM 3105a Batch Code 892707
Cd (Cadmium)	20 ± 1 µg/l	SRM 3108 Batch Code 060531
Cr (Chromium)	20 ± 1 µg/l	SRM 3112a Batch Code 030730
Cu (Copper)	21 ± 1 µg/l	SRM 3114 Batch Code 011017
Bi (Bismuth)	9.6 ± 0.5 µg/l	SRM 3106 Batch Code 991212
Se (Selenium)	10.5 ± 0.5 µg/l	SRM 3149 Batch Code 992106
Tl (Thallium)	9.9 ± 0.5 µg/l	SRM 3158 Batch Code 993012

Matrix: Nitric acid 1 mol/l
Package: 100 ml PE-bottles
Density: 1.015 g/cm3 (20°C)

It is recommended to shake the solution thoroughly prior to use. Never pipet directly from the bottle. Prepare working solutions upon requirement by dilution with nitric acid.

Date of release: **2009-01-21**
Minimum shelf life: **2012-01-31**

A. Yildirim

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
(responsible laboratory manager quality control)

A.3. E00

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Braunschweig und Berlin

Bericht

Report

Bericht zu den in KW 04 und 06 / 2009 am PGM erfolgten TRFA-Messungen an zwei mit nominell 1ng Ni versetzten eingetrockneten Tropfen auf einem 200mm Ø Si-Wafer

Bezug: ANNA NA

Zusammenfassung. Zwei 200mm Ø Si-Wafer mit einem mit nominell 1ng Nickel versetzten Tropfen in der Wafermitte wurde zwischen dem 20.01.2009 und dem 05.02.2009 im Rahmen des europäischen ANNA Projektes in (T)RFA-Geometrie am PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II bezüglich der Ni-Massendeposition untersucht. Auf den Wafern wurden in (T)RFA-Geometrie um die Tropfenposition sowohl Lateralscans als auch jeweils ein Spektrum bei 1060 eV Anregungsenergie am Plangittermonochromatorstrahlrohr aufgenommen.

Festlegung der Ortskoordinaten auf den Si-Wafern. Alle Messungen wurden in der UHV-tauglichen TRFA-Strahlkammer durchgeführt. Dabei wurde jeweils ein Wafer mittels Elektrochuck planparallel gehaltert. Die Variation des Winkels der einfallenden Strahlung wird durch die Rotation des Chucks um eine in der Oberfläche des Wafers liegende vertikale Achse (RY) durchgeführt. Die Positionierung auf der Waferoberfläche wurde mittels Drehung des Wafers um seine Oberflächennormale (φ) und Änderung der vertikalen Position (radial r) vorgenommen.

Spezifische Messparameter. Als Messparameter für die Messungen wurde der nachfolgend angegebene Anregungsmodus gewählt:

1) Anregungsenergie **1060 eV,** Einfallswinkel auf den SiC-Wafer = **1.3°**,
   relative Unsicherheit der TRFA-Analysenergebnisse = 20 %

Der Wafer mit der Bezeichnung ANNA_080527_UC1_RP012_E04 wurde zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf ca. 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe eine Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt.

Im Auftrag:
By order:

Dr. Michael Kolbe

Berlin, 25. September 2009

Siegel
Seal

Phys.-Techn. Bundesanstalt
Abbestraße 2-12
10587 Berlin

393 01A h

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.
Reports without signature and seal are not valid. This report may not be reproduced other than in full.
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

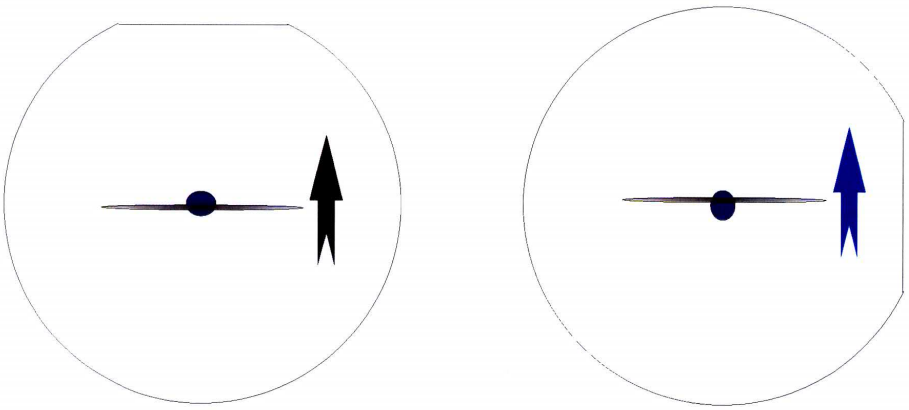


Abb. 1: Veranschaulichung der zueinander senkrechten Lateralscans

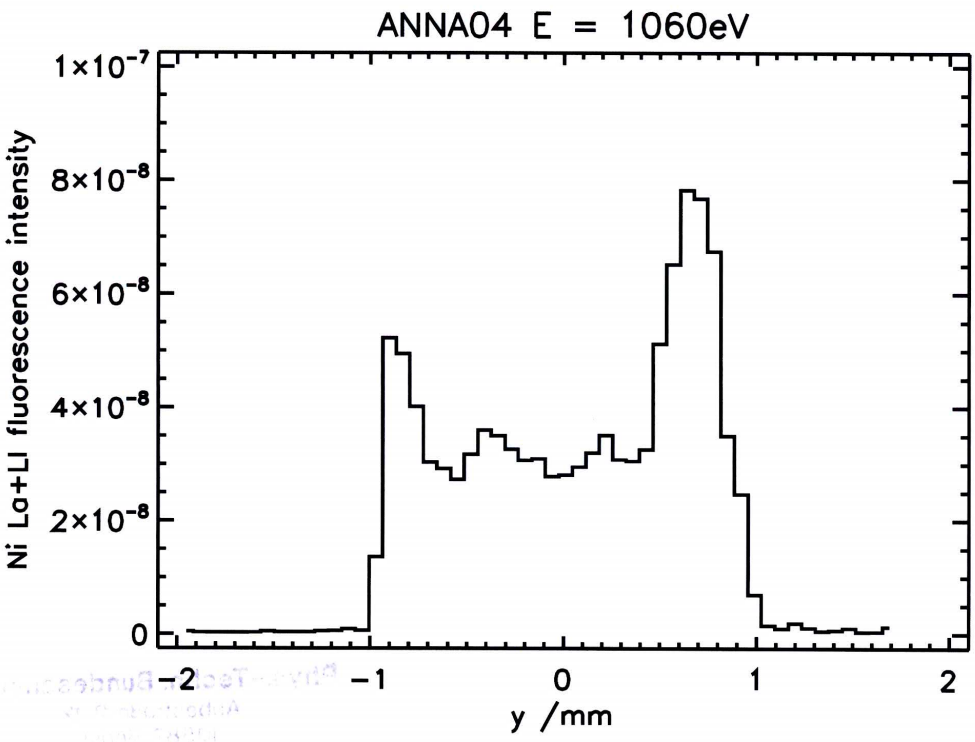


Abb.2: Darstellung der Ni-Massenverteilung im Tropfenprofil φ = 90°

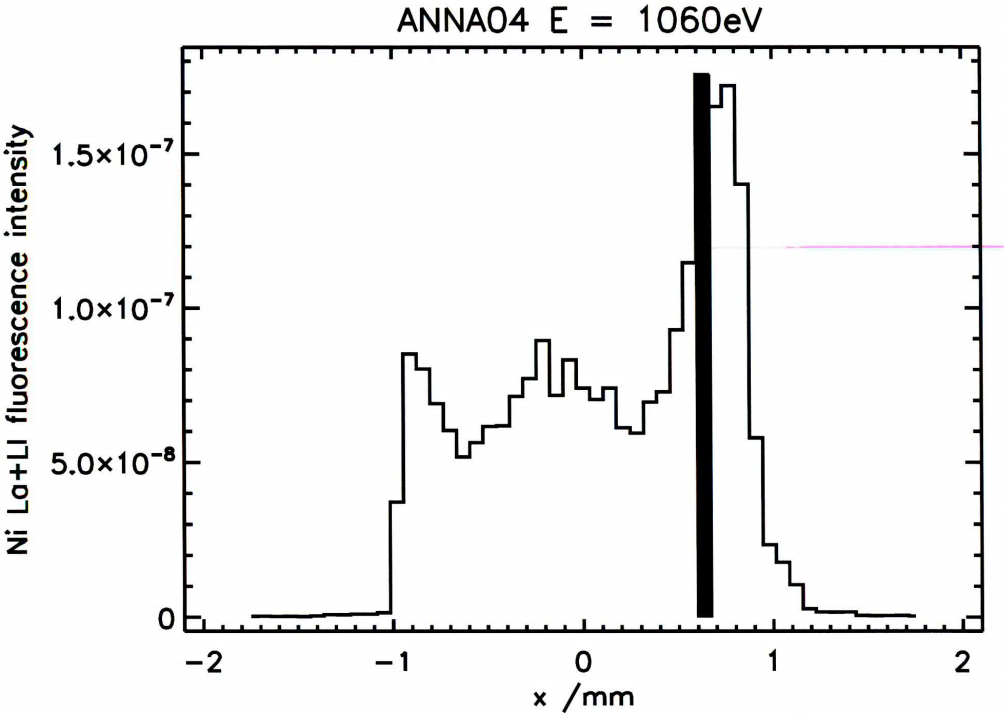


Abb. 3: Messposition für Quantifizierung der Ni-Massendeposition im Tropfenprofil φ = 0°

An der in Abbildung 3 markierten Position wurde dann 2000 s lang ein Spektrum (Abb.4) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der im Juli 2008 PTB-intern auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV" wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das gemesseneTropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an der Messposition zu 78 pg ± 16 pg bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem Lateralscan eine Gesamtdeposition von 1080 pg ± 220 pg ergibt.

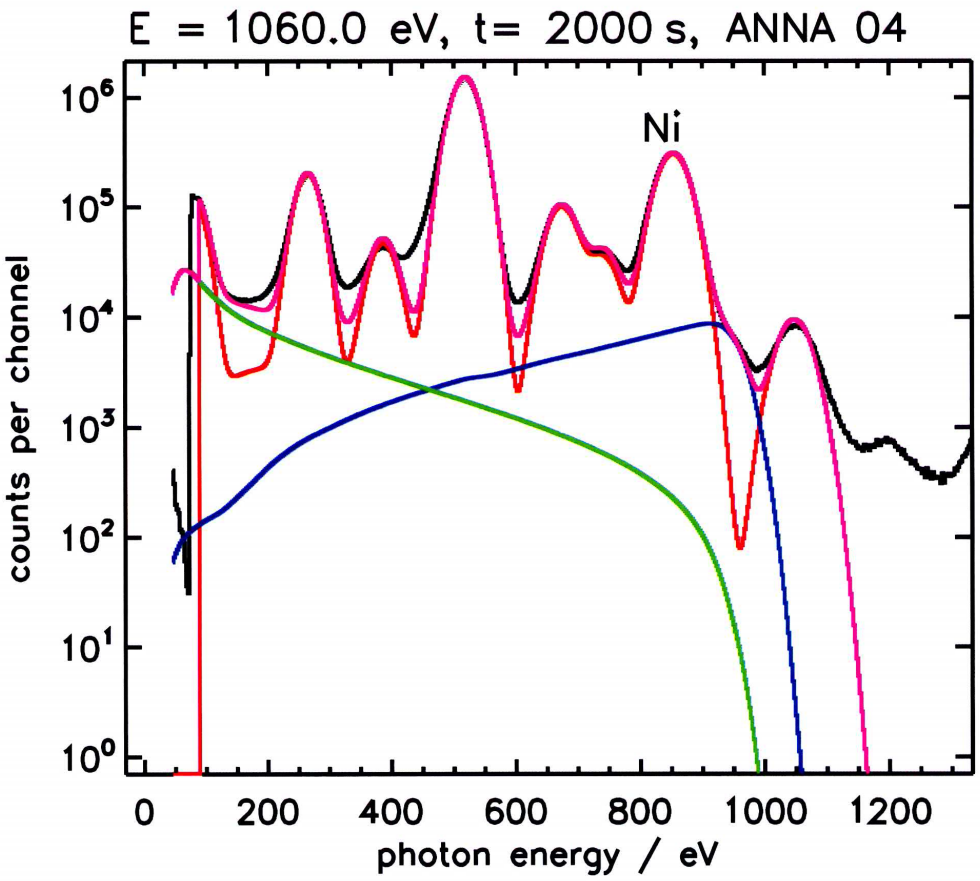


Abb. 4: 2000s Spektrum aufgenommen an der in Abbildung 3 markierten Position, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

Der Wafer mit der Bezeichnung ANNA_080527_UC1_RP012_E00 wurde ebenso zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf ca. 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe eine Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen (Abbildung 5). Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt (Abbildung 6).

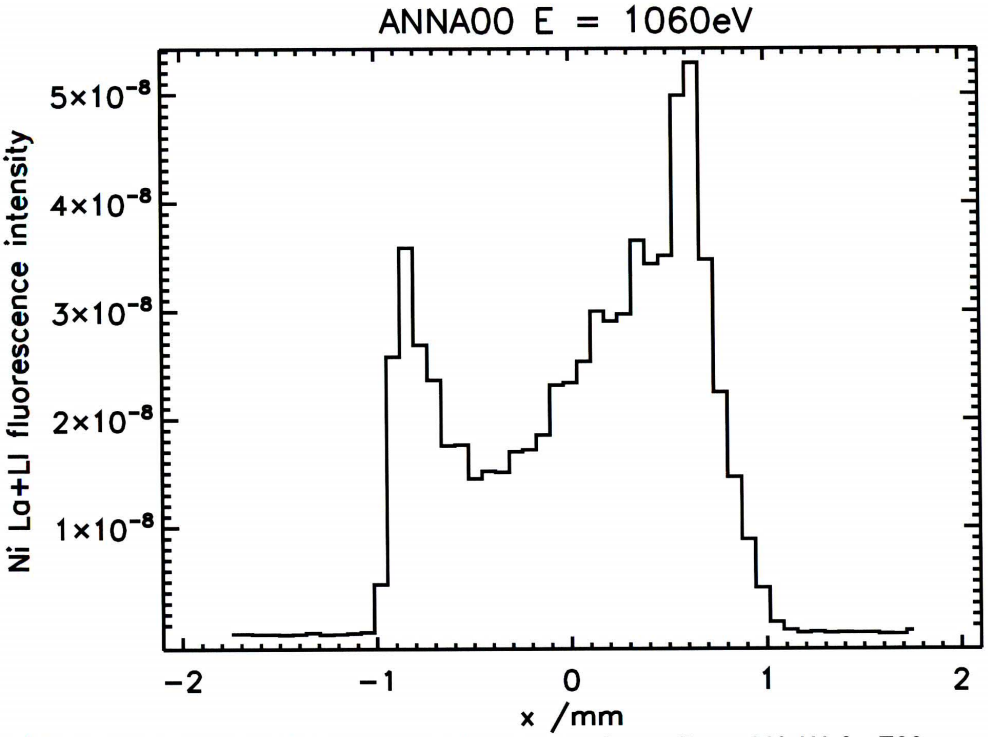


Abb.5: Darstellung der Ni-Massenverteilung im Tropfenprofil φ = 90° Wafer E00

An der in Abbildung 6 markierten Position wurde dann 600 s lang ein Spektrum (Abb.7) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der im Juli 2008 PTB-intern auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV" wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das gemesseneTropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an der Messposition zu 60 pg ± 12 pg bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem Lateralscan eine Gesamtdeposition von 980 pg ± 200 pg ergibt.

