



(10) **DE 10 2019 115 794 A1** 2020.12.17

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2019 115 794.3**
(22) Anmeldetag: **11.06.2019**
(43) Offenlegungstag: **17.12.2020**

(51) Int Cl.: **G01N 23/223 (2006.01)**
G01N 23/20008 (2018.01)
G01N 23/2204 (2018.01)

(71) Anmelder:
AXO Dresden GmbH, 01237 Dresden, DE;
Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch das
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie,
dieses vertreten durch den Präsidenten der
Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, 38116
Braunschweig, DE

(74) Vertreter:
Gramm, Lins & Partner Patent- und
Rechtsanwälte PartGmbB, 38122 Braunschweig,
DE

(72) Erfinder:
Beckhoff, Burkhard, Dr., 13187 Berlin, DE;
Hönicke, Philipp, Dr., 13187 Berlin, DE; Kayser,
Yves, Dr., 12487 Berlin, DE; Krämer, Markus,
Dr., 01099 Dresden, DE; Dietsch, Reiner, 01217
Dresden, DE; Holz, Thomas, 01109 Dresden, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	7 053 372	B2
EP	2 244 087	A2

HÖNICKE, Philipp [et al.]: Development and characterization of sub-monolayer coatings as novel calibration samples for x-ray spectroscopy. In: Spectrochimica acta. Part B, Vol. 145, 2018, S. 36-42. - ISSN 0038-6987

Norm DIN EN ISO 4287 2010-07-00. Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 4287:1998 + AC:2008 + A1:2009. 27 S.

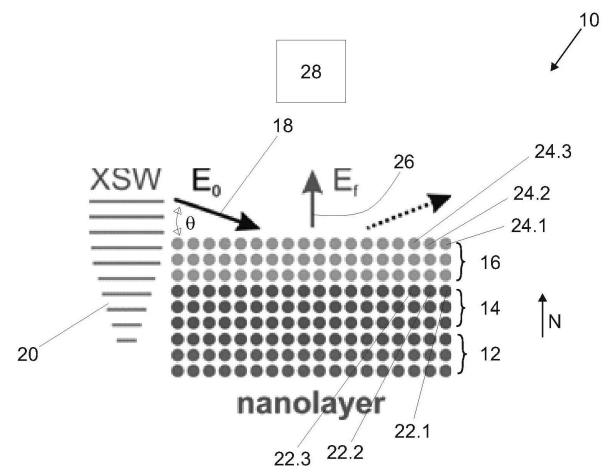
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe und Verfahren zum Kalibrieren eines Röntgenfluoreszenz-Messgeräts**

(57) Zusammenfassung: Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) mit (a) einem Substrat (12) und (b) einem Schichtsystem (36), das (i) eine erste Markermassendeposition (14), die Erstmarker-Atome (22) zumindest eines ersten chemischen Elements enthält, das eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, (ii) eine Abstandshalterschicht (32), die auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der ersten Markermassendeposition (14) angeordnet ist, aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist, auf der ersten Markermassendeposition (14) angeordnet ist und eine Abstandshalterschichtdicke (d_{32}) von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat, und (iii) eine zweite Markermassendeposition (16), die auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der Abstandshalterschicht (32) angeordnet ist und Zweitmarker-Atome (24) zumindest eines zweiten chemischen Elements enthält, das kein Erstmarker-Atom (22) ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist, (iv) wobei eine Zweitmarker-Massenbelegung an Zweitmarker-Atomen (24) in der ersten Markermassendeposition (14) höchstens das 0,1-fache einer Erstmarker-Massenbelegung an Erstmarker-Atomen (22) beträgt, (v) wobei die Erstmarker-Massenbelegung in der zweiten Markermassendeposition (16) höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt und (vi) wobei die Erstmarker-Massenbelegung in der Abstandshalterschicht (32)

höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung in der ersten Markermassendeposition ...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe. Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Kalibrieren eines Röntgenfluoreszenz-Messgeräts. Röntgenfluoreszenz-Messgeräte werden verwendet, um Proben in Bezug auf ihre elementspezifische Zusammensetzung inklusive ihres Tiefenprofils zu untersuchen. Insbesondere werden sie häufig eingesetzt, um qualitativ oder quantitativ die elementare Zusammensetzung einer Probe zerstörungsfrei zu bestimmen.

[0002] Röntgenfluoreszenz-Messgeräte müssen kalibriert werden. Dazu werden Röntgenfluoreszenz-Kalibrierproben eingesetzt, die gemäß dem Stand der Technik dadurch hergestellt werden, dass auf ein Substrat eine Flüssigkeit getropft wird, die eine bekannte Menge eines chemischen Elements oder mehrerer chemischer Elemente enthält. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels soll genau diese Menge des chemischen Elements auf dem Substrat zurückbleiben.

[0003] Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die räumliche Verteilung der Massenbelegung, also die räumliche Verteilung der Masse an Atomen pro Flächeneinheit, signifikante laterale Gradienten und Tiefengradienten aufweist. Wird beim Vermessen der Kalibrierprobe nicht der gesamte Bereich erfasst, in dem die Flüssigkeit aufgebraucht wurde, oder aber variiert die lokale Massenbelegung innerhalb des bestrahlten Bereichs stark, so hängt das Messergebnis von der Stelle ab, an der der Röntgenstrahl auf die Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe auftrifft. Die daraus resultierenden Messabweichungen können beträchtlich sein.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Kalibrieren von Röntgenfluoreszenz-Messgeräten zu verbessern.

[0005] Die Erfindung löst das Problem durch eine Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe mit (a) einem Substrat und (b) einem Schichtsystem, das (i) eine erste Markermassendeposition, die Erstmarker-Atome zumindest eines ersten chemischen Elements enthält, das eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, (ii) eine Abstandshalterschicht, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der ersten Markermassendeposition angeordnet ist, aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist, auf der ersten Markermassendeposition angeordnet ist und eine Abstandshalterschichtdicke von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat, und (iii) eine zweite Markermassendeposition, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der Abstandshalterschicht angeordnet ist und Zweitmarker-Atome zumindest eines zweiten chemischen Elements ent-

hält, das kein Erstmarker-Atom ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist, (iv) wobei eine Zweitmarker-Massenbelegung an Zweitmarker-Atomen in der ersten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache einer Erstmarker-Massenbelegung an Erstmarker-Atomen beträgt, (v) wobei die Erstmarker-Massenbelegung in der zweiten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt und (vi) wobei die Erstmarker-Massenbelegung in der Abstandshalterschicht höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung in der ersten Markermassendeposition beträgt und wobei die Zweitmarker-Massenbelegung in der Abstandshalterschicht höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung in der zweiten Markermassendeposition beträgt.

[0006] Gemäß einem zweiten Aspekt löst die Erfindung das Problem durch ein Verfahren zum Kalibrieren eines Röntgenfluoreszenz-Messgeräts, bei dem eine erfindungsgemäße Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe eingesetzt wird. Die Erfindung löst das Problem zudem durch ein Verfahren zum Kalibrieren eines Röntgenfluoreszenz-Messgeräts, mit den Schritten: (i) Bestrahlen der Kalibrierprobe mit Röntgenstrahlung unter einem Winkel, der kleiner ist als das Fünffache des Totalreflexionswinkels, (ii) Messen von Röntgenfluoreszenzstrahlung, die eine charakteristische Strahlung eines Erstmarker-Atoms oder eines Zweitmarker-Atoms ist, insbesondere mittels eines energiedispersiven Detektors, und (iii) Kalibrieren des Röntgenfluoreszenz-Messgeräts anhand der gemessenen Röntgenfluoreszenzstrahlung.

[0007] Gemäß einem dritten Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Kalibrierprobe zum Kalibrieren eines Röntgenfluoreszenz-Messgeräts.

