

Richard Eckert

Schichtdickenbestimmung mit Röntgenfluoreszenz im REM
durch Messen der absorbierten Röntgenstrahlung

Abstract: DETERMINATING THE THICKNESS OF SURFACE SHEETS WITH X-RAY FLUORESCENCE IN THE SEM BY MEASURING THE ABSORBED X-RADIATION

Surface sheets more than 1 μm thick may be measured in the SEM only as a cross section of the sample, because of the poor penetration depth of electrons. Illuminating the sample with X-rays, they will penetrate the surface sheets and generate X-radiation in the main material. This fluoresced X-radiation will be partly absorbed in its way to the surface. Measuring the absorption, the thickness of the surface sheet can be calculated. Examples are given and the maximum and the minimum detectable thickness are determined.

Kurzfassung: Oberflächenbeschichtungen dicker als 1 μm lassen sich bei Elektronenbestrahlung nur als Schliff messen. Mit Röntgenbestrahlung wird auch das Grundmaterial zur Strahlung angeregt, diese auf ihrem Weg zur Oberfläche gedämpft. Aus der Dämpfung läßt sich unmittelbar die Dicke der absorbierenden Schicht angeben. Beispiele werden gegeben, die für eine gegebene Kombination Schicht/Grundmaterial gültigen Mindest- und Höchstdicken werden berechnet.

1. Einführung: Schichten einer Dicke von mehr als ca 0.2 μm lassen sich im REM mühelos am Querschliff bestimmen. Hierzu wird im elektronenoptischen Bild die Schichtdicke direkt gemessen /1/. Am Querschliff erlaubt auch die elementespezifische Röntgenstrahlung die Angabe einer Schichtdicke /2, 3/. Zerstörungsfrei lassen sich Oberflächenschichten bis zu 1 μm Dicke sowohl aus der absorbierten Strahlung der Unterlage wie auch aus der emittierten Röntgenstrahlung der Oberflächenschicht bestimmen /4-6/. Dickere Oberflächenschichten werden mit Elektronen nicht erfaßt, da Elektronen dicke Schichten nur ungenügend durchdringen.

Eine Beleuchtung der Probe mit Röntgenstrahlung vergrößert den erfaßbaren Oberflächenbereich auf ca 10 bis 1000 μm Tiefe,

Anschrift des Verfassers:

Richard Eckert, Forschungszentrum der Standard Elektrik Lorenz, Holderäckerstr. 35, 7 Stuttgart 31, Bundesrep. Deutschland

abhängig von der Zusammensetzung von Oberfläche und Kern. Beleuchtungsquellen für Röntgenbestrahlung im REM sind hier wiederholt beschrieben worden /7, 8/. Speziell die sogenannte "Röntgenbox mit Folienanode" /9-11/, wie sie in der Materialanalyse eingesetzt wird, eignet sich auch für diese Aufgabe.

2. Die (μ/ρ) -Bestimmung: Röntgenlicht erfährt beim Durchgang durch Materie eine Schwächung seiner Intensität gemäß

$$S = S_0 \cdot e^{-(\mu/\rho) \cdot \rho \cdot x} \quad (1)$$

(μ/ρ) Massenabsorptionskoeff.
 ρ Materialdichte
 x Schichtdicke

siehe Bild 1. Hierbei ist der Massenabsorptionskoeffizient (μ/ρ) vom Material wie auch von der Röntgenenergie abhängig. So schwächt z.B. eine Aluminiumfolie vor einer bestrahlten Bleiplatte die energiearme Linie Pb(M) stärker als die energiereichen Pb(L)-Linien. Zur Messung von (μ/ρ) wird die Folie einfach vor die Öffnung einer Röntgenbox gehängt und die Strahlung der Bleiplatte mit und ohne Absorber gemessen:

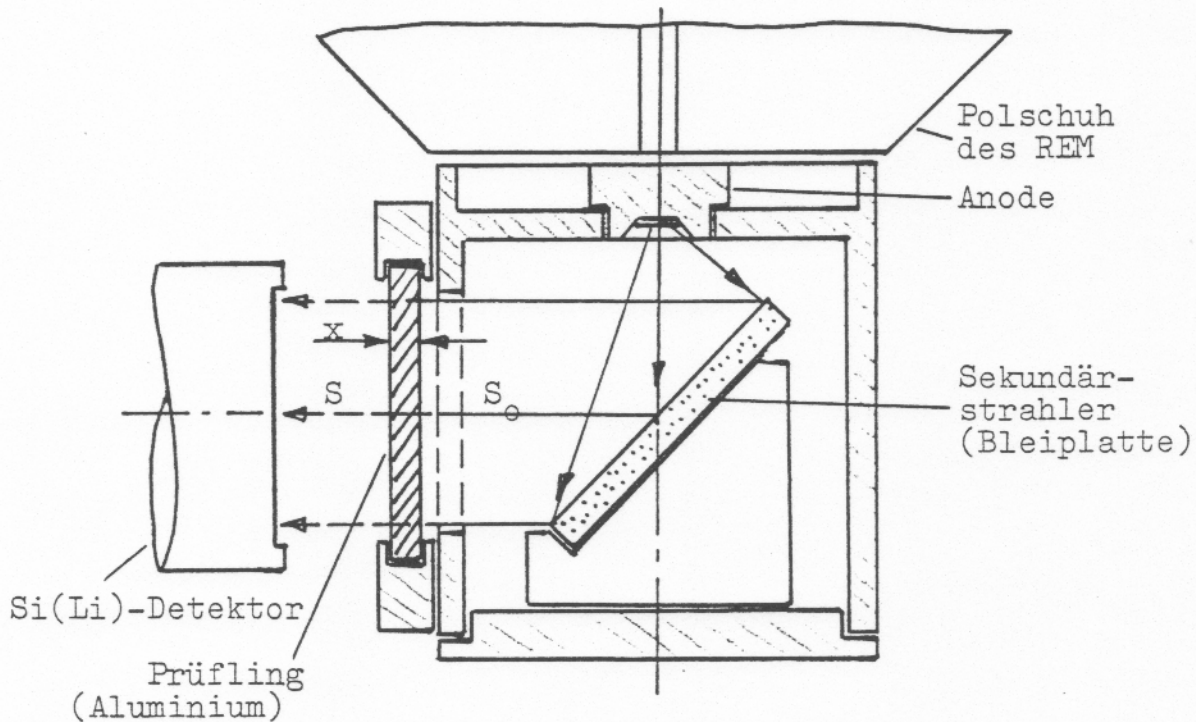


Bild 1: (μ/ρ) -Bestimmung mit der Röntgenbox
Fig. 1: The measurement of (μ/ρ) with the "Röntgenbox"

Bei der Bestimmung von (μ/ρ) einer Aluminiumfolie mit der Strahlung einer Bleiplatte ergaben sich (μ/ρ) -Werte gemäß Tab. 1. Die (μ/ρ) -Werte der Elemente sind tabelliert, z.B. in /12/. Bei bekannter Probenzusammensetzung läßt sich hieraus ein effektives (μ/ρ) berechnen. Umgekehrt gibt die (μ/ρ) -Bestimmung einer unbekannt Probe eine wichtige Materialinformation. So wurde der (μ/ρ) -Verlauf einer 97 μm dicken

Linie	Pb(M)	Pb(L ₁)	Pb(L _{α1,2})	Pb(L _{β1,2})	Pb(L _{γ1})	Pb(L _{γ2,3})
Energie/keV	2.40	9.18	10.54	12.61	14.76	15.17
Ohne Folie: S ₀ Imp/s/μA	72.31	57.34	1280	1118	137.1	40.75
0.26 mm Al: S Imp/s/μA	<0.02	5.211	270.3	459.3	81.29	24.57
(μ/g) _{Al} berechnet	>117	34.2	22.2	12.7	7.45	7.21
(μ/g) _{Al} nach /12/	1410	33.5	22.3	13.4	8.54	7.84

Tabelle 1: (μ/g)-Bestimmung für Aluminium. 25 μm dicke Molybdänanode bei 30 kV, Strahler Bleiblech, ΔE = 220 eV.
 Table 1: Measurement of (μ/g) for aluminum. 25 μm thick molybdenum anode at 30 kV, secondary X-ray emitter lead, ΔE = 220 eV.