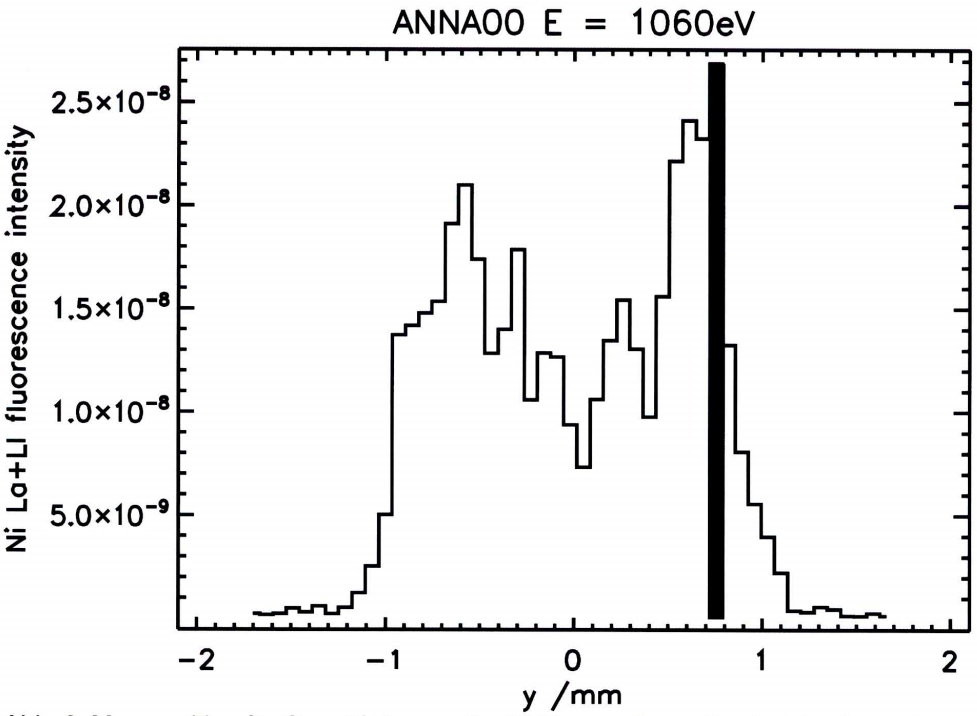


Abb. 6: Messposition für Quantifizierung der Ni-Massendeposition im Tropfenprofil φ = 0° Wafer E00

Referenzen

B. Beckhoff, R. Fliegauf, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation", Anal. Chem., (2007) **79**, 7873-7882

B. Beckhoff, „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation", J. Anal. At. Spectrom. (2008) **23**, 845 - 853

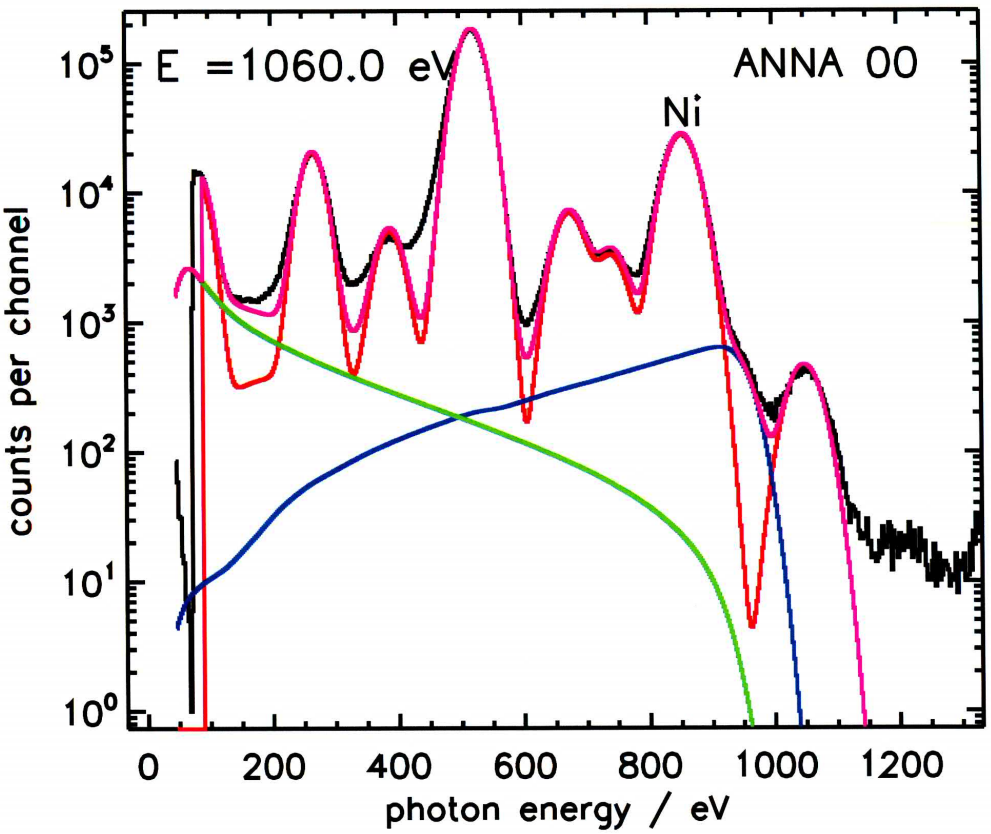


Abb. 7: 600s Spektrum aufgenommen an der in Abbildung 6 markierten Position, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen und Teile der Sicherheitstechnik. Die PTB gehört zum Dienstbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Sie erfüllt die Anfoderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und – insbesondere im Rahmen des gesetzlichen und industriellen Messwesens – weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Kalibrierscheine der PTB dokumentieren die Rückführung des Kalibriergegenstandes auf nationale Normale.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maße arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Das Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

The Physikalisch-Technische Bundesanstalt *(PTB) in Braunschweig and Berlin is the National Metrology Institute and the highest technical authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology and certain sectors of safety engineering. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Technology. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in the EN ISO/IEC 17025.*

It is fundamental task of the PTB to realize and maintain the legal units in compliance with the International System of Units (SI) and to disseminate them, above all within the framework of legal and industrial metrology. The PTB thus is on top of the metrological hierarchy in Germany. Calibration certificates issued by it document that the object calibrated is traceable to national standards.

To ensure worldwide coherence of measures, the PTB cooperates with other national metrology institutes within EURAMET on the regional European level and on the international level within the framework of the Metre Convention. The aim is achieved by an intensive exchange of results of research work carried out and by comprehensive international comparison measurements.

A.4. E02

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Braunschweig und Berlin

PTB

Bericht

Report

Bericht zu den in KW 04 / 2009 am PGM erfolgten TRFA-Messungen an einem mit nominell 1ng Ni versetzten eingetrockneten Tropfen auf einem 200mm Ø Si-Wafer

Bezug: ANNA NA

Zusammenfassung. Ein 200mm Ø Si-Wafer mit einem mit nominell 1ng Nickel versetzten Tropfen in der Wafermitte wurde zwischen dem 20.01.2009 und dem 21.01.2009 im Rahmen des europäischen ANNA Projektes in (T)RFA-Geometrie am PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II bezüglich der Ni-Massendeposition untersucht. Auf dem Wafer wurden in (T)RFA-Geometrie um die Tropfenposition sowohl Lateralscans als auch jeweils ein Spektrum bei 1060 eV Anregungsenergie am Plangittermonochromatorstrahlrohr aufgenommen.

Festlegung der Ortskoordinaten auf den Si-Wafern. Alle Messungen wurden in der UHV-tauglichen TRFA-Strahlkammer durchgeführt. Dabei wurde der Wafer mittels Elektrochuck planparallel gehaltert. Die Variation des Winkels der einfallenden Strahlung wird durch die Rotation des Chucks um eine in der Oberfläche des Wafers liegende vertikale Achse (RY) durchgeführt. Die Positionierung auf der Waferoberfläche wurde mittels Drehung des Wafers um seine Oberflächennormale (φ) und Änderung der vertikalen Position (radial r) vorgenommen.

Spezifische Messparameter. Als Messparameter für die Messungen wurde der nachfolgend angegebene Anregungsmodus gewählt:

1) Anregungsenergie **1060 eV,** Einfallswinkel auf den SiC-Wafer = **1.3°**,
   relative Unsicherheit der TRFA-Analysenergebnisse = 20 %

Der Wafer mit der Bezeichnung ANNA_E02 wurde zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe ein Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt.

Im Auftrag:
By order:

393 00A k

Dr. Michael Kolbe

Berlin, 06.03.2009

Siegel
Seal

Phys.-Techn. Bundesanstalt
Abbestraße 2-12
10587 Berlin

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.
Reports without signature and seal are not valid. This report may not be reproduced other than in full.
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

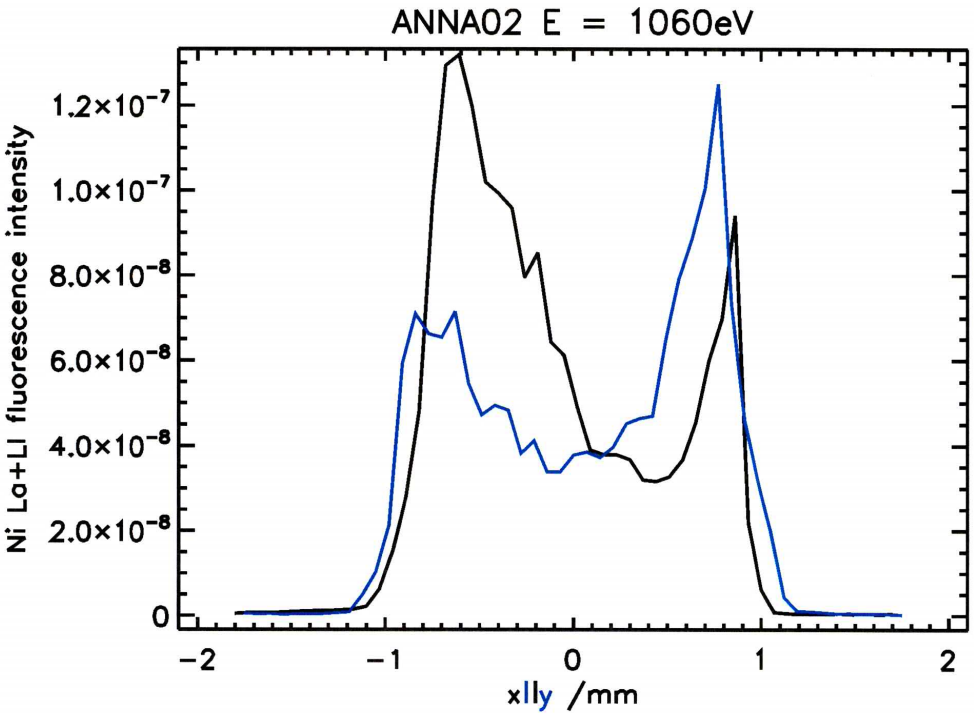


Abb.1: Darstellung der Ni-Massenverteilung anhand der Fluoreszenzintensität im Tropfenprofil schwarz (x): φ = 0° blau(y): φ = 90°

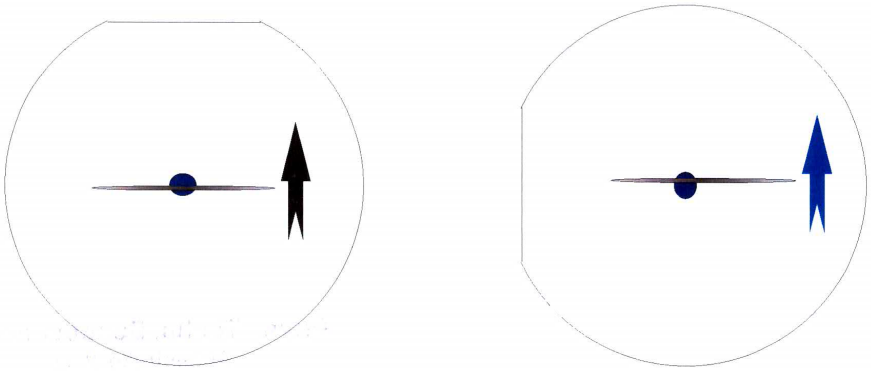


Abb. 2: Veranschaulichung der zueinander senkrechten Lateralscans
links: φ = 0° (x) rechts: φ = 90° (y)

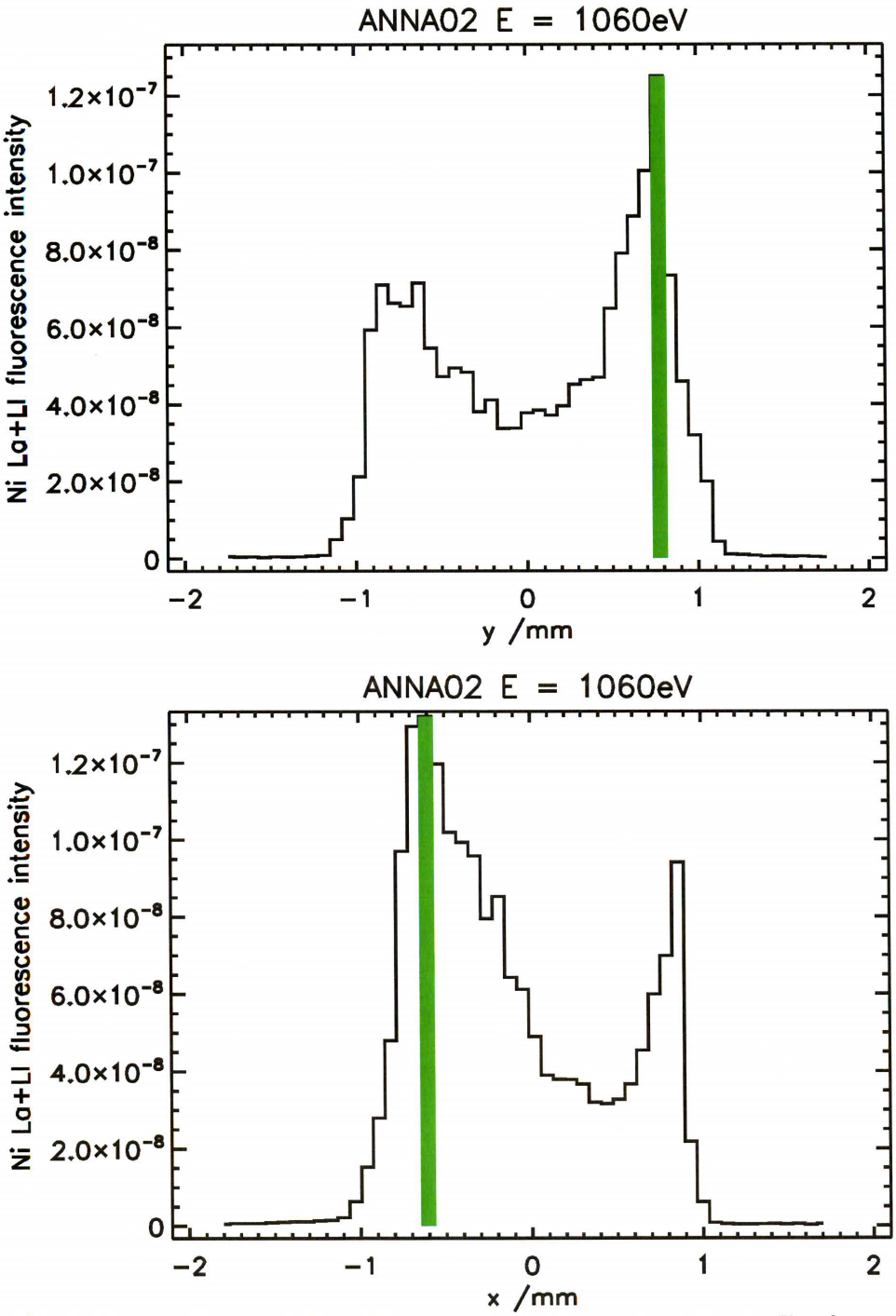


Abb. 3: Messpositionen für Quantifizierung der Ni-Massendeposition im Tropfen

An den in Abbildung 3 markierten Positionen wurde dann 600s (lifetime) lang Spektren (Abb.5) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der zuletzt im Juli 2008 auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV“ wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das jeweils senkrecht zur längeren Achse des Strahlprofils auf der Waferoberfläche gemessene Tropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an den Messposition zu 69 pg ± 14 pg und 75 pg ± 15 pg bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem jeweiligen Lateralscan eine Gesamtdeposition von 970 pg ± 200 pg ergibt.