[0008] Vorteilhaft an der erfindungsgemäßen Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe ist, dass eine deutlich geringere Messunsicherheit erreichbar ist. Mit der erfindungsgemäßen Kalibrierprobe ist es möglich, ein Röntgenfluoreszenz-Messgerät so zu kalibrieren, dass die Massenbelegung eines unbekanntes Elements in einer Probe bestimmt werden kann. Mittels der erfindungsgemäßen Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe sind Messunsicherheiten von unter 5 %, insbesondere von höchstens 3 % erreichbar. Der Grund dafür ist, dass die Massenbelegung der Erstmarker-Atome und der Zweitmarker-Atome mit deutlich kleineren lateralen Gradienten in den Flächenkoordinaten möglich ist. Die gemessene Röntgenfluoreszenz hängt damit in deutlich geringerem Umfang davon ab, wo der Röntgenstrahl auf die Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe trifft.

[0009] Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass es auch möglich ist, nur in einen kleinen, aber hinsichtlich der betreffenden Fläche wohl bekannten Teil des

Substrates eine oder mehrere Markermassendepositionen einzubringen. Mit einer solchen Kalibrierprobe kann insbesondere eine räumliche Lage des Röntgenstrahls kalibriert werden.

[0010] Vorteilhaft ist zudem, dass die Massenbelegungen sowie die Dicke der Abstandshalterschicht bei der Herstellung der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe genau gemessen werden kann. Es ist möglich, die Eigenschaften der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe aus diesen Daten zu berechnen, so dass auch Geräteparameter des Röntgenfluoreszenz-Messgeräts kalibriert werden können.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung wird unter Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe ein Objekt verstanden, dessen Röntgenfluoreszenzverhalten bekannt und dokumentiert ist. Insbesondere ist dieses Verhalten in einem Kalibrierschein enthalten, der der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe eindeutig zugeordnet ist. Insbesondere ist nicht jedes Objekt, das drei oder mehr Schichten aufweist, eine Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe, solange nicht das Verhalten in einem Röntgenfluoreszenz-Messgerät bekannt und dokumentiert ist. Eine Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe ist zudem nur ein solches Objekt, dessen Eigenschaften zeitlich über einen längeren Zeitraum (insbesondere über zumindest zwei Jahre) stabil sind.

[0012] Unter dem Merkmal, dass die erste Markermassendeposition Erstmarker-Atome des zumindest einen ersten chemischen Elements enthält, wird insbesondere verstanden, dass auch zwei oder drei chemische Elemente Erstmarker-Atome sein können. Ein Erstmarker-Atom ist damit ein Atom, das aus einer Gruppe von höchstens drei chemischen Elementen ausgewählt ist, die allesamt eine Kernladungszahl von zumindest 9 haben.

[0013] Unter einer Markermassendeposition wird insbesondere eine Anordnung der Erstmarker-Atome verstanden, die flächig ist. Insbesondere beträgt eine Schichtdicke der Markermassendeposition höchstens 100 Monolagen. Es ist möglich, dass die Markermassendepositionen eine Dicke haben, die kleiner ist als eine Monolage. In diesem Fall enthält die Markermassendeposition auch Atome eines anderen chemischen Elements, vorzugsweise Abstandshalterschicht-Atome.

[0014] Die Erstmarker-Atome sind vorzugsweise in der ersten Markermassendeposition konzentriert. Das heißt, dass die Erstmarker-Atome vorzugsweise ausschließlich in der ersten Markermassendeposition vorhanden sind. Besonders günstig ist es, wenn zumindest 70 %, insbesondere zumindest 90 %, aller Erstmarker-Atome in der ersten Markermassendeposition enthalten sind. Das gleiche gilt vorzugsweise für zweite Markermassendepositionen und, so-

fern vorhanden, auch für die anderen Markermassendepositionen .

[0015] Bilden zwei oder drei chemische Elemente die Erstmarker-Atome, so gelten die angegebenen Merkmale selbstverständlich für diese zwei bzw. drei chemischen Elemente. Kein chemisches Element kann gleichzeitig Erstmarker-Atom und Zweitmarker-Atom oder, sofern vorhanden, Drittmarker-Atom, Viermarker-Atom oder Fünfmärker-Atom sein.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe eine Abdeckschicht, die (a) zwischen dem Substrat und der ersten Markermassendeposition angeordnet ist, insbesondere auf dem Substrat, und/oder (b) zu zumindest 97 Gewichtsprozent aus chemischen Elementen aufgebaut ist, deren Kernladungszahl höchstens 14 beträgt und/oder (c) eine Abdeckschichtdicke (d_c) von höchstens 5 Nanometer, insbesondere höchstens 2 Nanometer, hat.

[0017] Diese Abdeckschicht kann dazu dienen, unerwünschte Strahlungsanteile, die vom Substrat ausgehen, zu minimieren. Günstig ist es, wenn die Erstmarker-Massenbelegung in der Abdeckschicht höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung in der ersten Markermassendeposition beträgt und/oder die Zweitmarker-Massenbelegung in der Abdeckschicht höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung in der zweiten Markermassendeposition beträgt. Je weniger Marker-Atome in der Abdeckschicht vorhanden sind, desto vorteilhafter ist dies.

[0018] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Schichtsystem (i) eine zweite Abstandshalterschicht, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der zweiten Markermassendeposition angeordnet ist, aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist, auf der zweiten Markermassendeposition angeordnet ist und eine zweite Abstandshalterschichtdicke von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat, (ii) eine dritte Markermassendeposition, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der zweiten Abstandshalterschicht angeordnet ist und Drittmarker-Atome zumindest eines dritten chemischen Elements enthält, das weder ein Erstmarker-Atom noch ein Zweitmarker-Atom ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist, (iii) wobei eine Drittmarker-Massenbelegung an Drittmarker-Atomen in der ersten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung beträgt und in der zweiten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt. Auf diese Weise kann anhand der Röntgenfluoreszenzstrahlung von zwei verschiedenen Markerelementen die Massendeposi-

tion eines Elementes mithilfe eines anderen bestimmt werden.

[0019] Ist eine dritte Markermassendeposition vorhanden, kann der Einfallswinkel θ_E des Röntgenstrahls auf die Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe kalibriert werden. Hierbei werden die auf die jeweiligen Fluoreszenzproduktionsquerschnitte, Detektionseffizienzen und Massenbelegungen normierten Röntgenfluoreszenzintensitäten von drei Markerelementen einer gut bekannten oder mithilfe eines bereits kalibrierten anderen Röntgenfluoreszenzaufbaus gut charakterisierten Kalibrierprobe der hier vorgeschlagenen Art (Mehrelementmehrfachschichtsystem) ermittelt. Das Verhältnisse dieser drei normierten Röntgenfluoreszenzintensitäten gestattet die Berechnung von zwei Unbekannten, d.h. eine zweite Massenbelegung und den Einfallswinkel (oder die Photonenenergie der Anregungsstrahlung oder die Detektionseffizienz), aus der bekannten ersten Massenbelegung.

[0020] Besonders bevorzugt hat das Schichtsystem (iv) eine dritte Abstandshalterschicht, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der dritten Markermassendeposition angeordnet ist, aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens **14** aufgebaut ist, auf der dritten Markermassendeposition angeordnet ist und eine dritte Abstandshalterschichtdicke von zumindest 1 Nanometer und höchstens **30** Nanometer hat, (v) einer vierten Markermassendeposition, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der dritten Abstandshalterschicht angeordnet ist und Viertmarker-Atome zumindest eines vierten chemischen Elements enthält, das weder ein Erstmarker-Atom noch ein Zweitmarker-Atom noch ein Drittmarker-Atom ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist, (vi) wobei eine Viertmarker-Massenbelegung an Viertmarker-Atomen in der ersten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung beträgt, in der zweiten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt und in der dritten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Drittmarker-Massenbelegung beträgt.