Plastikfolie (Kalle Hostaphan^R) in 1 bis 12 Lagen im Energiebereich zwischen 2 und 18 keV gemessen. Als Strahler dienten die Elemente Silizium bis Zirkon. Zusätzlich wurde für den Bereich von 6 bis 10 keV das glatte Bremspektrum einer 5 μm dicken Molybdänanode bei 20 kV an Plexiglas reflektiert und gleichfalls mit und ohne Absorberfolie gemessen, siehe Bild 2:

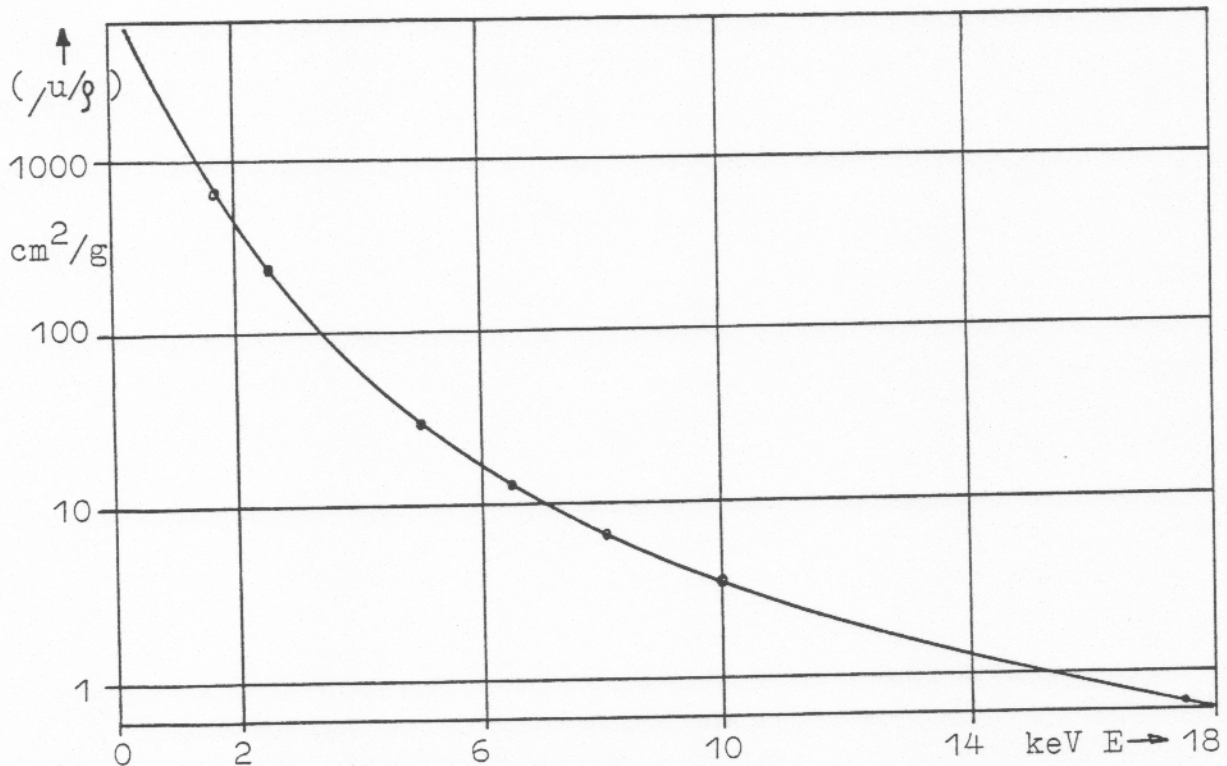


Bild 2: (μ/g)-Verlauf einer Hostaphanfolie. Das effektive (μ/g) entspricht den Werten von Stickstoff nach /12/.
 Fig. 2: (μ/g) of a Hostaphan^R foil. The values are nearly identical to the (μ/g) of nitrogen, tabled in /12/.