Diese Massendeposition wurde ermittelt unter der Annahme, dass das Wellenfeld an der Waferoberfläche durch den Tropfen nicht gestört wurde und innerhalb des Tropfens keine Absorptionssättigung erfolgt. Um Absorptionssättigung ausschließen zu können wurde an zwei Positionen des Tropfenprofils (Messposition Langzeitspektrum (Max position) und Position in der Mitte des Profils (Valley position)) die Ni-Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel aufgenommen. Abb. 4 zeigt diese Winkelabhängigkeit unter Berücksichtigung des sich ändernden Raumwinkels.

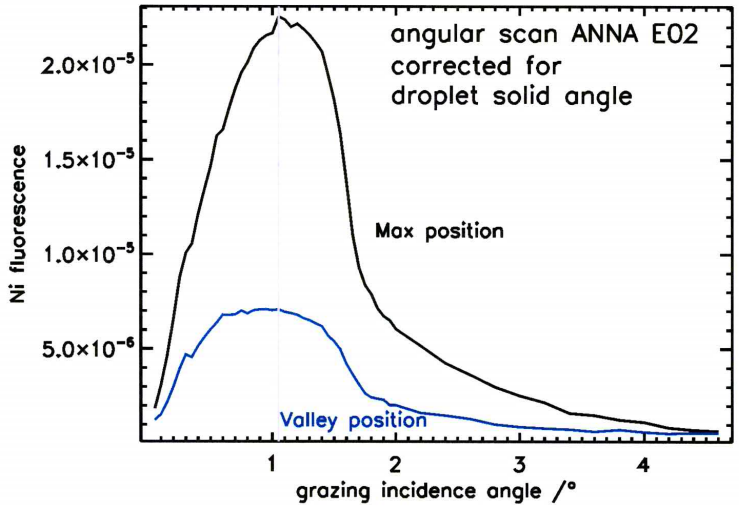


Abb. 4 Raumwinkelkorrigierter Einfallswinkelscan für zwei Positionen des Tropfenprofiles

Referenzen

B. Beckhoff, R. Fliegauf, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation”, Anal. Chem., (2007) **79**, 7873-7882

B. Beckhoff, „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation”, J. Anal. At. Spectrom. (2008) **23**, 845 - 853

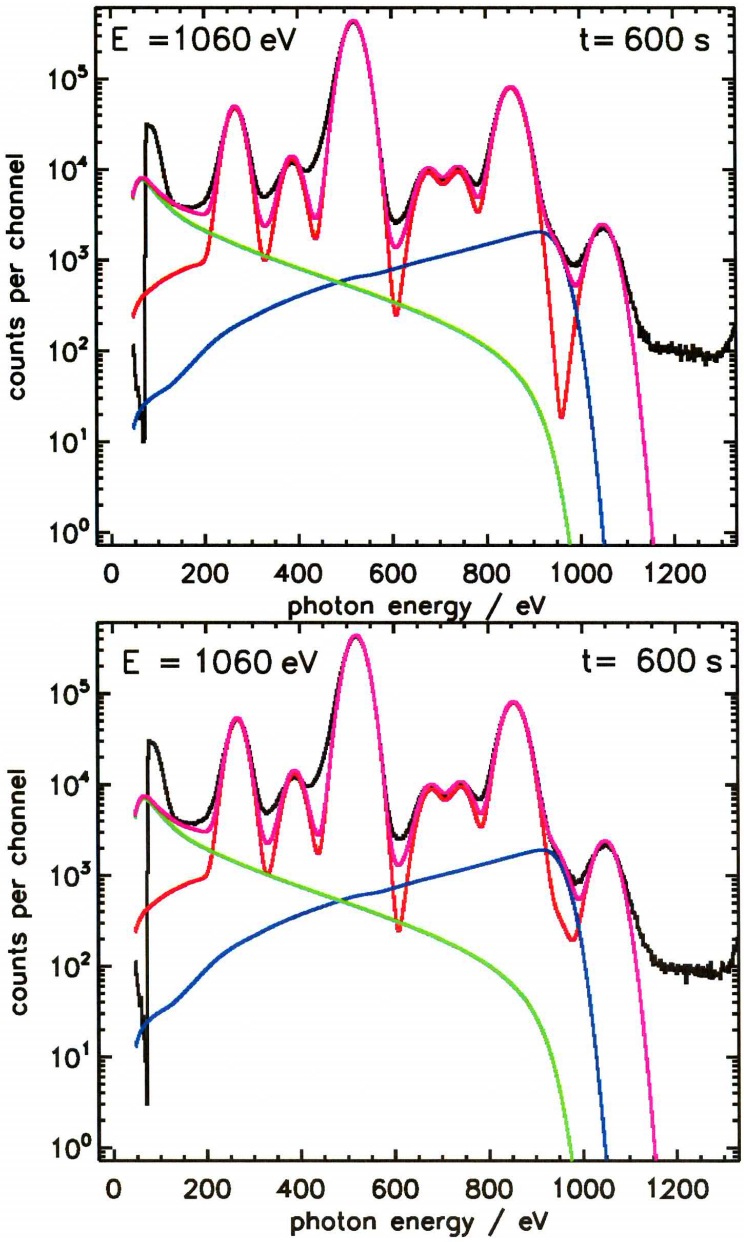


Abb. 5: 600s Spektren aufgenommen an den in Abbildung 3 markierten Positionen, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, blau: Untergrund durch resonante Ramanstreuung am Siliziumsubstrat, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen und Teile der Sicherheitstechnik. Die PTB gehört zum Dienstbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Sie erfüllt die Anforderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und – insbesondere im Rahmen des gesetzlichen und industriellen Messwesens – weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Kalibrierscheine der PTB dokumentieren die Rückführung des Kalibriergegenstandes auf nationale Normale.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maße arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Das Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

The Physikalisch-Technische Bundesanstalt *(PTB) in Braunschweig and Berlin is the National Metrology Institute and the highest technical authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology and certain sectors of safety engineering. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Technology. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in the EN ISO/IEC 17025.*

It is fundamental task of the PTB to realize and maintain the legal units in compliance with the International System of Units (SI) and to disseminate them, above all within the framework of legal and industrial metrology. The PTB thus is on top of the metrological hierarchy in Germany. Calibration certificates issued by it document that the object calibrated is traceable to national standards.

To ensure worldwide coherence of measures, the PTB cooperates with other national metrology institutes within EURAMET on the regional European level and on the international level within the framework of the Metre Convention. The aim is achieved by an intensive exchange of results of research work carried out and by comprehensive international comparison measurements.

A.5. E04

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Braunschweig und Berlin

PTB

Bericht

Report

Bericht zu den in KW 22 / 2008 am PGM erfolgten TRFA-Messungen an einem mit nominell 1ng Ni versetzten eingetrockneten Tropfen auf einem 200mm Ø Si-Wafer

Bezug: ANNA NA

Zusammenfassung. Ein 200mm Ø Si-Wafer mit einem mit nominell 1ng Nickel versetzten Tropfen in der Wafermitte wurde zwischen dem 29.05.2008 und dem 30.05.2008 im Rahmen des europäischen ANNA Projektes in (T)RFA-Geometrie am PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II bezüglich der Ni-Massendeposition untersucht. Auf dem Wafer wurden in (T)RFA-Geometrie um die Tropfenposition sowohl Lateralscans als auch jeweils ein Spektrum bei 1060 eV Anregungsenergie am Plangittermonochromatorstrahlrohr aufgenommen.

Festlegung der Ortskoordinaten auf den Si-Wafern. Alle Messungen wurden in der UHV-tauglichen TRFA-Strahlkammer durchgeführt. Dabei wurde der Wafer mittels Elektrochuck planparallel gehaltert. Die Variation des Winkels der einfallenden Strahlung wird durch die Rotation des Chucks um eine in der Oberfläche des Wafers liegende vertikale Achse (RY) durchgeführt. Die Positionierung auf der Waferoberfläche wurde mittels Drehung des Wafers um seine Oberflächennormale (φ) und Änderung der vertikalen Position (radial r) vorgenommen.

Spezifische Messparameter. Als Messparameter für die Messungen wurde der nachfolgend angegebene Anregungsmodus gewählt:

1) Anregungsenergie **1060 eV,** Einfallswinkel auf den SiC-Wafer = **1.3°**,
   relative Unsicherheit der TRFA-Analysenergebnisse = 20 %

Der Wafer mit der Bezeichnung ANNA_080527_UC1_RP012_E04 wurde zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf ca. 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe ein Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt.

Im Auftrag:
By order:

393 00A k

Dr. Michael Kolbe

Berlin, 06.01.2009

Siegel
Seal

Phys.-Techn. Bundesanstalt
Abbestraße 2-12
10587 Berlin

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.
Reports without signature and seal are not valid. This report may not be reproduced other than in full.
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

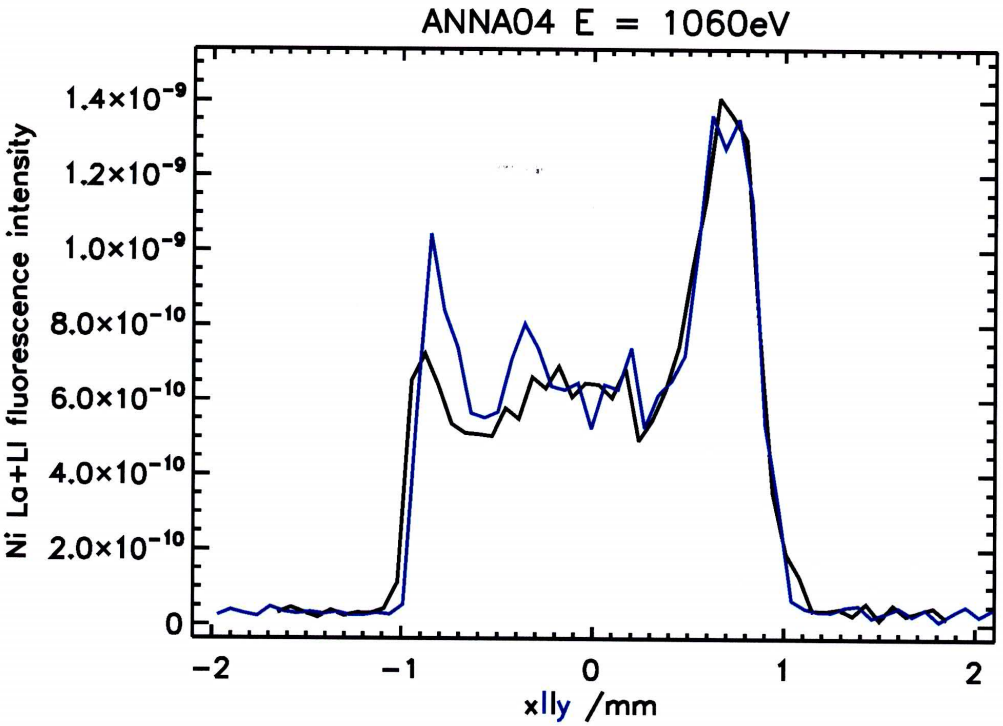


Abb.1: Darstellung der Ni-Massenverteilung im Tropfenprofil
schwarz (x): φ = 0° blau(y): φ = 90°

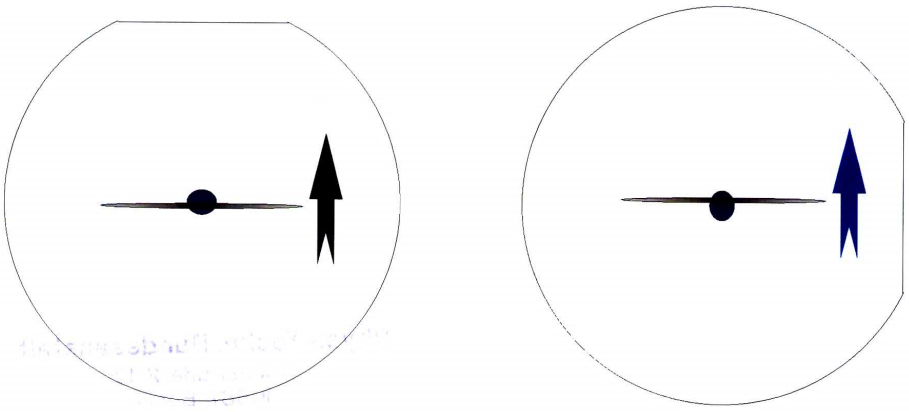


Abb. 2: Veranschaulichung der zueinander senkrechten Lateralscans

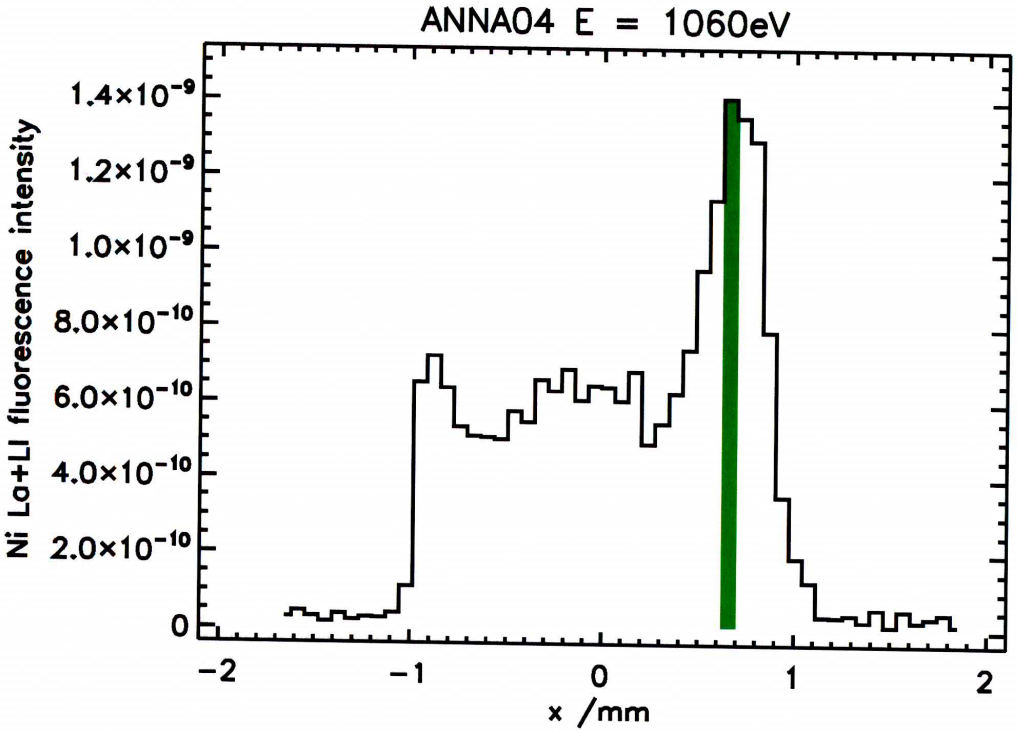


Abb. 3: Messposition für Quantifizierung der Ni-Massendeposition

An der in Abbildung 3 markierten Position wurde dann 2000s lang ein Spektrum (Abb.4) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der im Juli 2008 PTB-intern auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV" wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das gemesseneTropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an der Messposition zu 85 pg ± 17 pg bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem Lateralscan eine Gesamtdeposition von 1290 pg ± 260 pg ergibt.