[0021] Ist eine vierte Markermassendeposition vorhanden, kann die Anregungsenergie des verwendeten Röntgenfluoreszenzmessaufbaus kalibriert werden.

[0022] Günstig ist es, wenn die Drittmarker-Massenbelegung in der ersten Abstandshalterschicht und der zweiten Abstandshalterschicht höchstens das 0,1-fache der Drittmarker-Massenbelegung in der dritten Markermassendeposition beträgt.

[0023] Um auch die Detektoreffizienz des Röntgenfluoreszenz-Messgeräts als vierte unbekanntes Grö-

ße kalibrieren zu können, ist es vorteilhaft, wenn das Schichtsystem (vii) eine vierte Abstandshalterschicht, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der vierten Markermassendeposition angeordnet ist, aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens **14** aufgebaut ist, auf der vierten Markermassendeposition angeordnet ist und eine vierte Abstandshalterschichtdicke (dA_4) von zumindest 1 Nanometer und höchstens **30** Nanometer hat, (viii) eine fünfte Markermassendeposition, die auf einer vom Substrat abgewandten Seite der vierten Abstandshalterschicht angeordnet ist und Fünftmarker-Atome zumindest eines fünften chemischen Elements enthält, das eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist, (ix) wobei eine Fünftmarker-Massenbelegung an Fünftmarker-Atomen in der ersten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung beträgt, in der zweiten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt, in der dritten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Drittmarker-Massenbelegung beträgt und in der vierten Markermassendeposition höchstens das 0,1-fache der Viertmarker-Massenbelegung beträgt.

[0024] Die Viertmarker-Massenbelegung in der ersten Abstandshalterschicht und der zweiten Abstandshalterschicht beträgt vorzugsweise höchstens das 0,1-fache der Viertmarker-Massenbelegung in der vierten Markermassendeposition.

[0025] Vorzugsweise sind die Erstmarker-Atome ausgewählt aus der Gruppe, die die folgenden chemischen Elemente umfasst: Magnesium, Aluminium, Silizium, Argon, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Krypton, Zirkonium, Molybdän, Rhodium, Palladium, Silber, Zinn, Lanthan, Wolfram, Iridium, Platin, Gold, Blei. Je nach für die Kalibrierung relevantem Photonenenergiebereich der elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung können auch andere Elemente verwendet werden.

[0026] Günstig ist es, wenn die Zweitmarker-Atome, insbesondere auch die Drittmarker-Atome, besonders bevorzugt alle Marker-Atome, aus dieser Gruppe ausgewählt sind.

[0027] Die folgenden Kombinationen aus Erstmarker-Atomen, Zweitmarker-Atomen und gegebenenfalls weiteren Markeratomen sind besonders vorteilhaft, wobei in der Klammer stets zunächst das Erstmarker-Atom und danach das Zweitmarker-Atom und gegebenenfalls die weiteren Marker-Atome aufgeführt sind: (Titan, Kupfer), (Nickel, Chrom, Titan), (Mangan, Kobalt, Kupfer), (Titan, Chrom, Eisen, Kupfer), (Magnesium, Aluminium, Titan), (Vanadium, Mangan, Kobalt, Kupfer), (Aluminium, Titan, Chrom, Nickel, Gold, Molybdän) und (Magnesium, Vanadium, Mangan, Kobalt, Kupfer).

[0028] Die erste Markermassendeposition hat vorzugsweise eine Markermassendeposition-Schichtdicke von höchstens 5 Nanometern. Alternativ oder zusätzliche hat die zweite Markermassendeposition eine zweite Markermassendeposition-Schichtdicke von höchstens 5 Nanometern. Besonders günstig ist es, wenn alle Markermassendepositionen höchstens 5 Nanometer dick sind. Auf diese Weise kann sich ein weitgehend ungestörtes Feld aus stehenden Röntgenwellen ausbilden, was eine besonders geringe Messunsicherheit ermöglicht.

[0029] Vorzugsweise haben die Markermassendepositionen eine Massenbelegung an Marker-Atomen, die so klein ist, dass sich im Schichtsystem beim Bestrahlen der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe mit Röntgenstrahlung ein stehendes Wellenfeld ausbildet. Das Wellenfeld bewirkt eine Modifikation (Abschwächung oder Verstärkung) der effektiven Anregungsintensität der einfallenden Röntgenstrahlung in verschiedenen Tiefen der Probe. Da die emittierte Röntgenfluoreszenzintensität proportional zur effektiven Anregungsintensität ist, welche ihrerseits von der Tiefenstruktur der Kalibrierprobe bestimmt ist, lassen sich dadurch die Verhältnisse der elementspezifischen Röntgenfluoreszenzstrahlung kontrolliert verändern. Dadurch können bei bekannten Massenbelegungen der Markerelemente und bekannten Abständen zwischen ihnen, eine Anzahl unbekannter Parameter bestimmt werden, die der Anzahl der Abstandsschichten entspricht. Diese Parameter gestatten die Bestimmung einer unbekanntenen Massenbelegung, des Einfallswinkel, der Photonenenergie der einfallenden (anregenden) Röntgenstrahlung oder der Detektionseffizienz bei einer Photonenenergie.

[0030] Vorzugsweise beträgt eine Massenbelegung an Erstmarker-Atom an der ersten Markermassendeposition 100 Femtogramm bis 100 Nanogramm, insbesondere bis 10 Mikrogramm, pro Quadratzentimeter. Es hat sich herausgestellt, dass derartige Massenbelegungen zu gut auswertbaren Ergebnissen führen. Die Massenbelegung an Zweitmarker-, Drittmarker-, Viertmarker- und Fünfmarker-Atomen liegen, sofern die entsprechenden Markermassendepositionen existieren, im gleichen Intervall.

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Massenbelegungen an Marker-Atomen und die zumindest eine Abstandshalterschichtdicke so gewählt, dass ein Winkelintervall existiert, für das gilt, dass bei Bestrahlen der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe mit Röntgenstrahlen unter einem Einstrahlwinkel, der im Winkelintervall liegt, eine auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, die Detektionseffizienz und die Massenbelegung normierten erste Röntgenfluoreszenzintensität von Erstmarker-Atomen sich um zumindest 10 % von einer zweiten auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, Detektionseffizienz und Massenbelegung normierten Rönt-

genfluoreszenzintensität von Zweitmarker-Atomen unterscheidet. In anderen Worten kann dann ein Einstrahlwinkel in dem Winkelintervall gewählt werden und durch Messen der Röntgenfluoreszenzintensitäten von Erstmarker-Atomen einerseits und Zweitmarker-Atomen andererseits kann der tatsächliche Einfallswinkel θ_E bestimmt werden.

[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Massenbelegungen an Marker-Atomen und die zumindest eine Abstandshalterschichtdicke so gewählt, dass ein Winkelintervall existiert, für das gilt, dass bei Bestrahlen der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe mit Röntgenstrahlen unter einem Einstrahlwinkel, der im Winkelintervall liegt, eine auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, die Detektionseffizienz und die Massenbelegung normierten Röntgenfluoreszenzintensität von Marker-Atomen sich um zumindest 10 % von einer weiteren auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, Detektion und Massenbelegung normierten Röntgenfluoreszenzintensität von anderen Marker-Atomen aus allen anderen Markermassendepositionen unterscheidet.

[0033] Günstig ist es, wenn das Substrat eine mittlere Rauheit nach DIN EN ISO 4287:2010 von höchstens 5 Nanometer, insbesondere höchstens 1 Nanometer, hat. Soll die Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe für weiche Röntgenstrahlung bis 2 keV verwendet werden, ist eine mittlere Rauheit von höchstens 5 Nanometern vorteilhaft. Soll die Kalibrierprobe für harte Röntgenstrahlung von über 5 keV verwendet werden, sollte die mittlere Rauheit höchstens 1 Nanometer betragen. Dazwischen sollte die Rauheit 2 nm nicht überschreiten.