Mit Auswertung der α - und β -Linien ergaben sich insgesamt 23 Meßpunkte, die der Beziehung genügen

$$\log (\mu/\rho)_{\text{Host}} = -2.95 \log E + 3.49 \pm 0.04 \quad (2)$$

mit E = Energie in keV und einem $\rho = 1.39 \text{ g/cm}^3$.

3. Schichtdickenmessung mit Röntgenabsorption: Wird eine Probe mit Oberflächenschicht mit Röntgenlicht bestrahlt, so schwächt die Schicht die Anodenstrahlung von S_A auf $S_A \cdot e^{-(\mu/\rho)_0 \rho y}$, die des Prüfling auf $S_P \cdot e^{-(\mu/\rho)_1 \rho x}$, siehe Bild 3. Der Detektor erhält daher eine Intensität von

$$S = S_0 e^{-(\mu/\rho)_0 \rho y} \cdot e^{-(\mu/\rho)_1 \rho x} \quad (3)$$

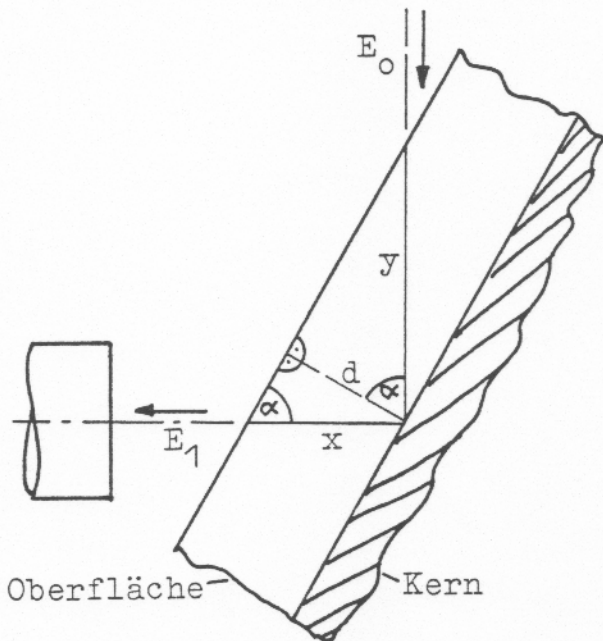


Bild 3: Schwächung der Röntgenstrahlung durch eine Oberflächenschicht

Fig. 3: Absorption of X-radiation by a surface sheet

$$y = d/\cos \alpha, \quad x = d/\sin \alpha$$

Mit der Geometrie von Bild 3 folgt für die Intensität

$$S = S_0 \exp -\rho d [(\mu/\rho)_0/\cos \alpha + (\mu/\rho)_1/\sin \alpha] \quad (4)$$

Hierbei sind $(\mu/\rho)_0$ der Schwächungskoeff. der Oberflächenschicht bei der Energie der Anodenlinie und $(\mu/\rho)_1$ bei der Linie des Grundmaterials, S_0 die Intensität ohne Oberflächenschicht.

Damit läßt sich durch Messen der Intensitäten S und S_0 die Dicke der Oberflächenschicht in Absorption bestimmen zu

$$d = \frac{\ln (S_0/S)}{\rho \cdot [(\mu/\rho)_0/\cos \alpha + (\mu/\rho)_1/\sin \alpha]} \quad (5)$$

Als Beispiel diene die Strahlung eines Titanblechs durch Hostaphanfolie in mehreren Lagen, siehe Bild 4 und Tabelle 2:

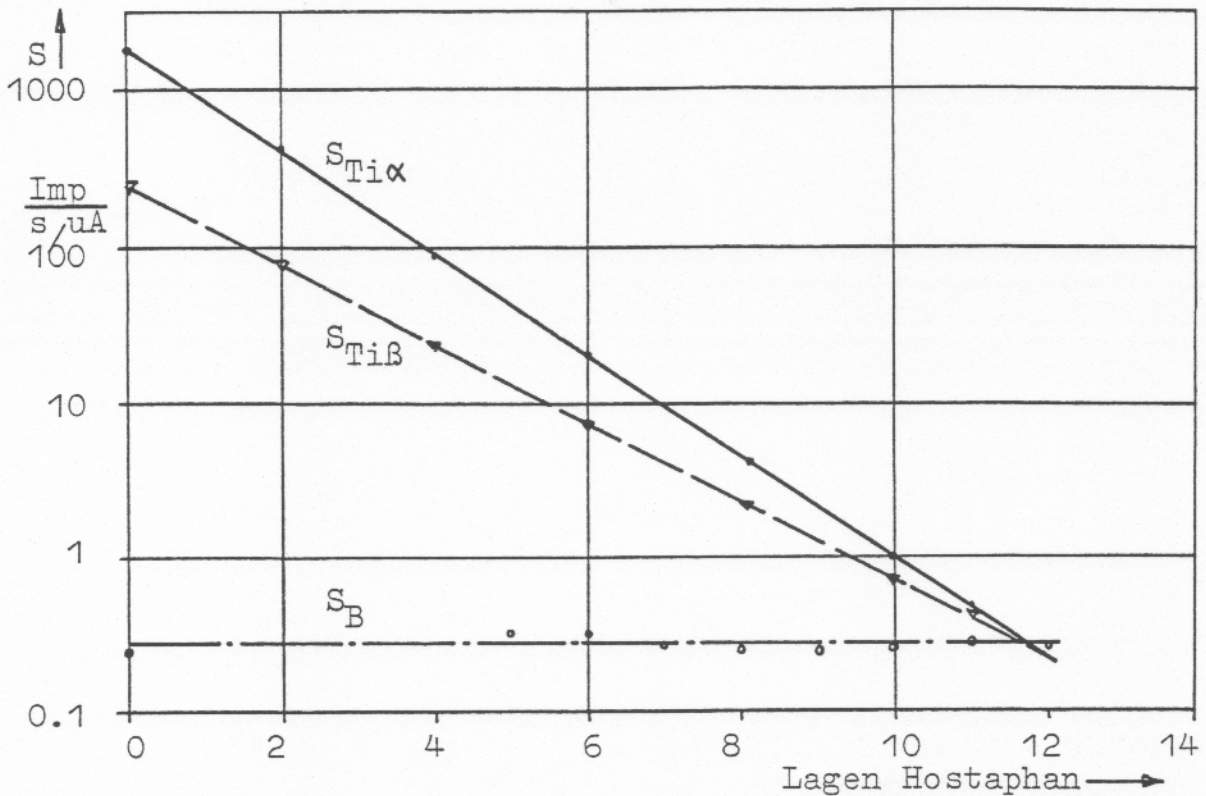


Bild 4: Signalintensitäten von Titan, abgeschwächt durch Oberflächenschichten aus 97 μm dickem Hostaphan. 25 μm dicke Kupferanode bei 20 kV, $\Delta E = 180 \text{ eV}$, $\alpha = 60^\circ$.

Fig. 4: X-ray intensities of titanium, weakened by surface sheets of Hostaphan^R, 97 μm thick. 25 μm thick copper anode at 20 kV, $\Delta E = 180 \text{ eV}$, $\alpha = 60^\circ$.

Linie	Ti(K α)	Ti(K β)
Energie/keV	4.51	4.93
Ohne Folie: S_0 Imp/s/uA	1775	244.6
10 Lagen Hostaphan S Imp/s/uA	1.096	0.6622
berechnet: d/ μm	952	930

Tabelle 2: Schichtdickenbestimmung durch Vergleich der durchgelassenen Strahlung mit der Strahlung ohne Oberflächenschicht. 15x15 mm² Titanblech mit 10 Lagen 97 μm dicker Hostaphanfolie.

Table 2: Calculation of the thickness of surface sheet comparing the transmitted and original X-radiation. 15x15 mm² titanium with 10 layers of 97 μm Hostaphan foil.