Referenzen

B. Beckhoff, R. Fliegauf, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation", Anal. Chem., (2007) **79**, 7873-7882

B. Beckhoff, „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation", J. Anal. At. Spectrom. (2008) **23**, 845 - 853

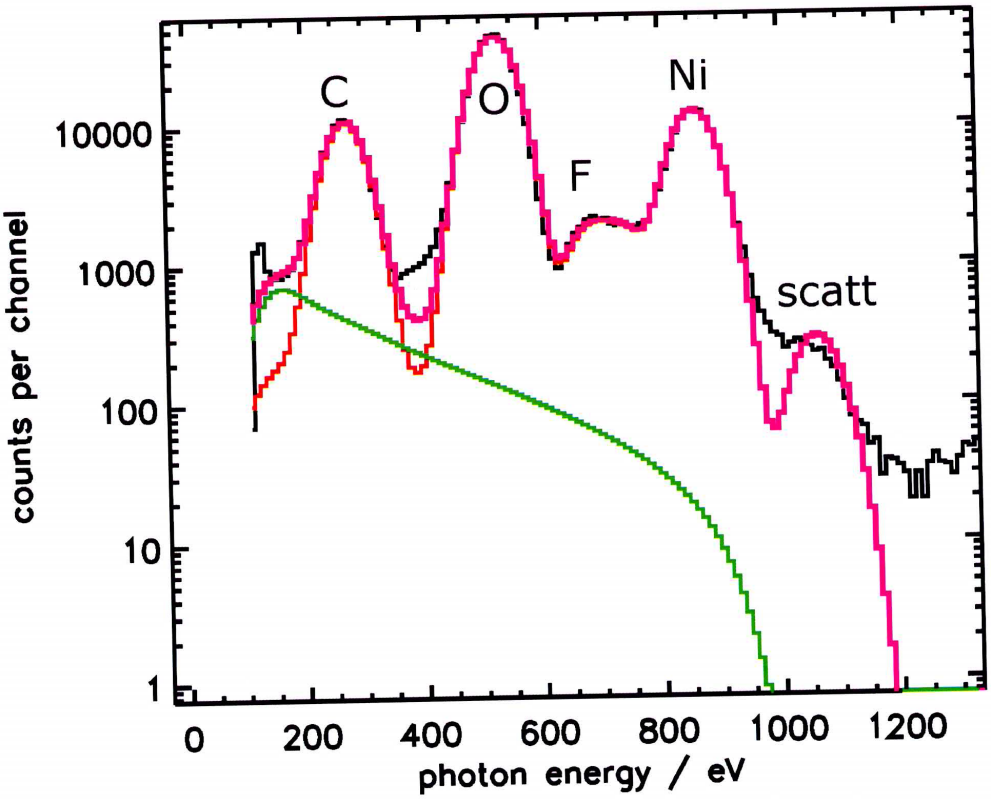


Abb. 4: 2000s Spektrum aufgenommen an der in Abbildung 3 markierten Position, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen und Teile der Sicherheitstechnik. Die PTB gehört zum Dienstbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Sie erfüllt die Anforderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und – insbesondere im Rahmen des gesetzlichen und industriellen Messwesens – weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Kalibrierscheine der PTB dokumentieren die Rückführung des Kalibriergegenstandes auf nationale Normale.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maße arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Das Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

The Physikalisch-Technische Bundesanstalt *(PTB) in Braunschweig and Berlin is the National Metrology Institute and the highest technical authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology and certain sectors of safety engineering. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Technology. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in the EN ISO/IEC 17025.*

It is fundamental task of the PTB to realize and maintain the legal units in compliance with the International System of Units (SI) and to disseminate them, above all within the framework of legal and industrial metrology. The PTB thus is on top of the metrological hierarchy in Germany. Calibration certificates issued by it document that the object calibrated is traceable to national standards.

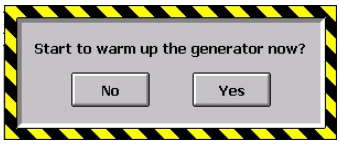
To ensure worldwide coherence of measures, the PTB cooperates with other national metrology institutes within EURAMET on the regional European level and on the international level within the framework of the Metre Convention. The aim is achieved by an intensive exchange of results of research work carried out and by comprehensive international comparison measurements.

B. Bedienungsanleitung TXRF 8300W

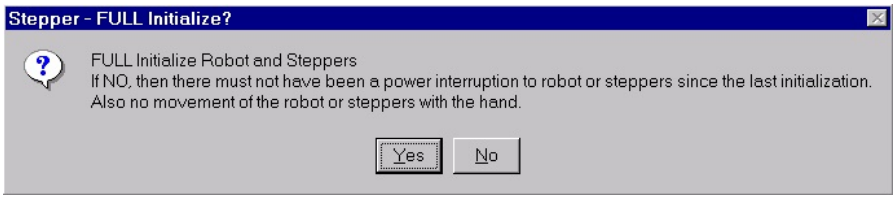
Introduction

Startup

- Open the pressurized air valve and the two valves of the water cooling circuit:
- Turn the switch on the front of the spectrometer to "On":
- Make sure that there is sufficient liquid nitrogen in the dewar to cool the detector.
- Make sure that the ISIS Link has power and is switched on.
- Make sure the key on the generator is turned to the "On" position.
- Power up the PC.
- When prompted to enter a Password hit enter.
- Wait for the connection with ISIS Link to be established.
- Start the Atomika software.
- Log in with the username "Atomika" and the Password "a".
- When asked if you want to warm up the generator press "Yes":



- When asked if you want to initialize the steppers press "Yes":



Shut Down

- If the generator is on: click on the red HV button:
- Once the generator is off you can shut down the Atomika software and the PC:

- Push the power button on the PC as soon as the window on the screen displays that it is safe to restart the PC.
- Turn the switch on the Spectrometer to the "Standby" position.
- Close the three valves and make sure that the valve on the He bottle is shut as well if you have used it.

Wafer Loading

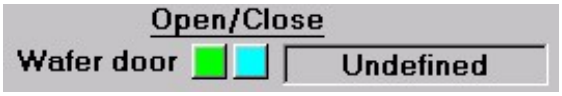
Overview

- There are three wafer stations available to automatically load wafers from:
  1. Fixed Station (1)
  2. Front Station (2)
  3. Internal Station (3)
- The internal station can only take one 6 inch wafer and is intended for the calibration wafer.
- The Fixed station is the main station from which wafers should be loaded. It can accommodate 6 inch and 8 inch wafer cassettes containing 30 wafers each.
- The Front Station is mainly intended for loading 12 inch (300mm) wafers from. If necessary it can also accept a 6inch cassette.
- The presence of a cassette as well as the size of the wafers it contains is detected by the spectrometer using switches.

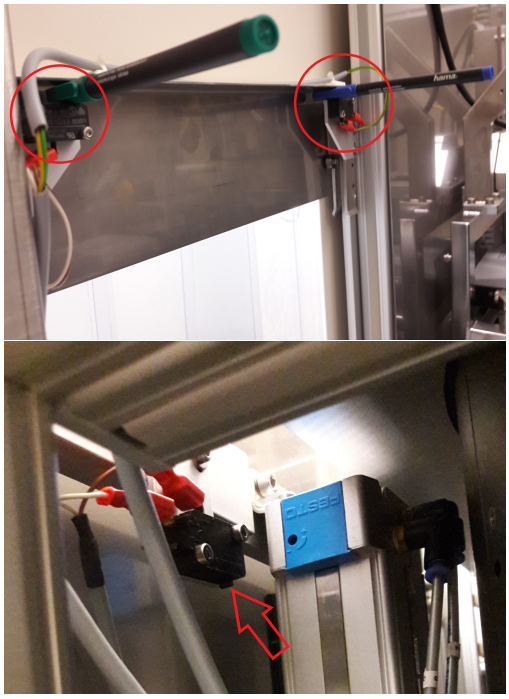
300mm wafer

Because the spectrometer was originally not set up to load 300mm wafers correctly some tricks are necessary to make this possible. The robot has been reprogrammed to load from the front station when the Atomika software is told to load a 300mm wafer from the fixed station. This means that the wafer door that leads to the front station does not open and close automatically as it should, which could lead to a collision between the robot arm and the door. To avoid this follow these steps closely:

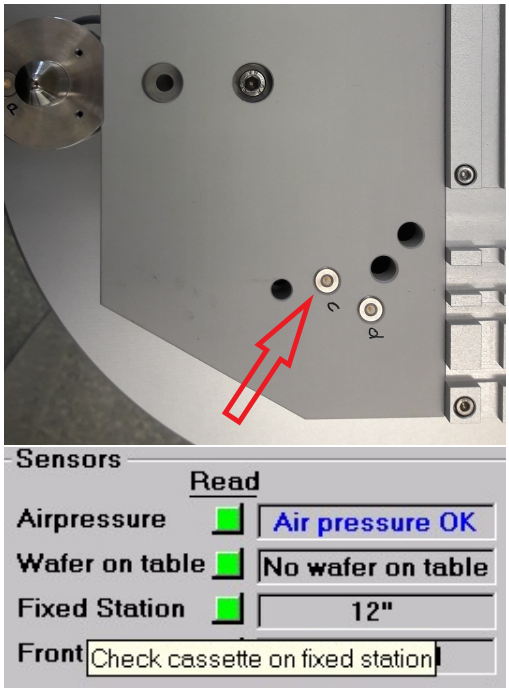
- Click on the Wafer Service button in the Sequencer.
- Open the wafer door by clicking on the green button:

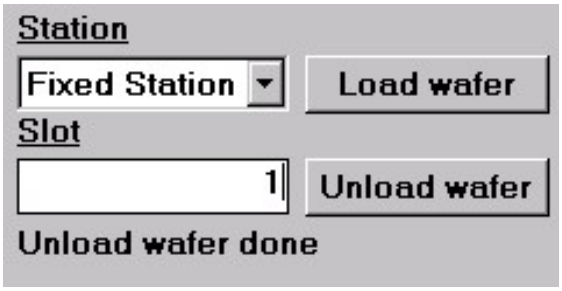


- In the next step you will disable a built in safety feature of the spectrometer to keep the door open during measurements. If you are a student do not do this without discussing it with your supervisor first!
- Make sure the three switches on the wafer door are pressed somehow (use tape and pencils for example):



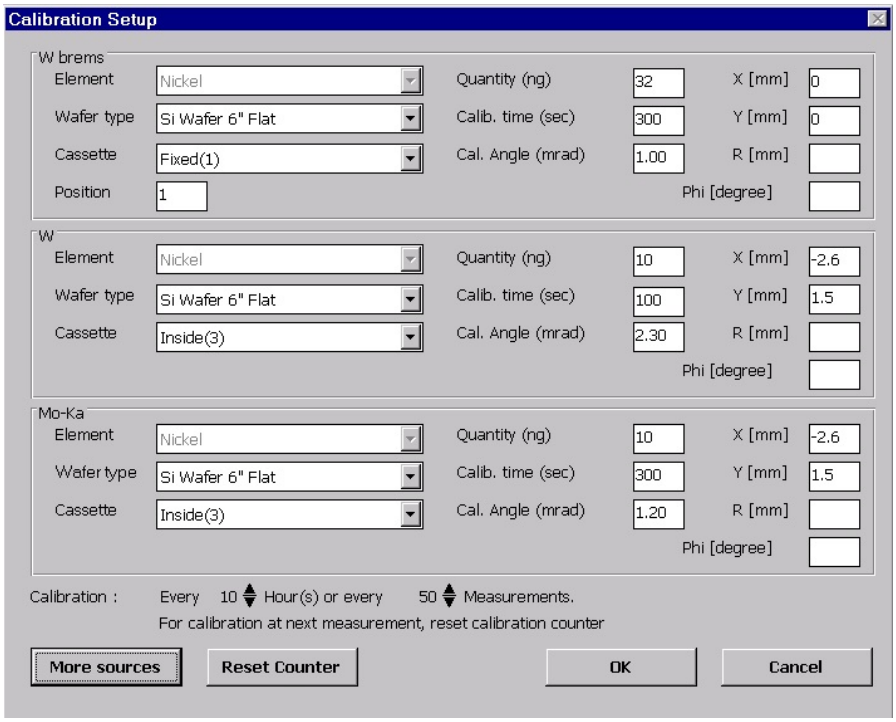
- Place the 300mm wafer cassette on the front station and remove all other cassettes from the spectrometer.
- Place an object on the front station to press down the switch labeled "c". If you now read the status of the fixed station in the Wafer Service window by clicking on the corresponding green button it should show "12 inch":
- The spectrometer is now ready to load and unload 300mm wafers. To do so however you have to tell the software to load the wafers from the fixed station and not from the front station! The settings in the example below will load a wafer from the front station:





Calibration Setup

- Open the Control tab in the Sequencer and choose the Calibration Setup option.
- In the Calibration Setup window you can configure the calibration wafer used for every x ray source as well as how often a calibration measurement will be done when performing automatic measurements:
- Element: defines the element that is used for calibration
- Wafer type: lets you choose what type of wafer will be used for calibration
- Cassette and Position: lets you define were the calibration wafer is stored. If it is a 6 inch wafer it is a good idea to keep it in the internal storage position. In that case you only have to select cassette (3) and no position, since there is only one available anyway.