[0034] In anderen Worten hat die Röntgenstrahlung vorzugsweise eine Strahlungsenergie von mehr als 5 keV und eine Rauheit (Ra) des Probensubstrates (12) nach DIN EN ISO 4287:2010 beträgt höchstens 1 Nanometer. Alternativ liegt die Strahlungsenergie der Röntgenstrahlung (18) zwischen 0.05 keV und 5 keV und die Rauheit (Ra) des Probensubstrates beträgt höchstens 5 Nanometer unterhalb von 2 keV und höchstens 2 Nanometer unterhalb von 5 keV.

[0035] Enthält die Kalibrierprobe mehr als zwei Markermassendepositionen, so umfasst ein erfindungsgemäßes Verfahren vorzugsweise die Schritte des Messen von Röntgenfluoreszenzstrahlung, die eine charakteristische Strahlung aller Marker-Atome, insbesondere mittels eines energiedispersiven Detektors, und des Kalibrieren des Röntgenfluoreszenz-Messgeräts anhand der gemessenen Röntgenfluoreszenzstrahlungen beinhalten.

[0036] Im Folgenden wird die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Funktionsweise der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe,

Fig. 2 einen schematischen Aufbau einer Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe gemäß einer ersten Ausführungsform,

Fig. 3a die Abhängigkeit der Intensität der auf den jeweiligen Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, die Detektionseffizienz und elementspezifische Massenbelegung normierten Röntgenfluoreszenzstrahlung vom Einfallswinkel θ_E für die Strahlungsanteile, die von den Ni-, Cr- und Ti-Atomen stammen bei einer der Röntgenstrahlung von 8,04 keV,

Fig. 3b die gleiche Abhängigkeit für die gleiche Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe bei Röntgenstrahlung mit 17,44 keV,

Fig. 3c das Verhältnis der auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt normierten zweiten Röntgenfluoreszenzintensität der Zweitmarker-Atome **22.i** in Form der Chrom-Atome und -Atome jeweils zum auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt normierten ersten Röntgenfluoreszenzintensität der Erstmarker-Atome in Form der Nickel-Atome und

Fig. 4 den schematischen Aufbau einer Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe gemäß einer zweiten Ausführungsform.

[0037] **Fig. 1** zeigt schematisch eine Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe **10**, die ein Substrat **12** und darüber eine erste Markermassendeposition **14** und eine zweite Markermassendeposition **16** aufweist. Wird Röntgenstrahlung **18** unter einem Einfallswinkel θ_E eingestrahlt, der kleiner ist als ein Totalreflexionswinkel θ_T , so kommt es zu einem stehenden Wellenfeld **20** aus Röntgenstrahlen, das schematisch angedeutet ist. Je nach Struktur des Schichtsystems kann aber auch ein mit der Tiefe abfallendes Feld ohne ausgeprägte Wellenstruktur auftreten und vorteilhaft genutzt werden, da die Feldstärke in unterschiedlichen Tiefen einfallswinkelabhängig ausreichend variiert. Die Striche symbolisieren die stehenden Röntgenstrahlen, die Länge der Striche die Amplitude. Es ist zu erkennen, dass die Amplitude umso kleiner ist, je geringer der Abstand zum Substrat **12** wird.

[0038] Das stehende Wellenfeld **20** wechselwirkt mit Erstmarker-Atomen **22.i** ($i = 1, 2, \dots$) der ersten Markermassendeposition **14** und Zweitmarker-Atomen **24.j** ($j = 1, 2, \dots$) der zweiten Markermassendeposition **16**. Daraus resultiert Röntgenfluoreszenzstrahlung **26**, die mittels eines Detektors **28** ermittelt werden kann. Beispielsweise ist der Detektor so angeordnet, dass er die Röntgenfluoreszenzstrahlung **26** unter einem Ausfallswinkel θ_A von $\theta_A = 90^\circ$ erfasst.

[0039] **Fig. 2** zeigt eine erfindungsgemäße Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe **10**, die ein Substrat **12** aus Silizium hat, auf dem eine Abdeckschicht **30** angeordnet ist. Die Abdeckschicht **30** besteht aus Kohlenstoff und hat eine Dicke d_{30} von 2 bis 3 Nanometer.

[0040] Auf der Abdeckschicht **30** ist die erste Markermassendeposition **14** angeordnet, die aus den Erstmarker-Atomen **22.i** aufgebaut ist. Im vorliegenden Fall sind die Erstmarker-Atome **22.i** Nickelatome. Eine Markermassendepositionsschichtdicke d_{14} der ersten Markermassendeposition **14** beträgt eine Monolage.

[0041] Auf der ersten Markermassendeposition **14** ist eine Abstandshalterschicht **32** angeordnet, die aus Kohlenstoff besteht. Eine Abstandshalterdicke d_{32} der Abstandshalterschicht **32** beträgt im vorliegenden Fall **10** bis 15 Nanometer.

[0042] Auf der Abstandshalterschicht **32** ist die zweite Markermassendeposition **16** angeordnet. Die Zweitmarker-Atome **24.j** sind im vorliegenden Fall Titan- und Chromatome. Eine Dicke d_{16} der zweiten Markermassendeposition **16** beträgt im vorliegenden Fall eine Monolage. Auf der zweiten Markermassendeposition **16** ist eine Deckschicht **34** angeordnet, die aus Kohlenstoff besteht und die zweite Markermassendeposition gegen Verschleiß schützt. Eine Deckschichtdicke d_{34} der Deckschicht **34** liegt zwischen 2 und 3 Nanometer.

[0043] Die Markermassendepositionen **14**, **16** sowie die Deckschicht **34**, die Abstandshalterschicht **32** und die Abdeckschicht **30** bilden zusammen ein Schichtsystem **36**, dessen Dicke d_{36} im vorliegenden Fall d_{36} zwischen 14,4 und 21,4 Nanometer beträgt.

[0044] **Fig. 3a** zeigt die Abhängigkeit der Intensität der auf den jeweiligen Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, die Detektionseffizienz und elementspezifische Massenbelegung normierten Röntgenfluoreszenzstrahlung **26** vom Einfallswinkel θ_E für die Strahlungsanteile, die von den Ni-, Cr- und Ti-Atomen stammen. Ebenfalls eingezeichnet ist der Totalreflexionswinkel θ_T . Für die Abstandshalterdicke gilt $d_{32} = 10$ Nanometer. Die Energie der Röntgenstrahlung ist 8,04 keV.

[0045] **Fig. 3b** zeigt die gleiche Abhängigkeit für die gleiche Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe bei Röntgenstrahlung mit 17,44 keV. Durch Verändern des Einfallswinkels θ_E wird die in den **Fig. 3a** und **Fig. 3b** gezeigte Kurve erhalten. Durch Vergleich des so gemessenen Ist-Verlaufs mit dem Verlauf der **Fig. 3a** und **Fig. 3b** kann eine etwaige Fehljustage des zu kalibrierenden Röntgenfluoreszenz-Messgeräts festgestellt werden.

[0046] Fig. 3c zeigt das Verhältnis der auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt normierten zweiten Röntgenfluoreszenzintensität der Zweitmarker-Atome **22.i** in Form der Chrom-Atome und -Atome jeweils zum auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt normierten ersten Röntgenfluoreszenzintensität der Erstmarker-Atome **22.i** in Form der Nickel-Atome. Die Nickelatome sind eindeutig durch ihre K_{α} und K_{β} Fluoreszenzstrahlung (oder ersatzweise niederenergetische L-Strahlung) an zwei zugehörigen Photonenenergien mithilfe eines energie-dispersiven Detektors bestimmbar. Aus dem mittels eines energie-dispersiven Detektors gemessenen Verhältnis kann die Effizienz des Detektors kalibriert werden. Hierzu werden zwei bekannte Markerelementdepositionen, deren normierte, aber auch durch den Einfallswinkel mitbestimmte Röntgenfluoreszenzintensitäten durch die Dicke der zugehörigen Abstandshalterschicht definiert werden, genutzt, um das Verhältnis der mit dem Detektor gemessen mit den berechneten Röntgenfluoreszenzintensitäten zu vergleichen. Dadurch kann die Effizienz des Detektors bei einer Photonenenergie bestimmt werden.