3.1 Die maximal erfaßbare Schichtdicke: Wie aus Bild 4 zu erkennen, nimmt die Signalintensität mit zunehmender Absorberschichtdicke monoton ab. Zur Abschätzung einer maximal erkennbaren Schichtdicke sollte bei dieser das Signal- zu Untergrundverhältnis nicht kleiner sein als $P/B = 0.1$ bis 1, verglichen mit einem P/B ohne Oberflächenschicht von 1000 bis 10000. Dann ist $S_0/S \approx 10^4$ und mit $\alpha = 45^\circ$ wird Gleichung (5):

$$d_{\text{max}} \approx \frac{7}{\rho \cdot [(\mu/\rho)_0 + (\mu/\rho)_1]} \quad (6)$$

Dies ergibt je nach Werkstoff-Kombination folgende erfaßbaren Schichtdicken:

Grundmaterial	Oberfläche	ρ g/cm ³	$(\mu/\rho)_0$ 17.44 keV	$(\mu/\rho)_1$ E(K), E(L)	d_{max} / μ m
Titan	Hostaphan	1.39	0.67	36.4	1400
Kupfer	Hostaphan	1.39	0.67	6.60	6900
Aluminium	Blei	11.3	141	13000	0.5
Blei	Aluminium	2.70	5.29	22.3	940
Eisen	Kupfer	8.94	53.3	97.0	52
Kupfer	Eisen	7.87	40.1	312	25
Aluminium	Gold	19.3	126	11500	0.3
Eisen	Gold	19.3	126	393	7.0
Kupfer	Gold	19.3	126	212	11
Blei	Gold	19.3	126	111	15

Tabelle 3: Geschätzte maximal erfaßbare Schichtdicken bei Absorption von Röntgenstrahlung. Bestrahlung mit einer 25 μ m dicken Molybdänanode bei 30 kV, $\alpha = 45^\circ$.

Table 3: Estimated detectable thickness of surface sheets by absorption of X-radiation. Excitation with a 25 μ m thick molybdenum anode at 30 kV, $\alpha = 45^\circ$.

Ein genauerer Grenzwert der erkennbaren Schichtdicke ergibt sich bei Extrapolation aus einem gemessenem Spektrum. Als Grenzwert soll das gemessene Nettosignal das Dreifache der statistischen Schwankung des Spektrenuntergrunds in diesem Bereich nicht unterschreiten. Es ist also

$$N_{net} = 3\sqrt{N_B} \quad (7) \quad N_B \text{ Impulse im Untergrund}$$

mit

$$S = N_{net}/I \cdot t \quad (8) \quad I \text{ Stromstärke des primären Elektronenstrahls im REM}$$

t Analysenzeit

Beträgt im gemessenen Spektrum die festgestellte Schichtdicke d_0 , so wird gemäß Gleichung (5)

$$d_{max} = d_0 + \frac{\ln(N_{net}/3\sqrt{N_B})}{\rho \cdot [(\mu/\rho)_0 / \cos\alpha + (\mu/\rho)_1 / \sin\alpha]} \quad (9)$$

Die Spektren zu Bild 4, Strahlung eines Titanblechs durch mehrere Lagen von 97 μ m dicker Hostaphanfolie, ergaben

Aufbau	N_B /Impulse	$N_{netTi\alpha^6}$ /Impulse	d_{max} / μ m
Titan + 1 Lage Hostaphan	1140	$1.63 \cdot 10^6$	1360
" 5 "	1993	$2.97 \cdot 10^5$	1490
" 10 "	1905	6310	1470

Tabelle 4: Berechnete max. Schichtdicke für Hostaphan auf Titan. 25 μ m Kupferanode bei 20 kV, $\alpha = 60^\circ$, Analysenzeit 1000 s.

Table 4: Calculated max. detectable surface sheet of Hostaphan on titanium. 25 μ m copper anode at 20 kV, $\alpha = 60^\circ$, time 1000 s.

Gegenüber der Abschätzung gemäß Tabelle 3 sind die extrapolierten Schichtdicken in Tabelle 4 also recht ähnlich geblieben, trotz anderer Anode und steilerem Kippwinkel α .

3.2 Die minimal erfaßbare Schichtdicke: Zur sicheren Unterscheidung zweier Schichtdicken müssen die gemessenen Intensitäten merklich verschieden sein. Hierzu muß der Einzelmeßwert hinreichend reproduzierbar eingestellt werden können.