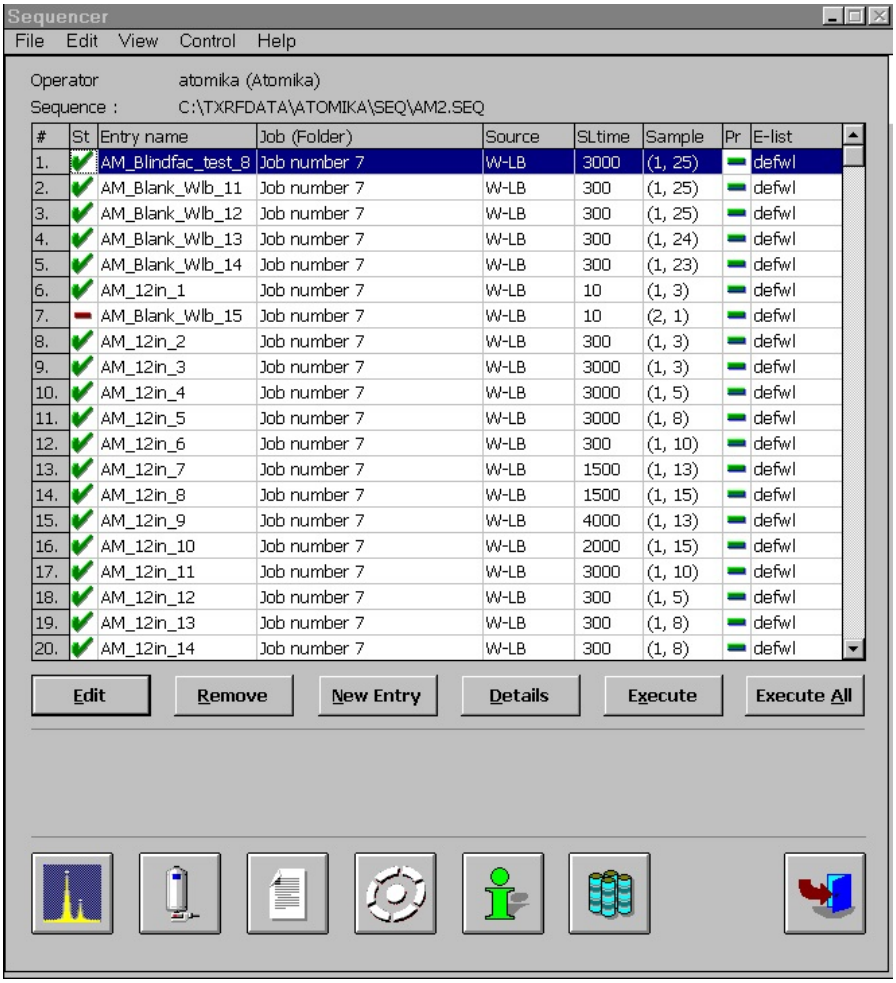


- Quantity: the mass of the calibration element that is supposed to be on the wafer.
- Calib. time: the lifetime of the measurement. Must be chosen depending on the count rate you get from the calibration wafer. The lower the count rate the longer the lifetime has to be.
- Cal. Angle: the angle under which the measurement is performed. Depends on the excitation source.
- X, Y, R, Phi: the coordinates at which the calibration measurement should be performed. You can use either X and Y or R and Phi depending on which you have available.
- Calibration: Every...: Lets you set how often a calibration measurement is performed. The Reset Counter button lets you force a calibration measurement before the next automatic measurement.
- The More Sources button produces a similar window, but with three different x ray sources.

Measurments

Automatic measurements

- Whenever you start the Atomika software the sequencer window should automatically open:



- In the middle of the Window there is a list of entries. If an entry has a green check mark next to it the measurements in that entry have already been completed, if it has a green plus sign next to it they have not yet been completed. A red X indicates that a measurement could not be completed as planned, because some kind of error occurred or the measurement was canceled by the user. A red - indicates that the entry will be skipped. The status of an entry can be changed by right clicking on the symbol.

- Every entry in the sequencer has to be assigned to a job. This job defines where

the spectra and quantification results will be stored : `C:\Txrfdata\AC1\J#` where # stands for the number of the job. Every job can only 1000 spectra.

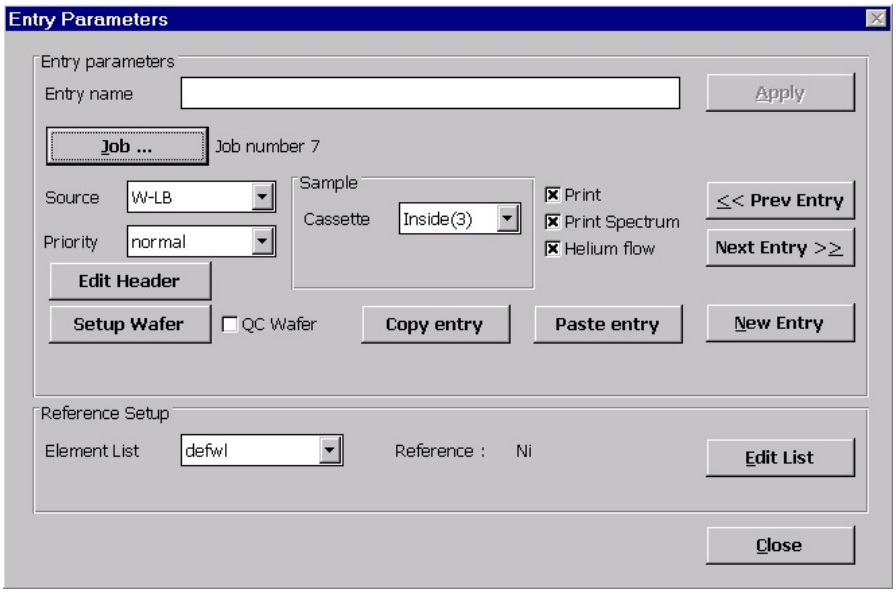
- It may be beneficial to assign a separate job to every operator or large project, especially if multiple people are using the spectrometer at the same time.

Create a new job

- Click on the Control panel in the Sequencer and choose the Job Administration option.
- The Job Selection window will open containing a list of already existing jobs.
- Click on the Jobs panel and choose the Create a new job option.
- Click on yes when asked if you want to create the job in this Analytical Configuration.
- Enter the job details in the window that opens and click Ok when you are finished.

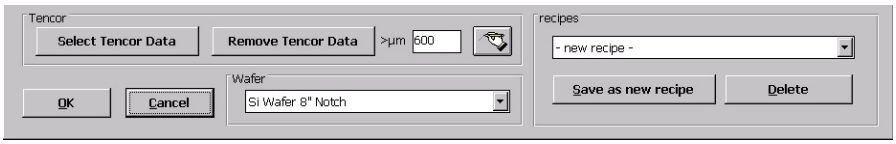
Create a new entry

- Click on the New Entry button in the sequencer and the following window will open:

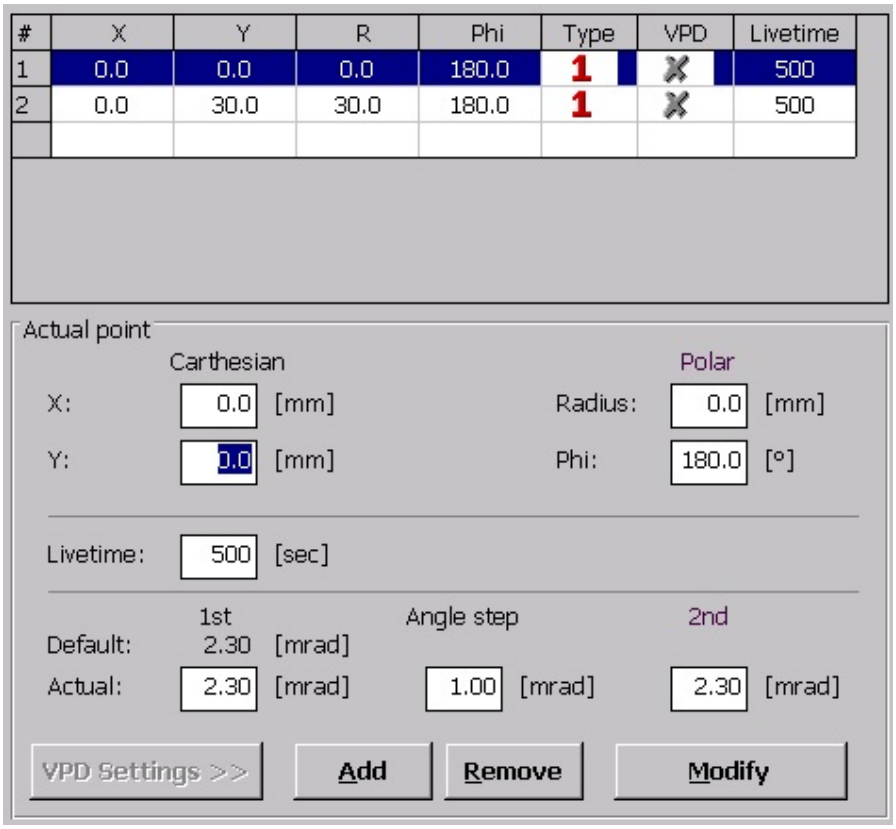


- Entry name: give the entry a clearly recognizable name. It may be a good idea to keep a record of every entry you made with a short description of what was measured.

- Job: lets you select the job the entry and the results of the measurements will be saved under.
- Source: select the appropriate source that you want to use
- Priority: defines the order in which multiple entries in the sequencer will be measured in if there are multiple uncompleted ones and you hit Execute all. Usually you can leave this at normal.
- Sample: Lets you define were the wafer should be loaded from. Every entry can contain multiple measurements but only on one wafer. If you want to measure multiple wafers you have to set up multiple entries.
- Print and Print Spectrum: with these options it is possible to automatically print the spectra and quantification results after each measurement. If no printer is connected to the spectrometer these must not be selected!
- Helium flow: If this is selected the He valve in the spectrometer is opened during the measurement to suppress the Ar peak in the spectrum. The spectrometer does not check if any He is actually flowing out of the valve so it is up to the operator to ensure that a He source is connected to the spectrometer if this option is picked.
- Edit Header: this button is not functional and must not be pressed as doing so causes the software to crash.
- Element List: lets you choose different lists of elements that will be used in the quantification process. There are default lists for the different x ray sources that are usually sufficient.
- Edit List: allows the user to edit these lists. This will affect the quantification results.
- Setup Wafer: this button opens a new window that defines which points on the wafer are measured.
- Choose the wafer type with the Wafer option in the bottom left of the window:



- Click Yes if you are asked if you want to adept the measuring points to the new default angle.
- Actual Point: These options allow you to define a point on the wafer to be measured. First enter the coordinates using either the Carthesian or the Polar options:



- Enter the desired Livetime.
- Enter the desired angle under Actual.
- Press Add to create a new point. You can also selest already existing points from the list above by clicking on them. Once selected you can change the parameters and then click modify to save the changes or use delete to delete that entry.
- If you have an entry on the list selected you can click on the number under the Type column to change between three different modes: you can measure at only one angle, you can measure two angles or you can perform an automatic angle scan of that point. Depending on the Type you have selected the Angle options in the panel below will change.
- it is also possible to perform an automatic VPD search by clicking on the X in the VPD column of the list. You then have to enter the relevant parameters in the VPD settings panel that should open.
- If you want to use the same settings and points on multiple wafers it is possible to create a recipe using the Save as new recipe button.
- Once you have completed the wafer set up press Ok to close the window.

- Press Apply to save the changes made in the Entry Parameters window and close it. It is important to always click the Apply button before closing the window as otherwise all changes will be lost.
- Select the new entry in the Sequencer by clicking on it. It should be highlighted in blue.
- Click on the Execute button to start the measurement.
- Click Yes if you are asked to safe the sequencer file.

Edit Entries

- By selecting an entry and clicking on the Edit button you can open the Entry Parameters window of an entry.
- If the measurement has already been completed none of the parameters can be changed.
- If the Entry has not yet been completed the parameters can be changed and saved by pressing the Apply button.
- Using the Copy entry button all the parameters as well as the wafer setup can be copied. Open a new entry by pressing the corresponding button and hit Paste entry. Note that the new entry has the same name as the old one, which will have to be changed in order to avoid overwriting the old entry when hitting the apply button.

Measure multiple wafers

- Create an entry for every wafer that you want to measure.
- Scroll through the list of entries and check every entry that has a plus sign cross next to it to make sure that only those entries that you want to be measured will be measured. If you don't want an entry to be measured right click on the green plus until it turns into a red minus. Entries with a red minus next to them will be skipped.
- Once the list is ready hit the execute all button.

Create a new sequencer file

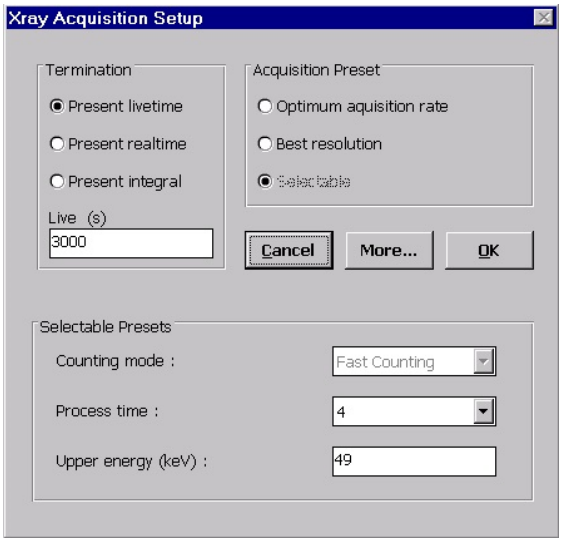
- The sequencer file currently in use is displayed above the list of entries.
- Every sequencer file can only contain a maximum of 120 entries. If you want to create more entries then that the software will display an error message.
- To create a new sequencer file click on the File tab and choose the New option.

- Click on No if asked if you want to create a new recipe sequence.
- Once you have a blank sequence click on File: Save As to save the sequencer file.You will have to give it a name and can choose where the file will be stored.
- To return to an old sequencer file click on the File panel and choose Open. Pick the file you want to open from the list and hit Ok.

Choose the Process Time of a measurement

- Perform the following steps to set the Process Time before you start a measurement.
- Open the Analyzer window by pressing this button in the Sequencer:

- Click on Acquisition and choose the Set-up option to open the Xray Acquisition Setup window:



- If you do not see a Selectable Presets panel at the bottom of the window click on the More... button.
- In the Process time selection you can pick a number between 1 and 6. 1 is the shortest Process time with the worst resolution and 6 is the longest Process time with the best resolution.