[0047] Fig. 4 zeigt eine zweite Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe **10**, die zusätzlich zu den in **Fig. 2** beschriebenen Schichten eine zweite Abstandshalterschicht **38** (die - wie die bisher und im Folgenden genannten Abstandshalterschichten aus Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens **14** - z.B. Kohlenstoff aufgebaut ist) besitzt, deren zweite Abstandshalterschichtdicke d_{38} bei $d_{38} = 10$ nm liegt. Bei mehreren Abstandshalterschichten können die Dicken dieser Schichten jeweils gleich oder unterschiedlich sein.

[0048] Auf der zweiten Abstandshalterschicht **38** ist eine dritte Markermassendeposition **40** aus Drittmarker-Atomen **42.k** in Form von Mo-Atomen angeordnet.

[0049] Eine dritte Markermassendepositionsschichtdicke d_{40} beträgt im vorliegenden Fall ebenfalls rund eine Monolage, was ca. 0,25 Nanometern entspricht.

[0050] Auf der dritten Markermassendeposition **40** ist eine dritte Abstandshalterschicht **44** angeordnet, die eine dritte Abstandshalterschichtdicke d_{44} von bspw. 10 Nanometern hat.

[0051] Auf der dritten Abstandshalterschicht **44** ist eine vierte Markermassendeposition **46** aus z.B. Ag aus vierten Marker-Atomen **48.m** ($m = 1, 2, \dots$) angeordnet. Eine vierte Markermassendepositionsdicke d_{46} beträgt im vorliegenden Fall ebenfalls etwa eine Monolage (rund 0,25 nm).

[0052] Auf der vierten Markermassendeposition **46** ist eine vierte Abstandshalterschicht **50** angeordnet,

deren vierte Abstandshalterschichtdicke d_{50} im vorliegenden Fall $d_{50} = 10$ Nanometer beträgt und die aus C aufgebaut ist. Die fünf Marker-Atome **54** sind im vorliegenden Fall Vanadium-Atome, eine fünfte Markermassendepositionsdicke d_{52} beträgt im vorliegenden Fall eine Monolage. Auf der fünften Markermassendeposition ist die C-Deckschicht **34** angeordnet, die im vorliegenden Fall eine Schichtdicke d_{36} von 3 Nanometern hat.

Bezugszeichenliste

10	Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe
12	Substrat
14	erste Markermassendeposition
16	zweite Markermassendeposition
18	Röntgenstrahlung
20	Wellenfeld
22	Erstmarker-Atom
24	Zweitmarker-Atom
26	Röntgenfluoreszenzstrahlung
28	Detektor
30	Abdeckschicht
32	Abstandshalterschicht
34	Deckschicht
36	Schichtsystem
38	zweite Abstandshalterschicht
40	vierte Abstandshalterschicht
42	Drittmarker-Atom
44	dritte Abstandshalterschicht
46	vierte Markermassendeposition
48	Viertmarker-Atom
50	vierte Abstandshalterschicht
52	fünfte Markermassendeposition
54	Fünftmarker-Atom
θ_T	Totalreflexionswinkel
θ_A	Ausfallswinkel
θ_E	Einfallswinkel
N	Normalenrichtung
i,j,k,m,n	Laufindizes
d	Dicke

d₃₂	erste Abstandshalterschichtdicke
d₃₈	zweite Abstandshalterschichtdicke
d₄₄	dritte Abstandshalterschichtdicke
d₅₀	vierte Abstandshalterschichtdicke
d₁₄	erste Markermassendepositionsschichtdicke
d₁₆	zweite Markermassendepositionsschichtdicke
d₄₀	dritte Markermassendepositionsschichtdicke
d₄₆	vierte Markermassendepositionsschichtdicke
d₅₂	fünfte Markermassendepositionsschichtdicke

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN ISO 4287:2010 [0033]

Patentansprüche

1. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) mit

- (a) einem Substrat (12) und
- (b) einem Schichtsystem (36), das
 - (i) eine erste Markermassendeposition (14), die Erstmarker-Atome (22) zumindest eines ersten chemischen Elements enthält, das eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat,
 - (ii) eine Abstandshalterschicht (32), die
 - auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der ersten Markermassendeposition (14) angeordnet ist,
 - aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist,
 - auf der ersten Markermassendeposition (14) angeordnet ist und
 - eine Abstandshalterschichtdicke (d_{32}) von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat, und
 - (iii) eine zweite Markermassendeposition (16), die
 - auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der Abstandshalterschicht (32) angeordnet ist und
 - Zweitmarker-Atome (24) zumindest eines zweiten chemischen Elements enthält, das kein Erstmarker-Atom (22) ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist,
 - (iv) wobei eine Zweitmarker-Massenbelegung an Zweitmarker-Atomen (24) in der ersten Markermassendeposition (14) höchstens das 0,1-fache einer Erstmarker-Massenbelegung an Erstmarker-Atomen (22) beträgt,
 - (v) wobei die Erstmarker-Massenbelegung in der zweiten Markermassendeposition (16) höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt und
 - (vi) wobei die Erstmarker-Massenbelegung in der Abstandshalterschicht (32) höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung in der ersten Markermassendeposition (14) beträgt und wobei die Zweitmarker-Massenbelegung in der Abstandshalterschicht (32) höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung in der zweiten Markermassendeposition (16) beträgt.

2. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** eine Abdeckschicht (30), die

- (a) zwischen dem Substrat (12) und der ersten Markermassendeposition (14) angeordnet ist, insbesondere auf dem Substrat (12), und/oder
- (b) zu zumindest 97 Gewichtsprozent aus chemischen Elementen aufgebaut ist, deren Kernladungszahl höchstens 14 beträgt und/oder
- (c) eine Abdeckschichtdicke (d_c) von höchstens 5 Nanometer, insbesondere höchstens 2 Nanometer, hat.

3. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schichtsystem (36)

- (i) eine zweite Abstandshalterschicht (38), die

- auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der zweiten Markermassendeposition (16) angeordnet ist,
- aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist,
- auf der zweiten Markermassendeposition (16) angeordnet ist und
- eine zweite Abstandshalterschichtdicke (d_{A2}) von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat,
- (ii) eine dritte Markermassendeposition (40), die
 - auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der zweiten Abstandshalterschicht (38) angeordnet ist und
 - Drittmarker-Atome (42) zumindest eines dritten chemischen Elements enthält, das weder ein Erstmarker-Atom (22) noch ein Zweitmarker-Atom (24) ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist,
 - (iii) wobei eine Drittmarker-Massenbelegung an Drittmarker-Atomen (42)
 - in der ersten Markermassendeposition (14) höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung beträgt und
 - in der zweiten Markermassendeposition (16) höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt.

4. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schichtsystem (36)

- (iv) eine dritte Abstandshalterschicht (44), die
 - auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der dritten Markermassendeposition (40) angeordnet ist,
 - aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist,
 - auf der dritten Markermassendeposition (40) angeordnet ist und
 - eine dritte Abstandshalterschichtdicke (d_{A3}) von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat,
 - (v) einer vierte Markermassendeposition (46), die
 - auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der dritten Abstandshalterschicht (44) angeordnet ist und
 - Viertmarker-Atome (48) zumindest eines vierten chemischen Elements enthält, das weder ein Erstmarker-Atom (22) noch ein Zweitmarker-Atom (24) noch ein Drittmarker-Atom (42) ist und eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist,
 - (vi) wobei eine Viertmarker-Massenbelegung an Viertmarker-Atomen (48)
 - in der ersten Markermassendeposition (14) höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung beträgt,
 - in der zweiten Markermassendeposition (16) höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt und
 - in der dritten Markermassendeposition (40) höchstens das 0,1-fache der Drittmarker-Massenbelegung beträgt.

5. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schichtsystem (36) (vii) eine vierte Abstandshalterschicht (50), die

- auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der vierten Markermassendeposition (46) angeordnet ist,
- aus Abstandshalterschicht-Atomen mit einer Kernladungszahl von höchstens 14 aufgebaut ist,
- auf der vierten Markermassendeposition (46) angeordnet ist und
- eine vierte Abstandshalterschichtdicke (d_{A4}) von zumindest 1 Nanometer und höchstens 30 Nanometer hat,
- (viii) eine fünfte Markermassendeposition (52), die

 - auf einer vom Substrat (12) abgewandten Seite der vierten Abstandshalterschicht angeordnet ist und
 - Fünftmarker-Atome zumindest eines fünften chemischen Elements enthält, das eine Kernladungszahl von zumindest 9 hat, aufweist,
 - (ix) wobei eine Fünftmarker-Massenbelegung an Fünftmarker-Atomen in der ersten Markermassendeposition (14) höchstens das 0,1-fache der Erstmarker-Massenbelegung beträgt,

in der zweiten Markermassendeposition (16) höchstens das 0,1-fache der Zweitmarker-Massenbelegung beträgt,

in der dritten Markermassendeposition (40) höchstens das 0,1-fache der Drittmarker-Massenbelegung beträgt und

in der vierten Markermassendeposition (46) höchstens das 0,1-fache der Viertmarker-Massenbelegung beträgt.

6. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- (a) die Erstmarker-Atome (22) ausgewählt sind aus der Gruppe, die die folgenden chemischen Elemente umfasst: Magnesium, Aluminium, Silizium, Argon, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Krypton, Zirkonium, Molybdän, Rhodium, Palladium, Silber, Zinn, Lanthan, Wolfram, Iridium, Platin, Gold, Blei und/oder dass
- (b) die Zweitmarker-Atome (24) ausgewählt sind aus der Gruppe, die die folgenden chemischen Elemente umfasst: Magnesium, Aluminium, Silizium, Argon, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Krypton, Zirkonium, Molybdän, Rhodium, Palladium, Silber, Zinn, Lanthan, Wolfram, Iridium, Platin, Gold, Blei.

7. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- (a) die erste Markermassendeposition (14) eine erste Markermassendepositionsschichtdicke (d_{14}) von höchstens 5 Nanometer hat und/oder
- (b) die zweite Markermassendeposition (16) eine zweite Markermassendepositionsschichtdicke (d_{16}) von höchstens 5 Nanometer hat.

8. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Markermassendepositionen eine Massenbelegung an Marker-Atomen haben, die so klein ist, dass sich im Schichtsystem (36) beim Bestrahlen der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) mit Röntgenstrahlung (18) ein stehendes Wellenfeld (20) ausbildet.

9. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- (a) eine Massenbelegung (Masse pro Fläche) an Erstmarker-Atomen (22) in der ersten Markermassendeposition (14) 10 Mikrogramm bis 100 Nanogramm pro Quadratcentimeter beträgt und/oder
- (b) eine Massenbelegung an Zweitmarker-Atomen (24) in der zweiten Markermassendeposition (16) 100 Femtogramm bis 10 Mikrogramm pro Quadratcentimeter beträgt und/oder
- (c) eine Massenbelegung an Drittmarker-Atomen (42) in der dritten Markermassendeposition (40) 100 Femtogramm bis 10 Mikrogramm pro Quadratcentimeter beträgt und/oder
- (d) eine Massenbelegung an Viertmarker-Atomen (48) in der vierten Markermassendeposition (46) 100 Femtogramm bis 10 Mikrogramm pro Quadratcentimeter beträgt und/oder
- (e) eine Massenbelegung an Fünftmarker-Atomen in der fünften Markermassendeposition (52) 100 Femtogramm bis 10 Mikrogramm pro Quadratcentimeter beträgt.

10. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Massenbelegungen an Marker-Atomen und die zumindest eine Abstandshalterschichtdicke (d) so gewählt sind, dass ein Winkelintervall (W) existiert, für das gilt, dass bei Bestrahlen der Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) mit Röntgenstrahlung (18) unter einem Einstrahlwinkel, der im Winkelintervall (W) liegt, eine auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, Detektionseffizienz und Massenbelegung normierte erste Röntgenfluoreszenzintensität von Erstmarker-Atomen (22) sich um zumindest 10% von einer zweiten auf den Fluoreszenzproduktionsquerschnitt, Detektionseffizienz und Massenbelegung normierten Röntgenfluoreszenzintensität von Zweitmarker-Atomen (24) unterscheidet.

11. Röntgenfluoreszenz-Kalibrierprobe (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (12) eine mittlere Rauheit (R_a) nach DIN EN ISO 4287:2010 von höchstens 5 Nanometer, insbesondere höchstens 1 Nanometer, hat.

12. Verfahren zum Kalibrieren eines Röntgenfluoreszenz-Messgeräts, mit den Schritten:

- (i) Bestrahlen der Kalibrierprobe mit Röntgenstrahlung (18) unter einem Winkel, der kleiner ist als das Fünffache des Totalreflexionswinkels (θ_T),
- (ii) Messen von Röntgenfluoreszenzstrahlung (26), die eine charakteristische Strahlung eines Erstmarker-Atoms (22) oder eines Zweitmarker-Atoms (24) ist, insbesondere mittels eines energiedispersiven Detektors (28), und
- (iii) Kalibrieren des Röntgenfluoreszenz-Messgeräts anhand der gemessenen elementspezifischen Röntgenfluoreszenzstrahlung (26).

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- (a) die Röntgenstrahlung (18) eine Strahlungsenergie von mehr als 5 keV hat und eine Rauheit (R_a) des Substrates (12) nach DIN EN ISO 4287:2010 höchstens 1 Nanometer beträgt oder
- (b) die Strahlungsenergie der Röntgenstrahlung (18) zwischen 0.05 keV und 5 keV liegt und die Rauheit (R_a) des Substrates (12) höchstens 5 Nanometer unterhalb von 2 keV und höchstens 2 Nanometer unterhalb von 5 keV beträgt.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