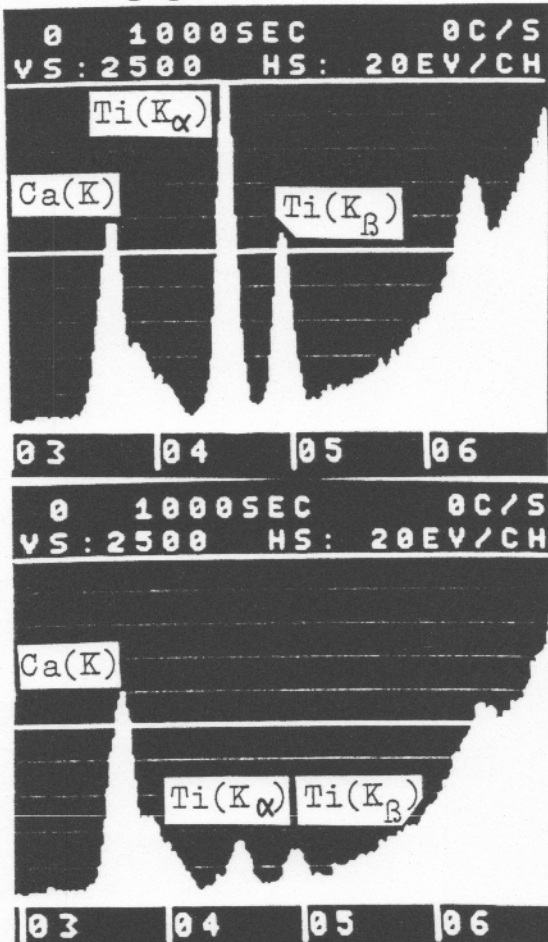
Z.B. ergab die Intensitätsmessung an reinem Titan (Bild 4) an drei aufeinanderfolgenden Tagen $S_{Ti} = 1733, 1812, 1780 \text{ Imp/s}/\mu\text{A}$, also $S_{Ti} = 1775(1 \pm 6)$ mit $\sigma = 0.0225$.

Eine sichere Unterscheidbarkeit zweier Messungen ist daher erst ab ca 3 Standardabweichungen σ des Meßwertes gegeben. Unterscheidbar sind damit die Intensitäten S_0 und $S = S_0(1-3\sigma)$. Mit Gleichung 5 ist dann

$$d_{\min} = \frac{-\ln(1 - 3\sigma)}{\rho \cdot [(\rho/\rho_0) \cos \alpha + (\rho/\rho_1) \sin \alpha]} \quad (10)$$

Es folgt für die unterscheidbare Schichtdicke $d_{\min} = 9 \mu\text{m}$, also etwa 1 % der erfaßbaren Schichtdicke Hostaphan. Dieser Wert (1 %) gilt auch für andere Auflagen. So würde eine Kupferoberfläche ein $d_{\min} = 0.19 \mu\text{m}$ bedeuten bei einem $d_{\max} = 19 \mu\text{m}$.

Abschließend seien zwei Spektren als Beispiel für die verringerte Intensität bei Durchstrahlung einer Oberflächenschicht wiedergegeben:



a)
9 Lagen
9 sheets

b)
12 Lagen
12 sheets

Bild 5: Spektrum eines Titanblechs mit mehreren Lagen 97 μm Hostaphan. 25 μm dicke Kupferanode, 20 kV, 2000 Imp/s, 1000 s.
Fig. 5: Spectrum of a titanium plate with several sheets Hostaphan 97 μm on its surface. 25 μm thick copper anode, 20 kV, 2000 cps, 1000 s.

In Bild 5 b zeigen beide Titanlinien bei starker Absorption ein gleiches Intensitätsverhältnis $S_{Ti\alpha}/S_{Ti\beta}$. Dieser zunächst überraschende Befund ist bereits aus Bild 4 abzulesen. Der Grund liegt in der stärkeren Absorption von $Ti(K\alpha) = 4.51 \text{ keV}$ gegenüber der energiereicheren Linie $Ti(K\beta) = 4.93 \text{ keV}$.