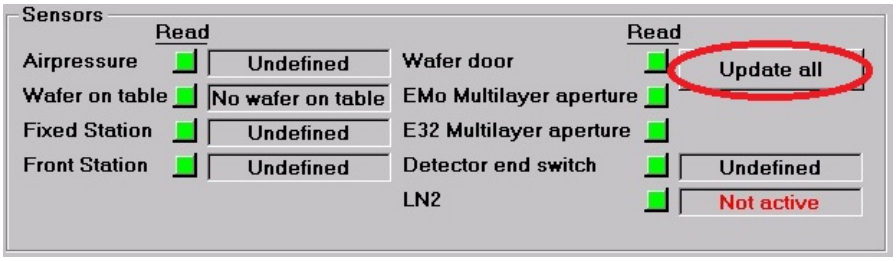
- Which Process time is the best depends on the sample that is being measured, 4 is generally a good compromise however.
- Once you have picked the appropriate Process time click Ok.
- Since the used Process time is not saved anywhere it is beneficial to keep a record of the Process time used for each measurement.

Manual Measurements

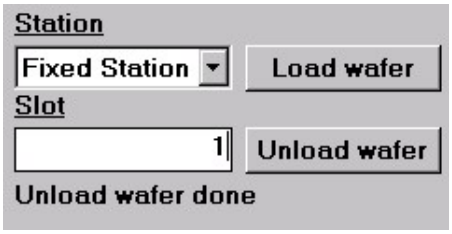
Manual Wafer handling

- Open the Wafer service window by pressing the corresponding button in the Sequencer:

- Before you begin hit the Update all button to make sure that all the Information displayed is up to date:



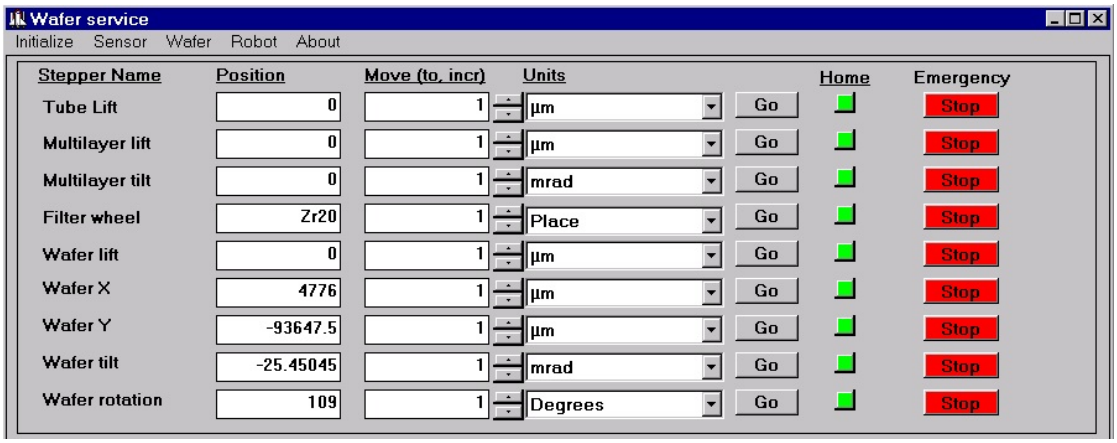
- Choose the Station and Slot you want to load a wafer from and hit the Load wafer button:



- Wait for the status message under the Slot menu to display that the wafer loading is complete. The table with the wafer on it should be directly under the Detector by this point.

- To bring a specific point of the wafer under the detector click on the Wafer panel at the top and select Move to Wafer point. In the window that opens you can specify the X and Y coordinates you want to bring under the detector. The Orientation value specifies the rotation of the wafer relative to the x ray tube, it should always be 37 degrees.

- The upper part of the Wafer service window can be used to control every stepper motor individually:



  Each motor can be controlled in two different modes: absolute and relative:

  - Absolute: The default form of control. By picking a unit corresponding to the chosen stepper motor or the step option and entering a number in the Move column the stepper can be moved to this position by pressing the Go button.
  - Relative: By picking a unit that has Incremental next to it and entering a number in the Move column it is possible to move the stepper relative to its current position. This is useful when doing things like angle or height scans.

- The Home button will send the corresponding stepper motor to its predefined home position.

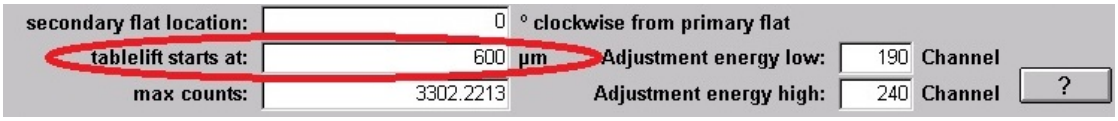
- The Emergency stop button will stop the Stepper motor.

- To unload a wafer simply hit the Unload wafer button after choosing the Station and Slot the wafer should be placed in.

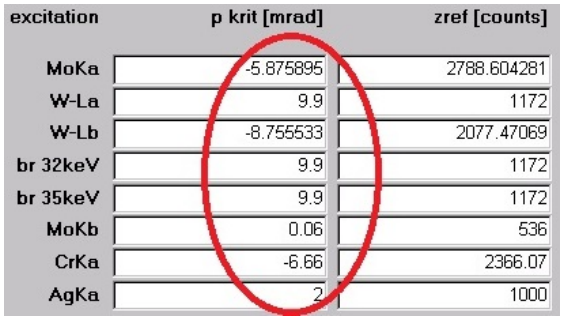
Manual Height and Angle Scan

- Load a wafer as described in "Manual Wafer Handling".

- Look up the appropriate starting height for the used wafer type in the TXRF Database:

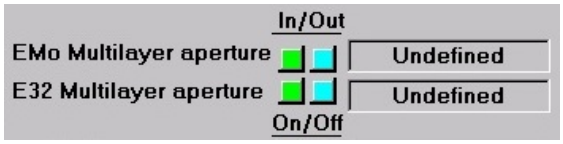


- Choose the Unit μm for the Wafer lift stepper and enter the height from the database in the Move field of the stepper. Hit Go.
- Enter the value of $pkrit + 0.7mrad$ from the TXRF Database into the Move field for Wafer tilt and hit Go:



excitation	p krit [mrad]	zref [counts]
MoKa	-5.875895	2788.604281
W-La	9.9	1172
W-Lb	-8.755533	2077.47069
br 32keV	9.9	1172
br 35keV	9.9	1172
MoKb	0.06	536
CrKa	-6.66	2366.07
AgKa	2	1000

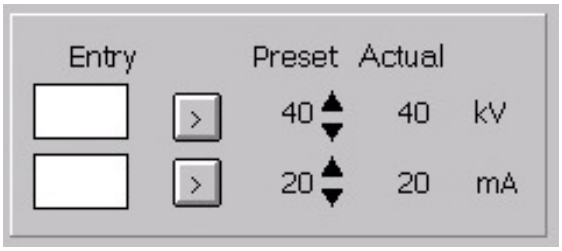
- Open the inihand.exe file and look up the x ray source you will be using.
- Move the x ray tube and multilayer to the positions you have looked up by entering the values into the Move field of the steppers and pressing Go.
- Put the EMo and E32 apertures into the configuration that is displayed in the inihand file by pressing the In or Out buttons as needed:



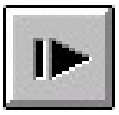
- Change the Units of the Filter wheel to Place - Incremental and hit Go until you reach the filter that is designated in the inihand file.
- Open the Analyzer window by clicking on this button in the Sequencer:

- Press the acquisition button at the top and open the Set-up window.
- Choose Preset livetime and enter 10s. Close the window by hitting Ok.

- Open the menu Edit and choose Window Integral in the Quant requirement panel.
- Enter 50 into the Entry field for kV in the Generator Window and hit the arrow button next to it:



- Once the number in the Actual column matches the Preset enter 55 into the mA field and press the arrow button.
- Once the Actual value reaches 55 mA press the Shutter button.
- Go back to the Analyzer window and start the measurement by pressing the arrow button:



- When the measurement is finished click on the ? button and select Silicon in the Element drop down list.
- Select SiKa1 and hit the Paint Window button then close the window with the close button.
- Press the % button and write down the height the wafer was at as well as the Gross value for SiKa displayed in the Energy Window Integrals page.
- Click Done to close the Energy Window Integrals page.
- Change the Units of the Wafer lift stepper motor to $\mu m - Incremental$ and enter 40 into the Move field.
- Hit Go on the Wafer lift stepper motor and repeat the measurement at the new height. Write down the Gross value and height again.
- repeat these steps until the Gross value of SiKa has dropped to about 80% of its maximum value.
- The optimal value for Wafer lift is where the SiKa Gross count rate reaches its maximum.

- Change the Units of Wafer lift back to μm and enter the optimal value, then hit Go.
- Change the Units of Wafer tilt to mrad and enter the $pkrit - 1.8mrad$ from the TXRF Database into the Move field. Hit Go.
- Change the Units of Wafer tilt to mrad-Incremental and change the value to 0.2mrad.
- Start the acquisition with the arrow button and press the % button once it is finished.
- write down the Gross count rate and the corresponding wafer tilt.
- Move the Wafer tilt to the next position by hitting the Go button.
- Repeat these steps until the dead time reaches about 50%.
- The critical angle is the Wafer tilt with the highest slope of the SiKa Gross count rate.

Manual Measurements

- It is possible to manually load a wafer and measure it under any angle or rotation that is desired. The spectra that are obtained from such measurements can be saved it is however not possible to quantify them using the Atomika software.
- Load a wafer as described in "Manual Wafer Handling".
- Look up the correct Tube lift, Multilayer lift and tilt as well as the filter and EMo and E32 aperture settings in inihand.exe and apply these settings.
- Bring the Generator to 50 kV and 55 mA and open the shutter.
- The above two steps are described in detail in "Manual Height and Angle Scan".
- Move the wafer table to the optimal height for measuring and the Wafer tilt to the desired angle in relation to the critical angle. If you do not know these values you can record a manual height and angle curve as described in "Manual Height and Angle Scan".
- Open the Analyzer window and click on the Acquisition tab. Choose the Set-up option and set the Livetime to the value you want.
- Start the measurement by pressing the arrow button.
- After the measurement is complete you can safe the spectrum by opening the file tab and choosing the Save a spectrum option.

- It is also possible to compare the recorded spectrum to an already saved spectrum. To do this open the file tab and choose the Open or delete a Spectrum option. Click on the Read for comparison Option and select a spectrum from the list above. Once you have selected a spectrum for comparison click on the close button.
- It is also possible to create a pdf version of the spectrum by clicking on the printer icon in the lower left corner of the Analyser window.

Height and Angle Curve

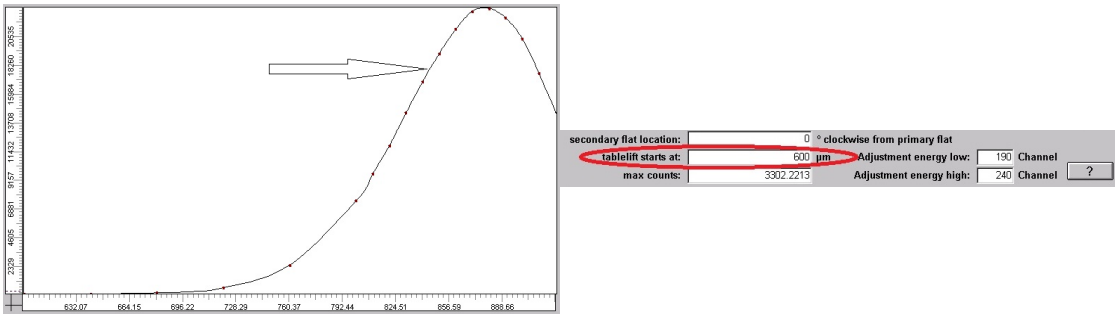
Overview

- This is used to determine the optimal height of the wafer as well as the critical angle (pkrit) and the count rate of the Si peak under those conditions (zref). These values are different for every wafer type and are stored in the TXRF Database. Because these values can change over time a Height and Angle Curve should be recorded regularly.
- If wafers of different types and sizes are used regularly Height and Angle scans for each type and size may have to be performed.
- It is a good idea to record the results of a Height and Angle Curve measurement in the spectrometer's logbook, as a sudden and big change in in the either zref or pkrit may be an indication of some kind of problem with the spectrometer.
- If attempting to load a new wafer type or if you are using a new x ray tube it is a good idea to check the TXRF Database to make sure that the values for pkrit roughly match those of an already known wafer type, since they are not likely to be completely different.

Recording a Height and Angle Curve

- Choose a wafer to use for the measurements and place it in an open slot in the spectrometer: ideally you want to use a blank wafer but this is not strictly necessary, since software only uses the Si K_α peak for the evaluation of the results.
- Click on the Control button in the Sequencer.
- Select the Height and Angle Curve option.
- Enter the parameters of the wafer you want to use.
- Click on Angle Curve.
- The software will now load the wafer and start short measurements: first it will increase the height of the wafer until the Si count rate starts to drop again because the He port is blocking part of the beam, then it will perform an angle scan at the previously determined optimal height to calculate the critical angle.
- Once the measurements are complete and the wafer is unloaded you have to finish the process by clicking on Done otherwise the new values for pkrit and zref are not saved.
- If you instead want to perform another scan you can click on Angle scan.
- You can access the last height as well as angle curve by clicking on Control in the sequencer and choosing the Paint option.

- The height curve should start with a count rate close to zero. If this is not the case you can change the starting height for each wafer type in the TXRF Database:

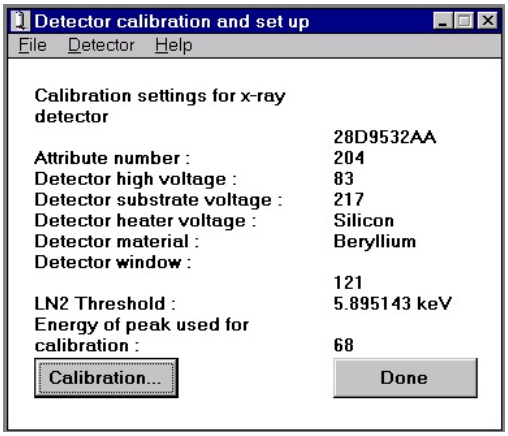


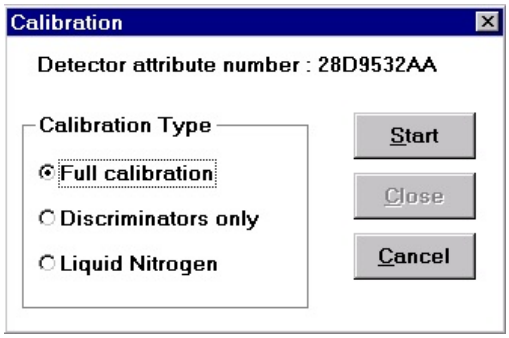
Detector Handling

Detector Calibration

- Open the Detector calibration and set up window by clicking on this button in the sequencer:

- To perform a detector calibration you will need an Fe-55 source to place under the detector. Prepare it before starting the calibration.
- Position the Fe source directly under the detector. Be careful not to damage the Be window as that would destroy the detector.
- Press the Calibration button in the Detector calibration and setup window:





- Choose Full calibration in the Calibration window and press Start.
- Follow the instructions that are give by the program, most of the calibration process is fully automated.
- Once the calibration process is finished you must close the window by clicking Done. If you close the window any other way the new data will not be saved.

Detector Conditioning

- This procedure is used to remove ice layers from the detector crystal. It will take about two hours to complete during which the detector cannot be used.