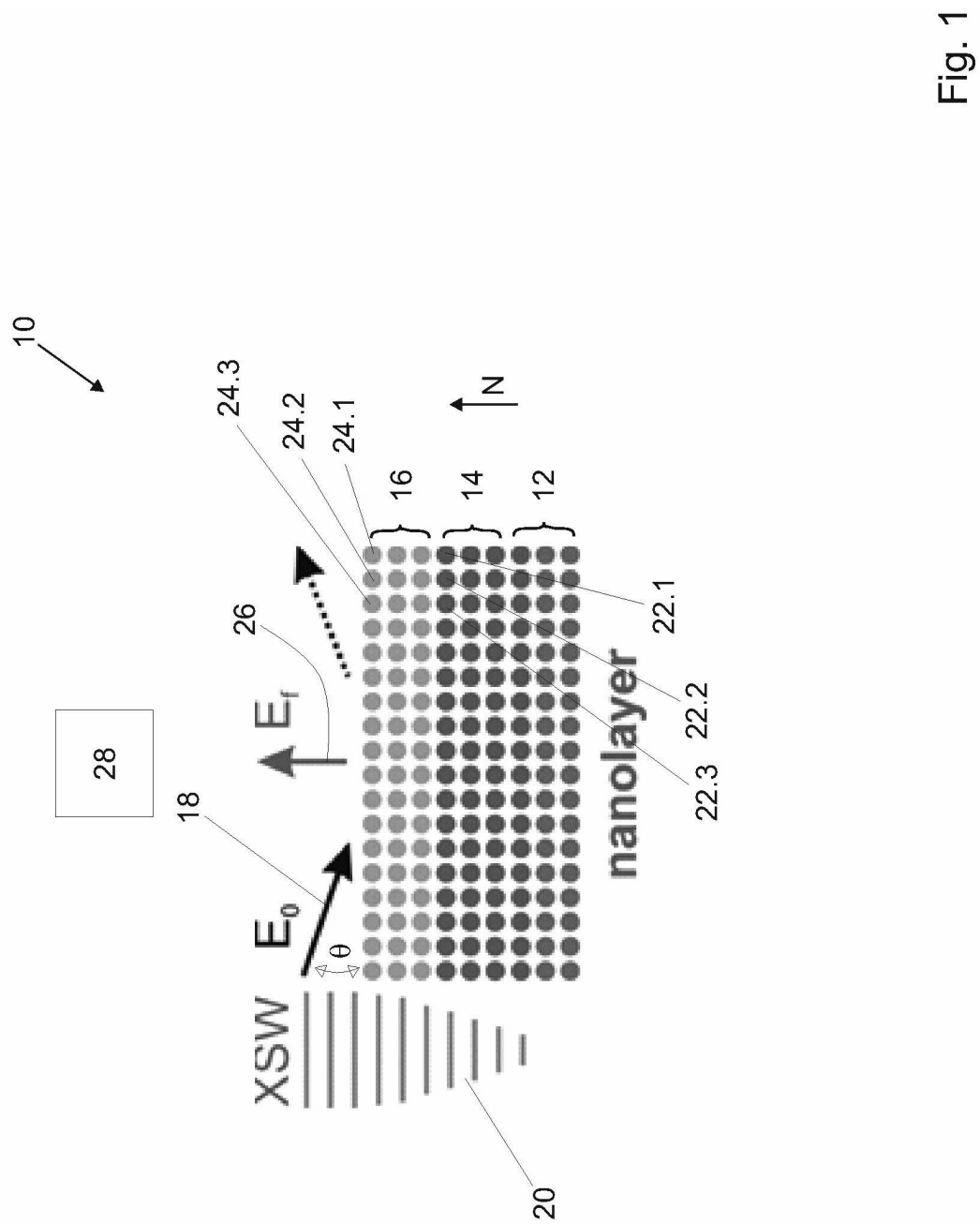


Fig. 1

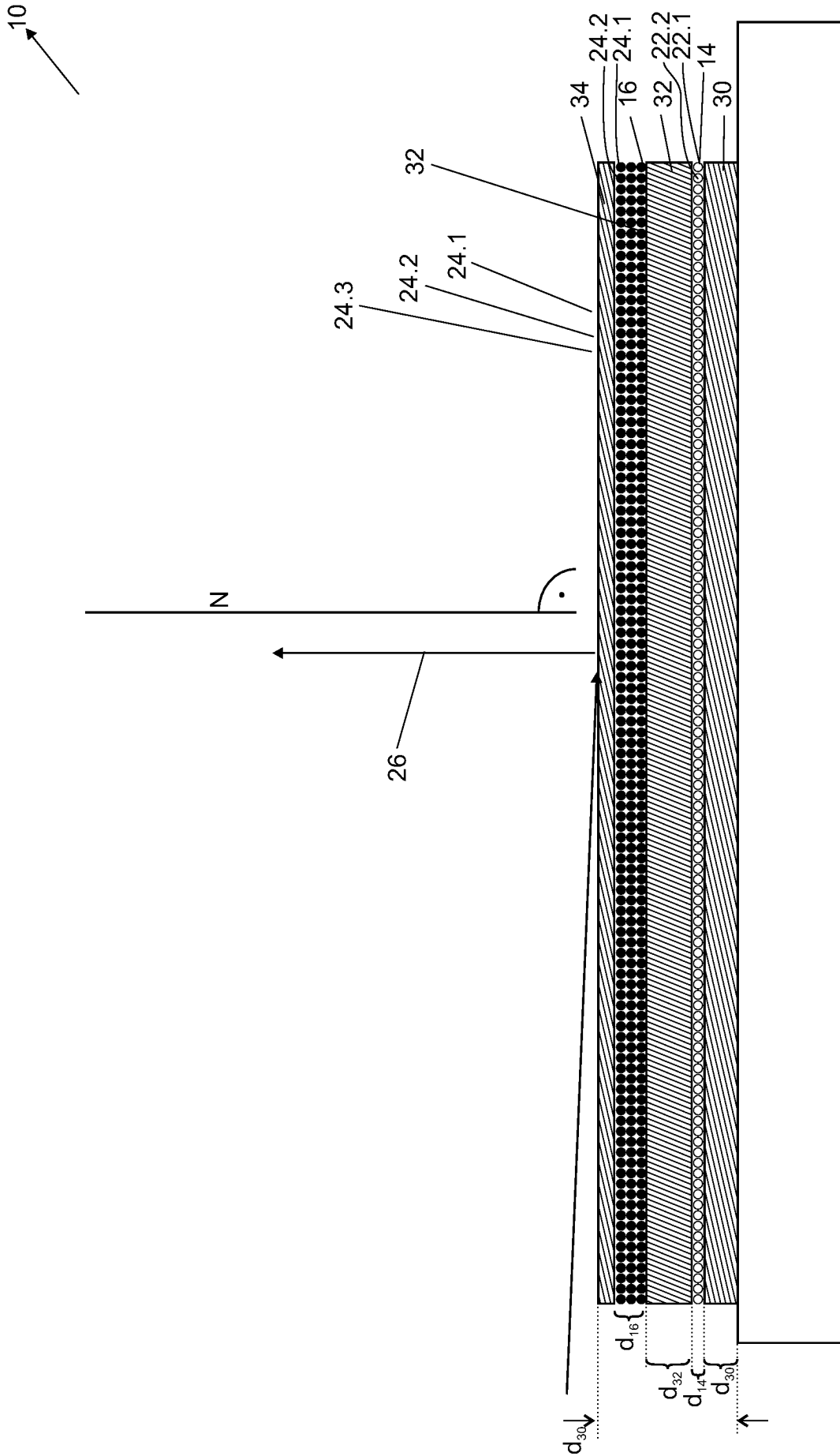


Fig. 2

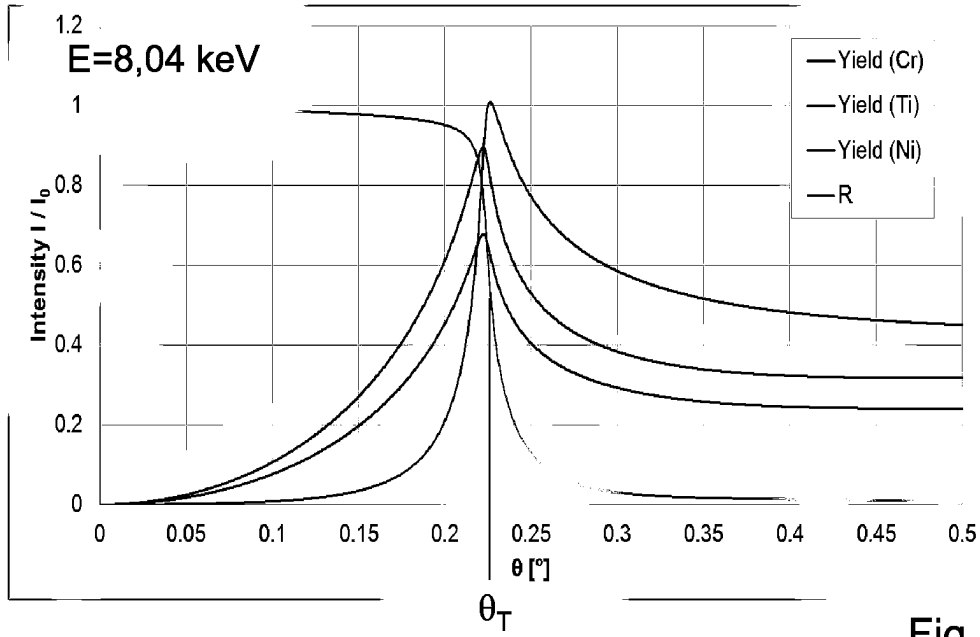


Fig. 3a