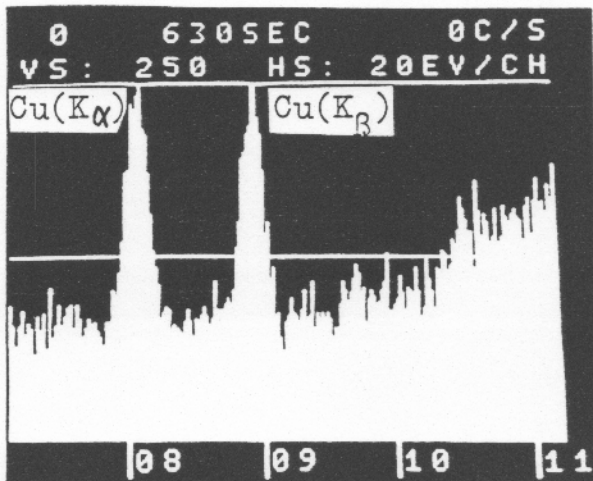


Bild 6: Spektrum eines Kupferblechs mit 0.52 mm Aluminium als Oberflächenabdeckung. 25 μ m dicke Molybdänanode bei 30 kV, 630 s.

Fig. 6: Spectrum of a copper plate with 0.52 mm aluminum as a surface cover. 25 μ m thick molybdenum anode at 30 kV, 630 s.

Wie schon in Bild 5 b zu beobachten, führt die unterschiedliche Absorption durch die Deckschicht zur Änderung der ge-

wohnten Intensitätsverhältnisse, hier in Bild 6 zu einem Wert $S_{Cu\alpha}/S_{Cu\beta} = 1$ statt ≈ 6 . So läßt sich im Spektrum unterscheiden, ob ein Signal durch kleine Konzentrationen dicht unter der Oberfläche erzeugt wird oder aus der Tiefe stammt.

4. Zusammenfassung: Eine Schichtdickenbestimmung in Absorption ermöglicht die eichprobenfreie Dickenmessung. Gegenüber der Elektronenanregung sind nun Schichten von 10 bis 1000 μ m erfaßbar. Zusätzlich läßt sich bei Schichtfolgen aus dem Linienverhältnis ohne Querschliff auf die Lage der Schichten schließen.

Literatur:

- (1) Fischer, G., Längenmessung mit Hilfe des REM am Beispiel am Beispiel der Dickenbestimmung dünner Schichten, BEDO 15 (1982), 7-12
- (2) Dudek, H.J., G. Ziegler, Mikroanalyse von Diffusionsprofilen bei optimaler lateraler Auflösung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, BEDO 10 (1977), 601-606
- (3) Dudek, H.J., Ordnungszahlabhängigkeit der lateralen Auflösung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, BEDO 10 (1977), 607-614
- (4) Dienwiebel I., A. Fuchs, L. Hachtel, Mikroanalytischer Nachweis dünnster Oberflächenschichten durch energie- und wellenlängendispersive Röntgensysteme, BEDO 7 (1974), 573-588
- (5) Weisweiler W., R. Neff, Dickenbestimmung von Metallaufdampfschichten mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde, BEDO 12/1 (1979), 229-236
- (6) Baumgartl S., P. Busch, Quantitative Charakterisierung von Phosphatschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, BEDO 16 (1983), 39-45
- (7) Weiß, R.M., Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bei der qualitativen Röntgenanalyse im REM durch Röntgenfluoreszenz-Anregung, BEDO 12/1 (1979), 209-216
- (8) Eckert R., Ein Röntgenfluoreszenz-Zusatz für die Spurenanalyse, BEDO 15 (1982), 41-48
- (9) Eckert, R., RFA im REM: Spurenanalyse an Kunststoffen, BEDO 17 (1984), 99-104
- (10) Eckert, R., RFA im REM: Bauformen der "Röntgenbox", BEDO 18 (1985), 85-92
- (11) Plannet, W., Prospekt "Röntgenbox", (1985), PLANO GmbH, Marburger Str. 90, 355 Marburg 7
- (12) Jenkins R., J.L. De Vries, Practical X-ray spectrometry, App. I: Table of mass-absorption coefficients (1969), 2nd Ed. Macmillan, London