- Open the Detector calibration and set up window by clicking on the corresponding button in the Sequencer.
- Open the Detector panel and choose the Conditioner option.
- Choose Yes if you are asked if you want to start conditioning the detector.

LN2 Calibration

- It is necessary to perform this calibration whenever a new liquid nitrogen sensor is installed.
- Open the Detector calibration and set up window by pressing this button in the Sequencer:

- Click on the Calibration button and choose Liquid Nitrogen in the next window. Hit Start.
- Choose Yes when asked if you want to proceed with liquid nitrogen level monitor calibration.
- Close the Detector calibration window when the calibration is finished.

LN2 Alarm Reset

- If the system detects that the liquid nitrogen in the detector is too low it emits an acoustic alarm and does not permit the user to start any more measurements. If you know that the detector will be refilled soon you can shut down the alarm to continue working. If you do not refill the detector quick enough the system should automatically shut down the detector anyway.
- Open the Detector window by clicking on this button:

- Open the Detector panel and choose the LN2 Alarm Reset option.

Tube Change

- Turn off the spectrometer as described in "Shutdown", turn the key on the generator to the off position and unplug the power cable.
- Open the door at the back of the spectrometer and remove the plate covering the tube and multilayer assembly.
- Make sure the water valves are closed and prepare some paper towels.
- Unscrew the two screws at the top of the x ray tube and take it out.
- Plug the two water outlets with paper towels.
- If any water dripped into the tube assembly the HV cable has to be unscrewed and the entire assembly has to be dried.
- Place the new tube in the assembly and tighten the screws to keep it in place.
- Plug the cable back in and turn the switch on the spectrometer to on.
- Enter the setup of the generator by holding down the ENTER button while turning the key to STAND-BY.
- Use the arrow keys to select "Roehrendaten" and press ENTER.
- Select the correct tube with the arrow keys and press ENTER. You may need to enter the password 1904 at this point.
- To change the data of an x ray tube or to reset its operating hours you have to select the tube and press the decimal point key. In the following window you can select the different entries with the F1 to F7 keys and change the values with the arrow keys.
- To reset the operating hours of the tube press F7. You will then have to enter the password 2018.
- Exit the Roehrendaten menu by pressing the ENTER key and entering the password 2104.
- Turn the key to OFF and then back to ON to ensure that communication with the software will work correctly.
- Start the rest spectrometer and PC.
- Start the ATOMIKA TXRF software and let the generator warm up. Once that is complete click on the HV button in the generator window.
- Click on the Setup button in the generator window and select the Tube button to let the software recognize the new tube and to reset the operating hours.

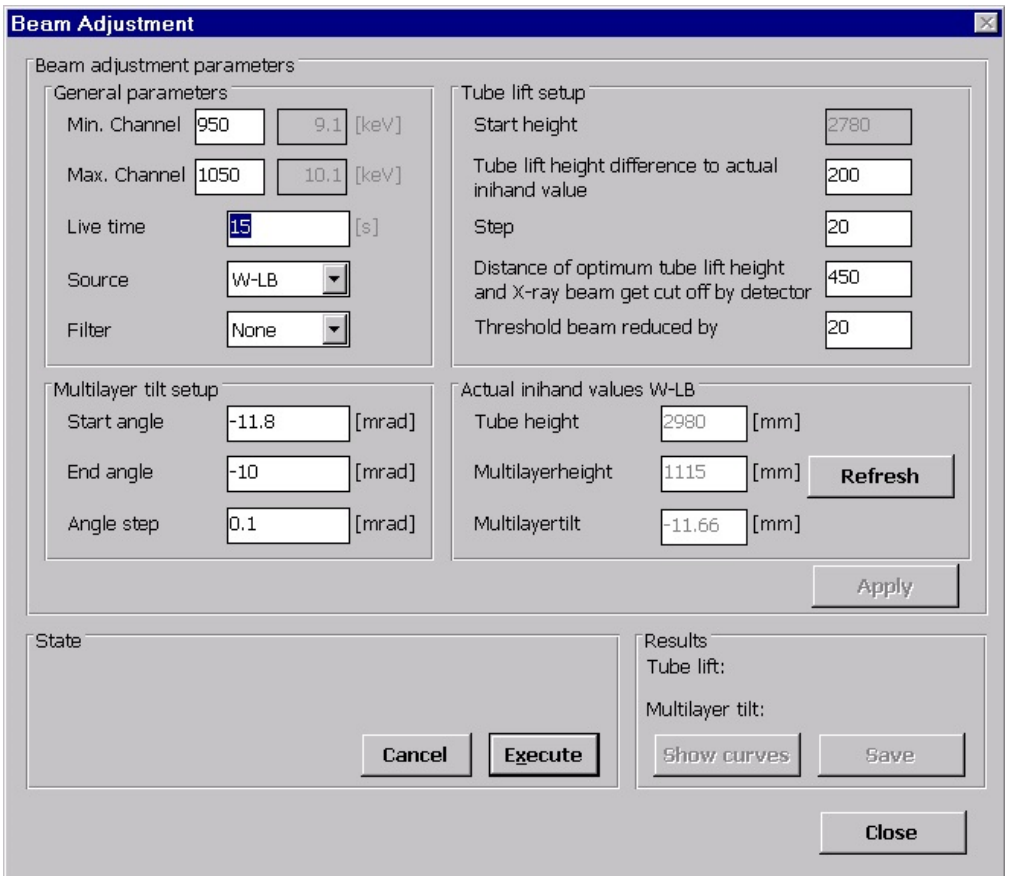
Beam Adjustment

Manual Beam Adjustment

- This may be necessary if a new x ray tube has been installed and the mechanical differences when compared to the last one are too great for the automatic program to find a maximum. It is however not necessary to find a perfect maximum by hand. You only have to identify good starting points for an automatic search.
- Since it is possible to perform this procedure using the scatter of the excitation peak it is not necessary to load a wafer.
- Set the generator to working condition: 50kV and 55 mA and open the shutter.
- Open the Analyzer window.
- Click on the Acquisition panel and choose the Set-up option.
- Set the Live time to 10s.
- Set a Region of Interest (ROI) around the excitation peak:
  - Double click on the spectrum to open a zoomed in window.
  - Place the mouse point over the lower energy of the ROI you want to select, hold down the shift key and klick with your left mouse button.
  - Move the mouse to the right while keeping the left mouse button pressed until you reach the end of ROI you want to define.
  - When you let go of the left mouse button a window will appear that lets you name the Energy Window you have just selected. Do that and click OK.
  - The ROI will now be highlighted in the spectrum.
- Open the Edit panel and choose Window Integral in the Quant requirement panel.
- Use the manual stepper motor controls in the Wafer Service Window (described in "Manual Waferhandling") to systematically vary Tube lift, Multilayer lift and tilt.
- Perform a measurement after every adjustment of the stepper motors by clicking on the arrow key in the analyzer window. Once the measurement is done click on the % button and write down the Gross count rate of the ROI you have defined together with the values for Tube lift, Multilayer lift and tilt.
- For a manual search you can use relatively large steps to get an initial idea of where the maximum could be. Once you have accomplished that you can use these values as a starting point for an automatic beam adjustment.

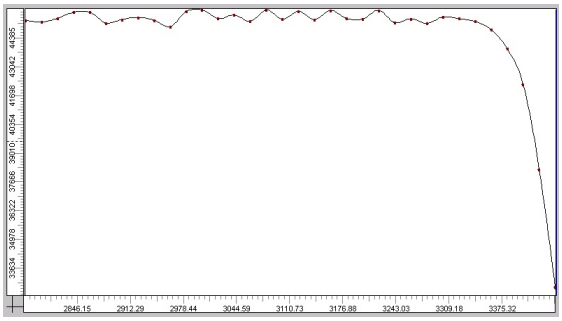
Automatic Beam Adjustment

- This procedure will attempt to maximize the intensity of the fluorescence radiation that is detected by the spectrometer. To do this it varies first the Tube height and then the Multilayer tilt.
- Click on the Control panel in the Sequencer and choose the Beam Adjustment option:



- In the General parameters panel pick the x ray source that is currently installed in the spectrometer.
- Set the filter correspondingly:
  - Wlb: None
  - MoKa: Zr20
  - MoKb: Rh12
  - Cr: None
  - Wbr: Al1400

- The default setting for Live time is 15s but you can adjust this depending on the count rate that you get during measurements.
- Set the values in the Multilayer tilt setup based on the last values for this x ray source. They ares displayed in the Actual inihand values tab on the right. The smaller the angle step and the farther apart the start and end angle are the longer the whole procedure will take. The default value for Angle step is 0.1mrad.
- In the Tube lift height setup you can define how far below the last known optimum the search should start as well as the step size. Furthermore you can define how far below the maximum the tube should be set after the beam adjustment and by how much the intensity of the beam can be reduced before the program stops the search.
- Once you have set all these parameters hit Apply and then Execute to start the Beam Adjustment.
- Once the Beam Adjustment is complete you have to press save to make sure that the new values are saved in the Optimizer.ini file.
- It is possible to view the results of the last Beam Adjustment by opening the Control panel in the Sequencer and clicking on Paint. You can then choose Last tube lift and Last multilayer tilt to open the respective curves. The Multilayer tilt curve should show a clear maximum near the middle, if this is not the case the start and end values for the Multilayer angle need to be adjusted and the Beam Adjustment has to be repeated.
- The Tube height curve should look something like this:



- Note that the program leaves the Multilayer height unchanged. It might be a good idea to manually vary the Multilayer lift after a beam Adjustment is complete to see if any improvements can be made.
- If a better value for the Multilayer lift has been found enter that value in the inihand.exe file and run another automatic Beam Adjustment.

Important .ini files

These files can be found in the Isisbin folder.

atomika.ini

Commonly used entries:

- SkipCalibration: this makes it possible to perform automatic measurements without ever measuring a calibration wafer. This can be useful for testing the spectrometer if there is no calibration wafer available.
- Filtername: this sets the filter that is used during an automatic measurement. There is an entry for every x ray source.

stepper8300.ini

- The file contains settings governing the serial communication with the various stepper motors and sensors of the spectrometer.
- The file also contains settings for controlling the movement and positioning of the stepper motors,like step size or offsets. It is for example possible to edit the load position of the wafer table.

blindfac.ini

General Description

- This file is used to perform a blank value correction during the quantification of an automatically recorded spectrum.
- The quantification results are recalculated every time the results page is opened from the Sequencer window. This is done using the current blindfac.ini file every time, so it is useful to keep an archive of previous files if any changes are made to blindfac.ini. This way older measurements can be opened later without changing the quantification results.
- A recorded spectrum itself is not affected by this file, only the quantification results. Thus the raw data is always preserved.
- The reference count rate used for quantification is not affected by a blank value correction.

Blank Value Correction

- First you have to determine the correct norm factors that will be used by the software to perform the blank value correction for future measurements. This can be done automatically:

- Perform an automatic measurement of a blank wafer with a lifetime of 3000s.
- Make a backup of the original blindfac.ini and then open the file in the Isisbin folder.
- Change the value of "Determine all Normfactors" to Yes and safe the file.
- Open the Sequencer and select the blank measurement. Click on Details, select the quantification results of the blank wafer and click on the "View results" button. The software should then confirm that the norm factors have been calculated and saved in blindfac.ini.
- Close the page containing the quantification results and open blindfac.ini. Change the value of "Determine all Normfactors" back to No.
- If you want the system to perform a blank value correction you have to set "Do-Correction" to Yes. If you do not want the system to do a correction you have to set it to No. Once this is done blindfac.ini can be saved and closed.

Add Elements to the Blank Value Correction

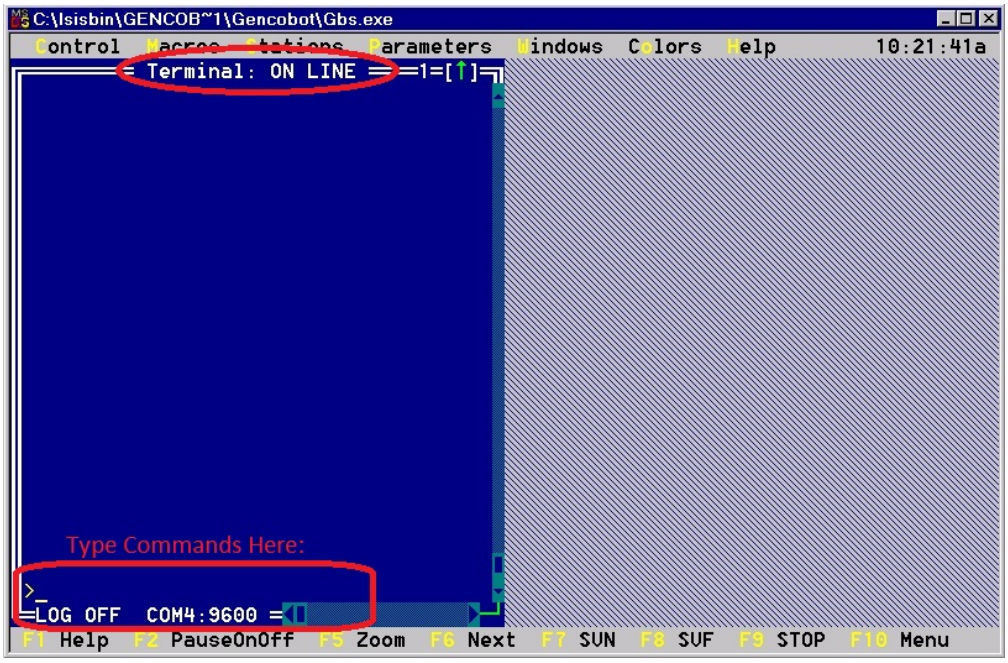
- Find the element you wish to add in the "selectBlindElem" list and change the corresponding entry to yes.
- Each element that gets corrected has a block of data connected to it. These blocks make up the bulk of the blindfac.ini file. Copy and paste one such block at the appropriate place: the lightest elements are at the top of the file and the heaviest are at the bottom.
- At the beginning of every block there is an entry containing the norm factor for the corresponding element. Change the name of the entry to match the element you want to add.
- The entries below that contain the absorption coefficients in units of barns/atom of the element you want to add, at the K_α or L_α Energy of the element that is named in each entry. Look these values up and change them in the new block to match the new element you want to add.
- Once all the values are changed you can determine the norm factor for the new element with the same method as described in "Blank Value Correction".