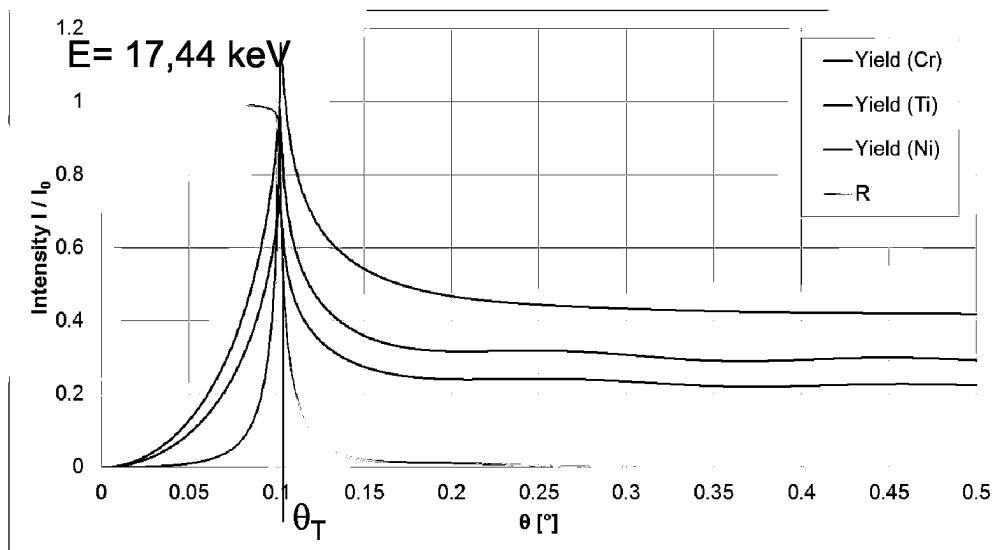


Fig. 3b

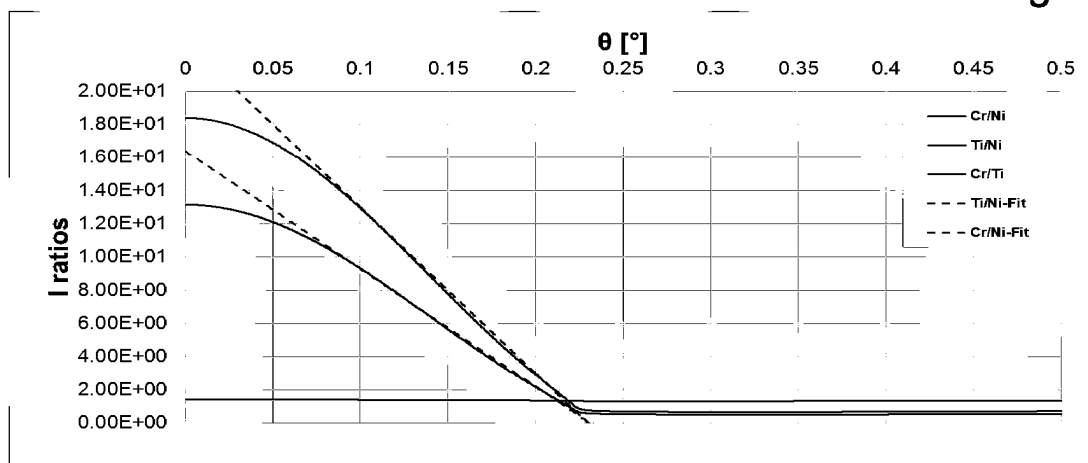


Fig. 3c

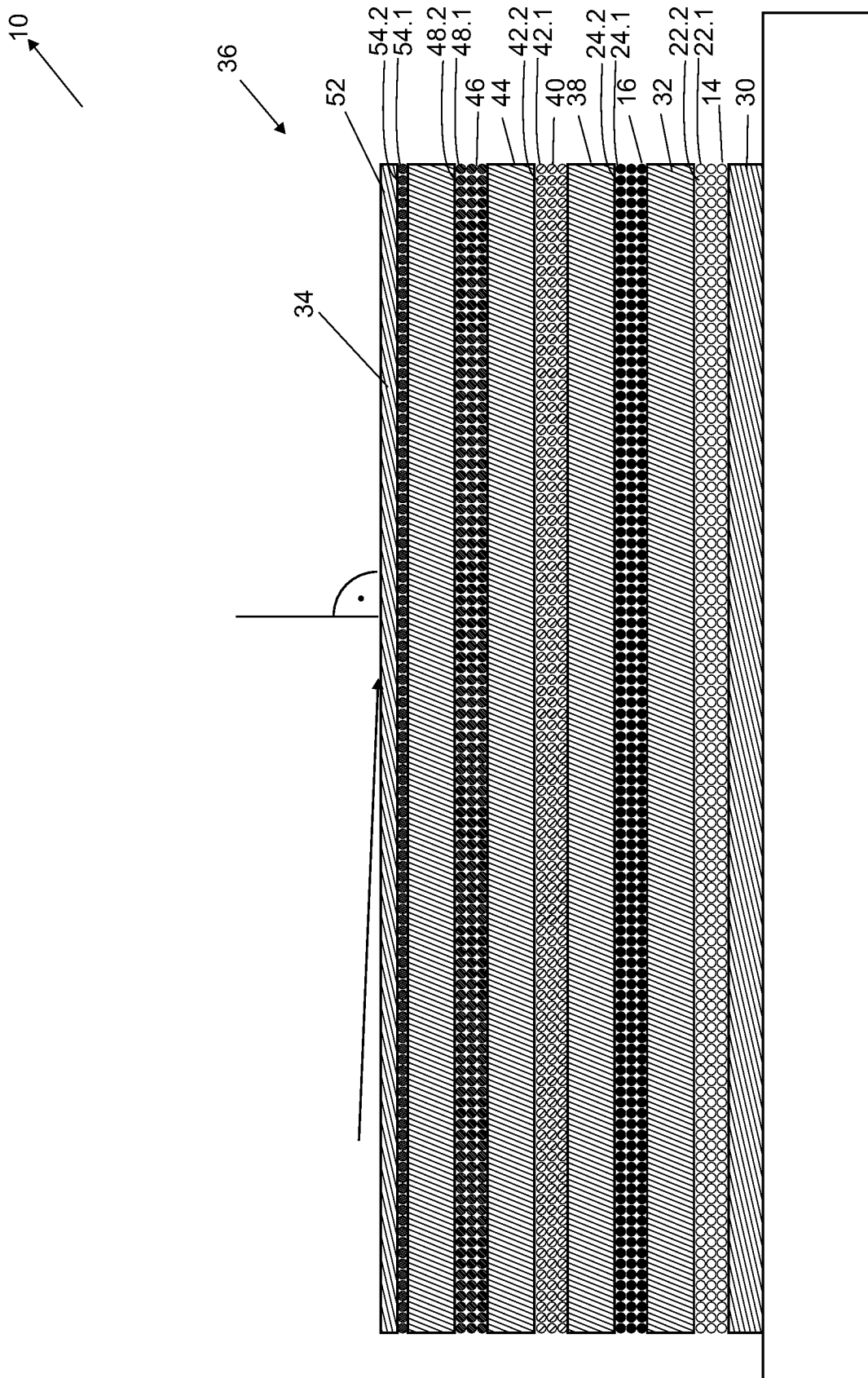


Fig. 4