Robot Software

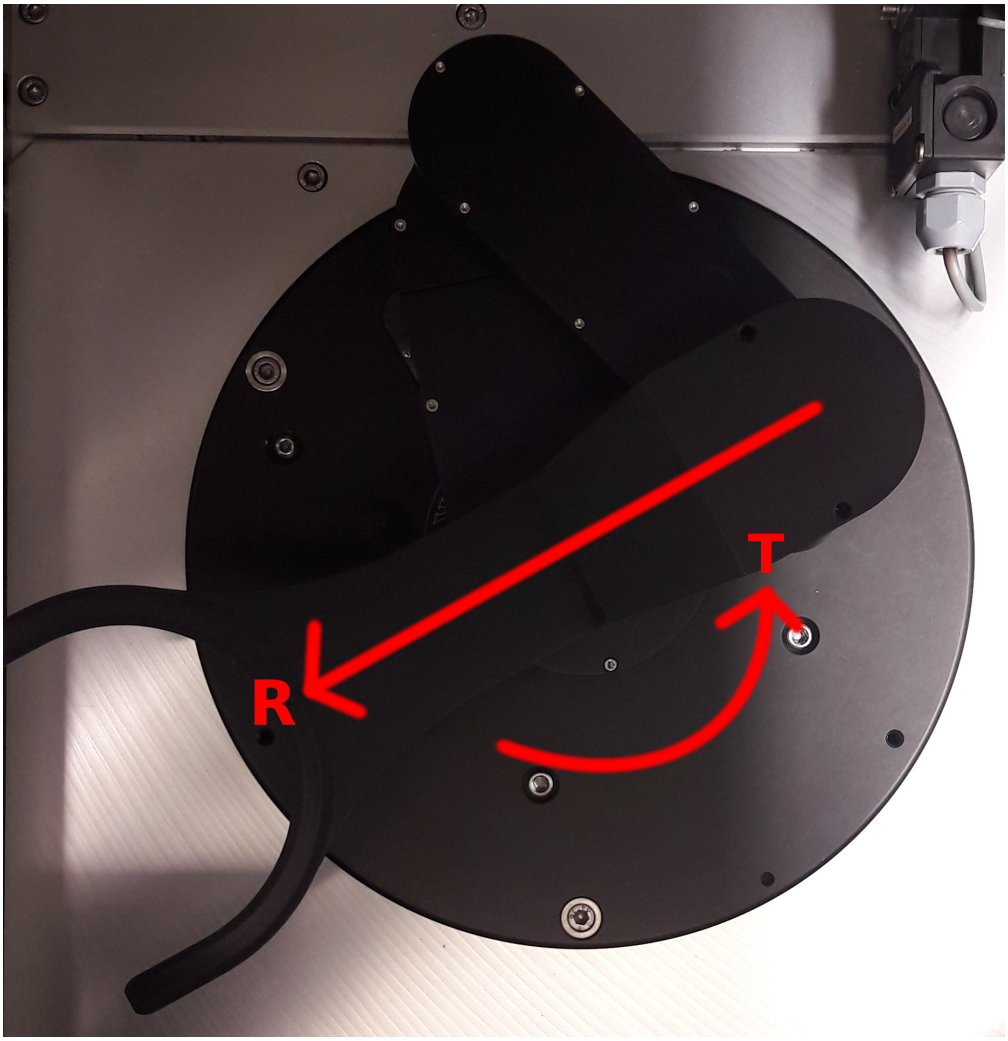
- Before the robot software can be used the Atomika software has to be shut down.
- The robot software can be found here: `C:\Isisbin\Gencobot_8030W\Gencobot\Gbs.exe`.
- To shut down the robot software click on Control and choose Exit.
- A further description of the robot software can be found in the Service Manual of the TXRF 8030W in chapter 10 (p. 113).

Manually controlling the robot

- Start the robot software (Gbs.exe).
- If the Terminal displays ON LINE you can control the robots by typing in commands and hitting ENTER.



- The robots movement can be stopped by pressing F9.
- The following commands are useful for moving the robot:
  - The software uses three coordinates to control the robot:
    - T is the turning axis of the robot
    - R is the radial axis of the robot



    * Z is the vertical axis of the robot

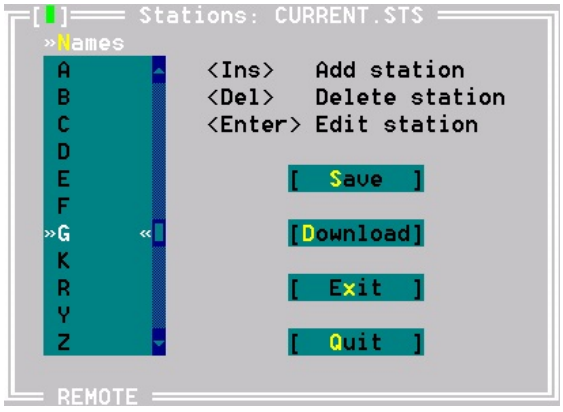
- HOM will send the robot to the home position
- RHS will return the home status: 0 means the robot is in the home position, 1 means there is a fault
- RCP will return the current robot position
- MVR will tell the robot to move along a specified axis for a specified distance relative to its current position. Syntax: MVR [Axis],[Distance], for example: MVR T,100
- GET will tell the robot to take a wafer out of a specified Station and slot. Syntax: GET [Station],[Slot], for example: GET D,1
- PUT works the same way as GET but it will tell the robot to place a wafer into a specified slot of a station. For example: PUT D,1

  - SWD will tell the prealigner to configure itself for the specified wafer diameter. It is very important to do this before attempting to load a wafer into the prealigner to avoid any collisions.
  - BAL will tell the robot to load a wafer into the prealigner and then perform the prealignment procedure. After the procedure is completed the wafer will be taken out of the prealigner by the robot. For example:
    GET D,1
    SWD 8
    BAL
    PUT D,1

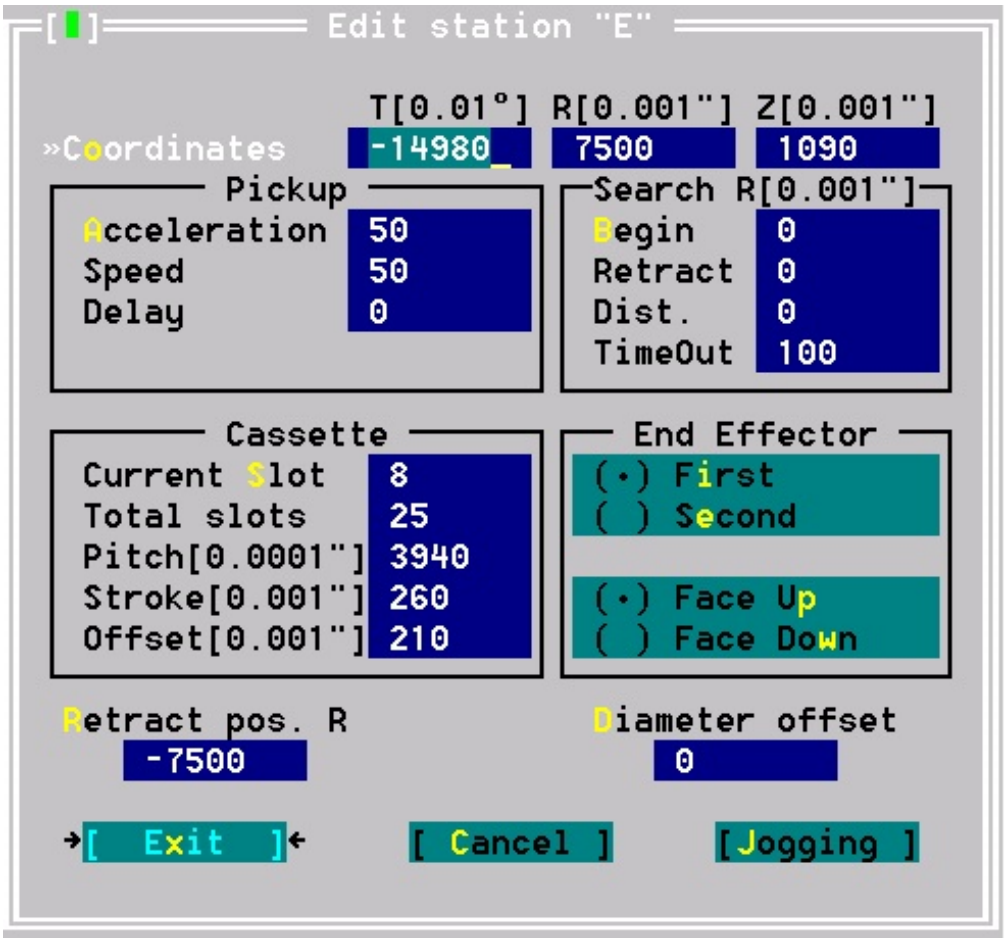
- It is also possible to move the robot by hand (Only do so very carefully!):
  - Press F8 to switch off the servos
  - Move the robot by hand. Only move the robot if there is minimal resistance. If the robot seems stiff or can not be moved easily the servos might not be off yet and you could damage the robot by forcing it to move.
  - Press F7 to switch the servos back on.

Edit Stations

- Click on Stations and select Upload.
- You will now get a list of stations. The following stations have been identified:
  - C: Fixed 6 inch
  - D: Fixed 8inch
  - E: Fixed 12inch (has been changed to load from the Front Station
  - F: Front 6inch
  - G: Front 8inch



- Before you make any changes it is recommended to save the current settings as a back up:
- Click on Save and give the file an appropriate name in the window that opens. Hit Ok.
- Select a station with the arrow keys and hit ENTER to edit it:



- T,R and Z are the coordinates the robot goes to to pick up the wafer in slot 1. They should be just below the wafer, so that the robot can slide in without hitting the wafer. It will then rise up a little to pick up the wafer.
- Acceleration, Speed and Delay might have to be edited if there are problems with the wafer falling off during pick up.
- The parameters in the Search panel may have to be edited if the robot has problems picking up a wafer even though it placed itself directly under the wafer.

- The parameters in the Cassette Panel describe the dimensions of a cassette and how far apart the wafers are in the cassette. They should only have to be edited if a new type of cassette is used.
- The Retract pos. R parameter defines how far back the robot moves after picking up a wafer. For the Front Station this should not be set lower than -7500 to avoid having the robot collide with the spectrometer.
- It is not recommended to use the Jogging feature since it does not offer very precise control over the robot.
- Once you have made any necessary changes click on Exit.
- Once you are back to the Stations list click Save.
- Enter a name for the file and hit Ok.
- Once you are back to the Stations list click Exit.
- You can load a previously created .sts file by clicking on Stations and selecting Load.

Correcting Robot misalignment

- If the robot is somehow misaligned and therefore has problems loading from a Station follow these steps:
- Put the desired cassette on the Station and remove all wafers.
- Determine the T,R and Z values currently being used for the station as described in "Edit Stations".
- Use HOM to home the robot.
- Use RCP to read the robots current position.
- MVR to move the robot to the T position of the station and use RCP again to check that the robot is in the desired position.
- Check that the robot is pointing at the center of the Station. If not use MVR to adjust the T coordinate until it is.
- Use MVR to move the robot to the Z coordinate that was saved in the .sts file.
- Check that the Robot arm roughly aligns with the lowest wafer slot of the cassette.
- Use MVR to slowly move the robot along the R axis towards the cassette. Do this in multiple steps and check the alignment of the T and Z axis after every move. Make adjustments to these axis as needed.

- while you are moving the robot also make sure that the plane of the end effector of the robot lines up with the cassette. It is possible to tilt the cassettes with two screws at the bottom of their mounts.
- Use MVR until the end effector of the robot is centered just under the lowest wafer slot of the cassette.
- Once the robot is in position use RCP to read the robots position. Write down the numbers and use HOM to return the robot to the home position.
- Edit the Station and change the T,R and Z values you have found. Save the Station configuration in a new .sts file.
- Place a non valuable wafer in the cassette and use the GET and PUT commands to test the new settings. Make sure to place the wafer in different slots during the testing.
- If the robot can load a wafer from the lowest slot but not any others you may have to edit the Cassette parameters of the Station.
- If the wafer falls off of the robot during loading or unloading you might have to change the Pickup parameters of the station.
- If the end effector moves directly under the wafer but does not move up far enough to pick it up or moves too far upwards you may have to edit the Search R parameters of the Station.
- Once your tests are complete you can delete the old .sts file if you want.

Troubleshooting

Long warm up

The generator performs the longest possible warm up sequence even though it has not been shut off for very long.
Solution:

- This cannot be solved if it happens directly after a software crash.
- If it happens during regular operation however the HV button must be pressed to shut down the generator before the Atomika software is shut down. The next warm up after that should take only as long as is necessary.

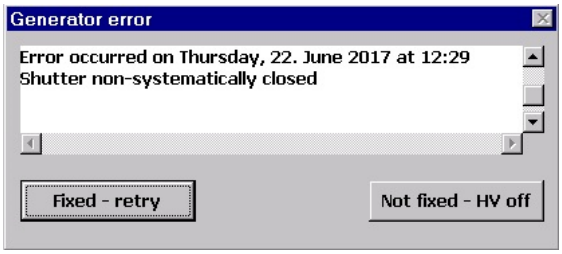
No Water flow value in Generator window

No value describing the water flow through the generator is displayed in the Generator window. This sometimes happens after starting the spectrometer and seems to be an indication for a communication problem between generator and software.
Solution:

- If the generator is warming up wait for the process to be finished.
- Sometimes it takes a few seconds for a value to be displayed after the generator is started.
- If no value is displayed once the generator is warmed up shut down the software.
- Restart the software.
- In rare cases the problem persists after a software restart. If this is the case shut down the software again and restart the PC.

Shutter non-systematically closed

This error message is displayed if you tried to open the shutter while one or more doors of the spectrometer were open.
Solution:



- Make sure that all the doors that have an interlock switch are closed. This includes the wafer door that leads to the front station.
- Click on Fixed Retry.
- Manually open the shutter by clicking on the Shutter button in the generator window to check if the problem has been solved.
- If the problem persists and you are sure that all the doors are closed restart the software to make sure that there are no communication problems between the spectrometer and the software.

Wafer loading does not complete

When performing an automatic measurement the robot will put the wafer on the table but the table does not move under the detector. The spectrometer stays stuck in this state and does not display any error messages.
Solution:

- Cancel the measurement and wait until the robot has unloaded the wafer.
- Shut down the software.
- Restart the PC.
- Restart the software.

Error Initializing data base

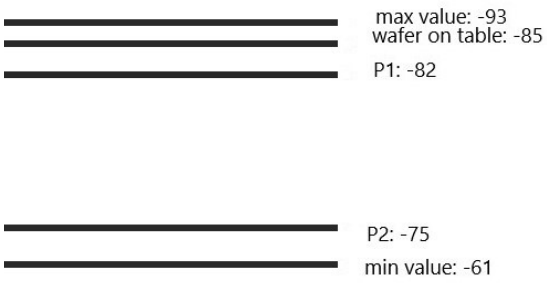
The following error message is displayed: "Serious Error: Error initializing data base..."
Solution:

- Shut down the Atomika software.
- Delete `C:\Paradox.net`
- Restart the software.

No Wafer on Table

If this error message is displayed even though there is a wafer on the table the pressure sensor that monitors the vacuum that is used to keep a wafer on the table might not be configured correctly.
Solution:

- The Pressure Switch is located above the PC:

- Write down the value displayed when the valve is closed as “max value”.
- Make sure there is no wafer on the table and open the Wafer Service window in the software.
- Open the vacuum valve by clickong on the green “On” button next to Vacuum in the Wafer Service window.
- Write down the value displayed on the pressure switch while the valve is open as “min value”
- Close the valve using the Wafer Service window.
- Manually place a wafer on the table.
- Open the valve again.

- Write down the number displayed on the pressure switch as “wafer on table”.
- Set P1 and P2 according to this example: