

Dr. Beate Gade & Dr. Ludwig Käselitz

- **Oberflächenanalytik mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Technologie und Applikation**

Definitionen - Was ist eine Oberfläche?

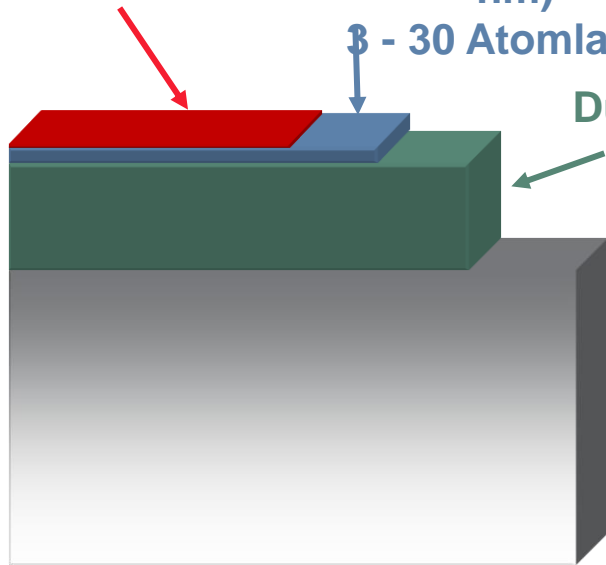
**Oberfläche(1 nm)
3 Atomlagen**

Ultradünner Film (1 bis 10 nm)

3 - 30 Atomlagen

**Dünner Film (10 nm bis 1µm)
30 - 300 Atomlagen**

Hauptmasse



- XPS mißt
 - Oberflächen
 - Ultradünne Filme (winkelaufgelöst)
 - Dünne Filme über Abtrag

Schematische Darstellung

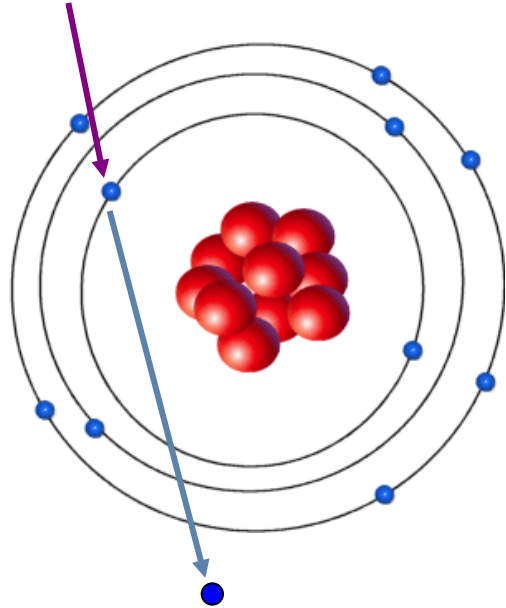
Warum brauchen wir ein Vakuum?

- zur Minimierung der Anzahl der Kollisionen zwischen Elektronen und Gasmolekülen
 - schützt vor Signalverlust
- Zum optimalen Betrieb der Quellen
 - keine Oxidation des Filaments
 - Minimierung der Gasadsorption auf der Oberfläche, die eine Kontamination bewirken würde

<u>Druck/mbar</u>	<u>Zeit für die Ausbildung einer Monoschicht</u>
10⁻³	0,003 Sekunden
10⁻⁶	3 Sekunden
10⁻⁹	3000 Sekunden

Der XPS-Prozess

Röntgen-Photonen-
energie = $h\nu$



Herausgeschlagenes
Photoelektron

- Anregung der Probe durch Röntgenstrahlung
 - bekannte Röntgenenergie Al $K\alpha$ (1486.6eV)
 - Ein Röntgenphoton kann Energie auf ein Elektron übertragen
- Das Elektron wird aus dem Atom herausgeschlagen
 - Die kinetische Energie KE (Geschwindigkeit) des Photoelektrons hängt ab von:
 - der Bindungsenergie des Atoms (BE)
 - der Photonenenergie des Röntgenstrahls ($h\nu$)
 - Das Spektrometer mißt die kinetische Energie des Elektrons
- Wir können die Bindungsenergie aus der kinetischen Energie berechnen:

$$BE = h\nu - KE$$

- BE hängt ab von:
 - Art des Atoms (Elementinformation)
 - Oxidationszustand (chemische Information)

Was messen wir?

- Die aus XPS-Messungen erhältliche Information umfaßt:
 - Elementzusammensetzung
 - Welche Elemente sind da? Alle Elemente außer H erfaßbar
 - Elementquantifizierung
 - Wieviel eines Elementes ist da? ($>0,05$ At% für die meisten Elemente erfaßbar)
 - Information über den chemischen Zustand (Hochauflösung)
 - Information über die Zusammensetzung
 - Information über die Stöchiometrie
 - Information über den Oxidationszustand
 - Information über den Bindungszustand organischer und anorganischer Substanzen
 - Information über die Oberflächenverteilung (Verteilungsbilder)
 - Ist die Probe homogen? Probenmuster, Defekte und Kontaminationen
 - Tiefeninformation (Zusammensetzungsprofile) 1nm - einige μm
 - Was ist unter der Oberfläche? Wie dick ist die Schicht?

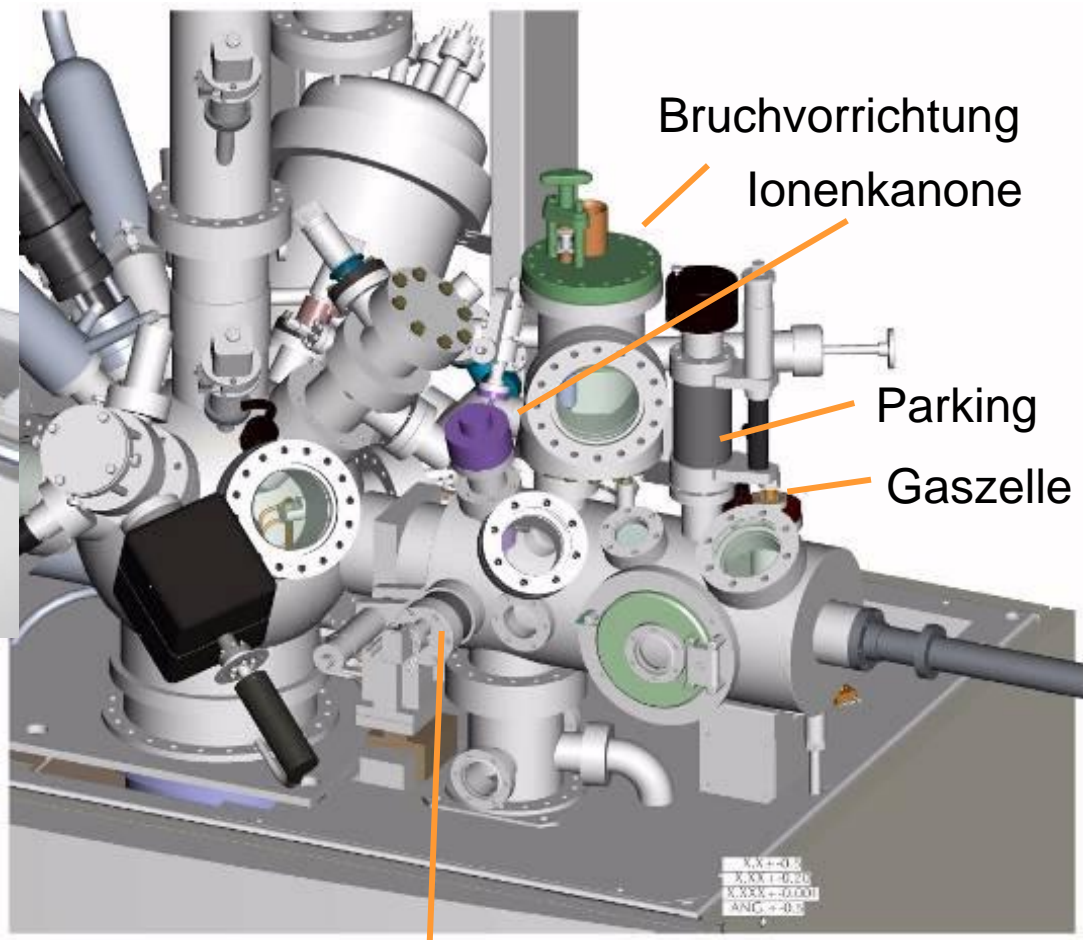
K-Alpha



Escalab 250Xi



Präparationskammer

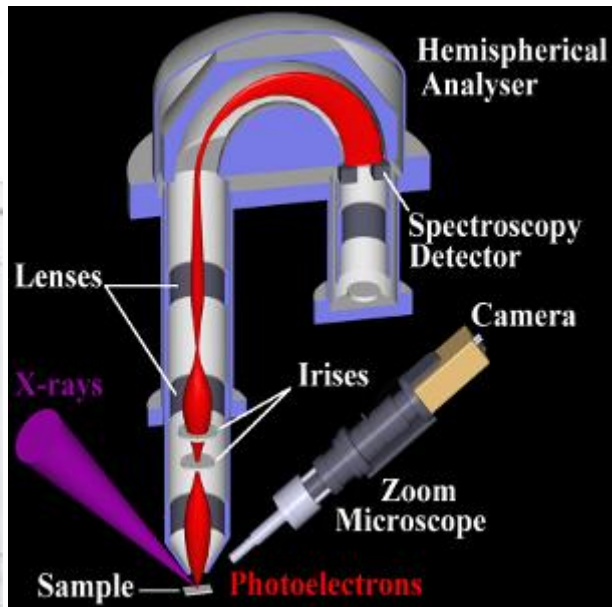


Heizen/Kühlen

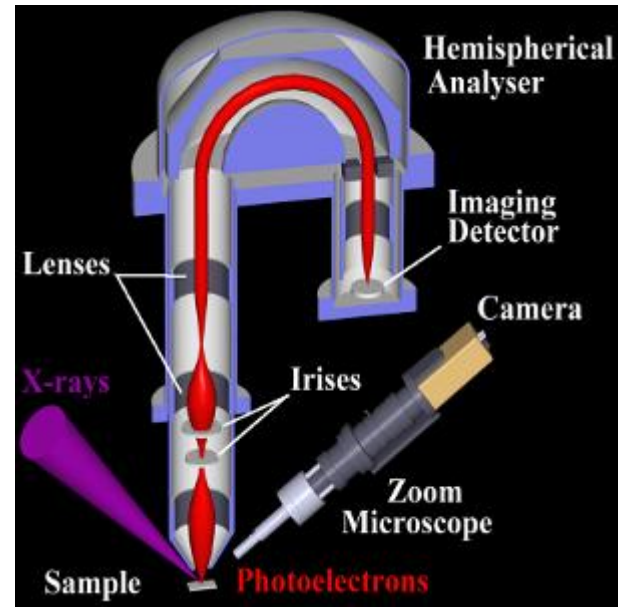
Strahlengang



- Spektrenaufnahme



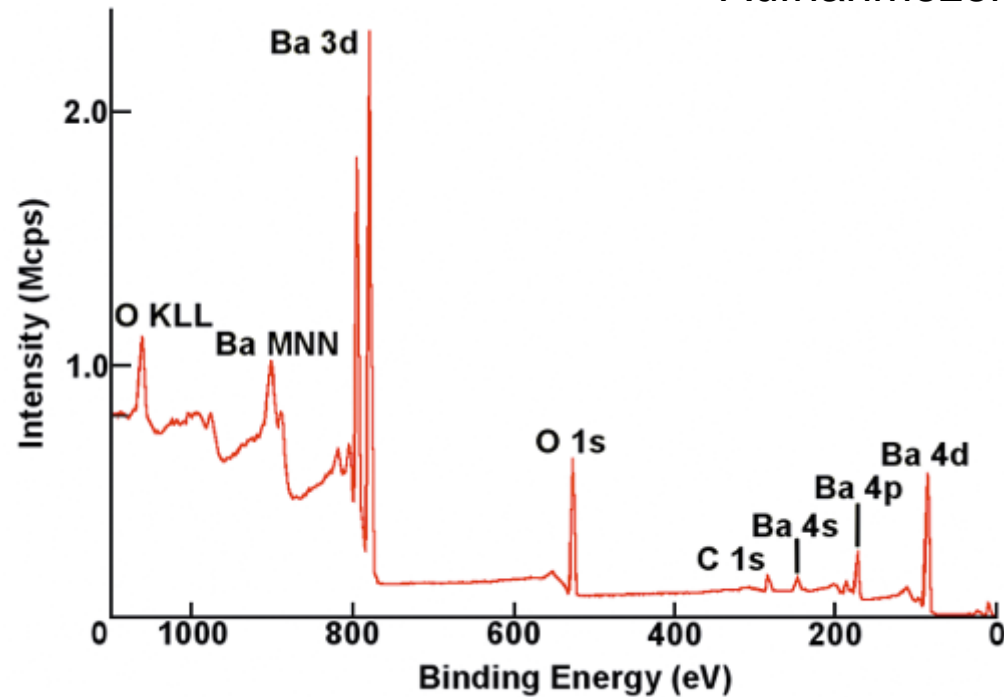
- Bildaufnahme



Übersichtsspektrum

- Bariumoxid

- Monochromatisierte Strahlung
- Spotgröße 500 μm
- Aufnahmezeit 10 s



Empfindlichkeit und Nachweisgrenze

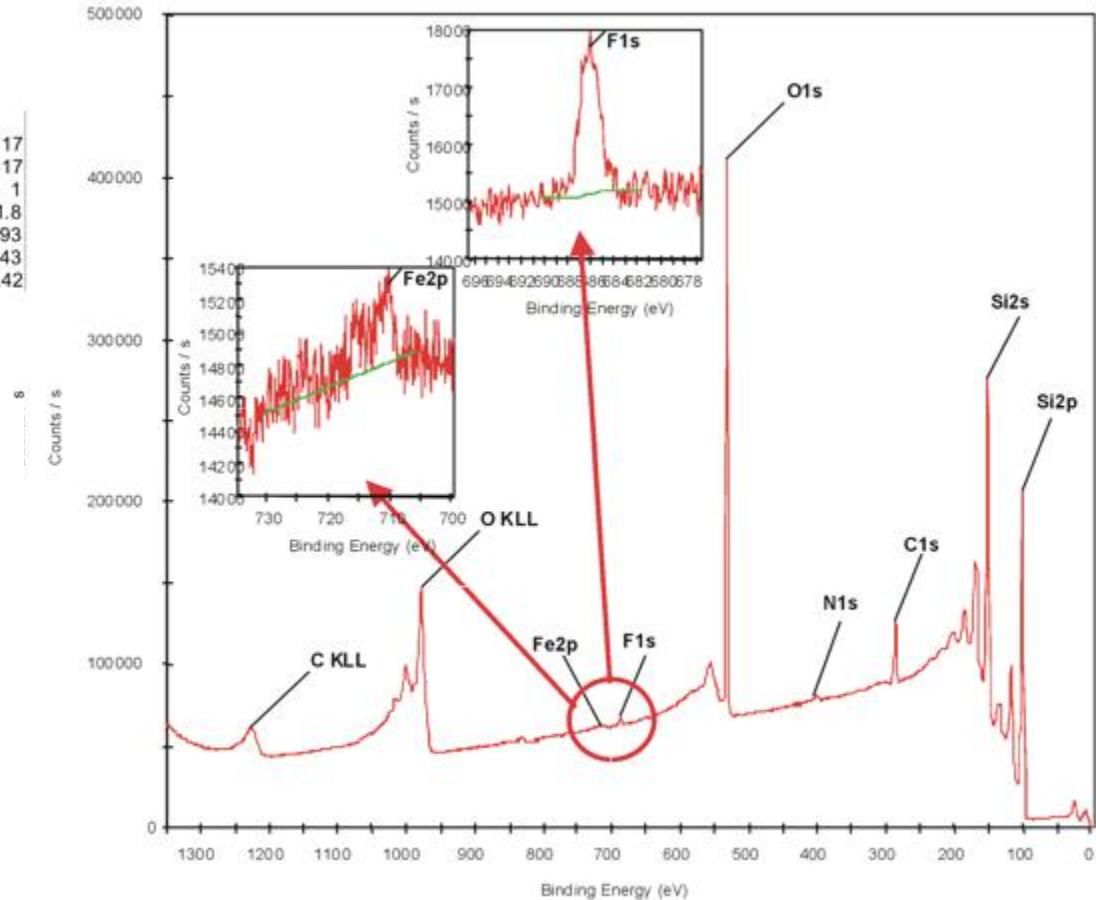
- Katalysatorprobe

Peak	BE / eV	Area	At. %	SF
Si2p	99.0	139758.9	49.64	0.817
Si2pOx	102.7	29630.56	10.53	0.817
C1s	285.0	32063.91	9.66	1
N1s	401.3	3823.22	0.66	1.8
O1s	532.3	263744.5	20.01	2.93
F1s	686.0	5525.98	0.43	4.43
Fe2p	710.0	3202.33	0.07	16.42

NB: 0.07% Fe

Acquisition parameters

Source	Al Ka
Spot size	500 μm
Analysis Angle	0°
Pass energy	50 eV
Energy Step	0.1 eV
Si2p	3 scans 0m 15s
C1s	2 scans 0m 10s
N1s	20 scans 1m 40s
O1s	3 scans 0m 15s
F1s	15 scans 1m 15s
Fe2p	30 scans 4m 23s

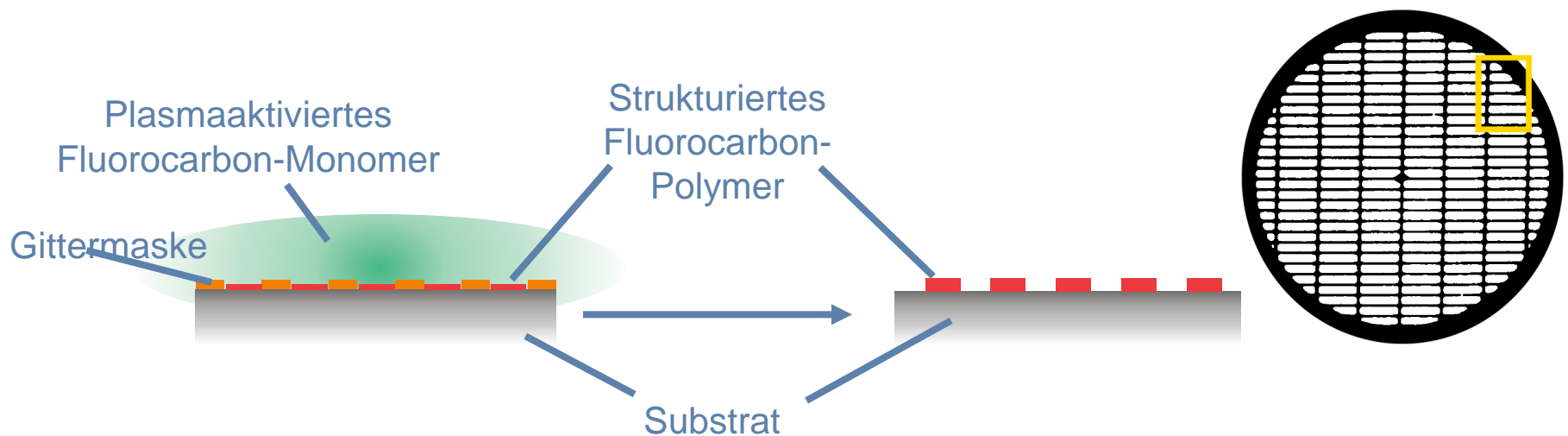


Applikationsbeispiele

- Fluorocarbonpolymer
- Brennstoffzelle
- Solarzelle
- Wärmedämmglas
- Elektronisches Bauteil

Fluorocarbonpolymer

- Chemischer Zustand: Verteilungsbilder
- Probenvorbereitung
 - Plasmastrukturiertes Fluorocarbon auf einem Substrat
 - Gitterförmige Metallmaske auf Substrat während der Plasmapolymersation
 - Nach Abscheidung Entfernung der Maske



Thermo Electron Corporation would like to thank Plasso Technology Ltd., UK (www.plasso.com) for supplying the sample analysed in this work.

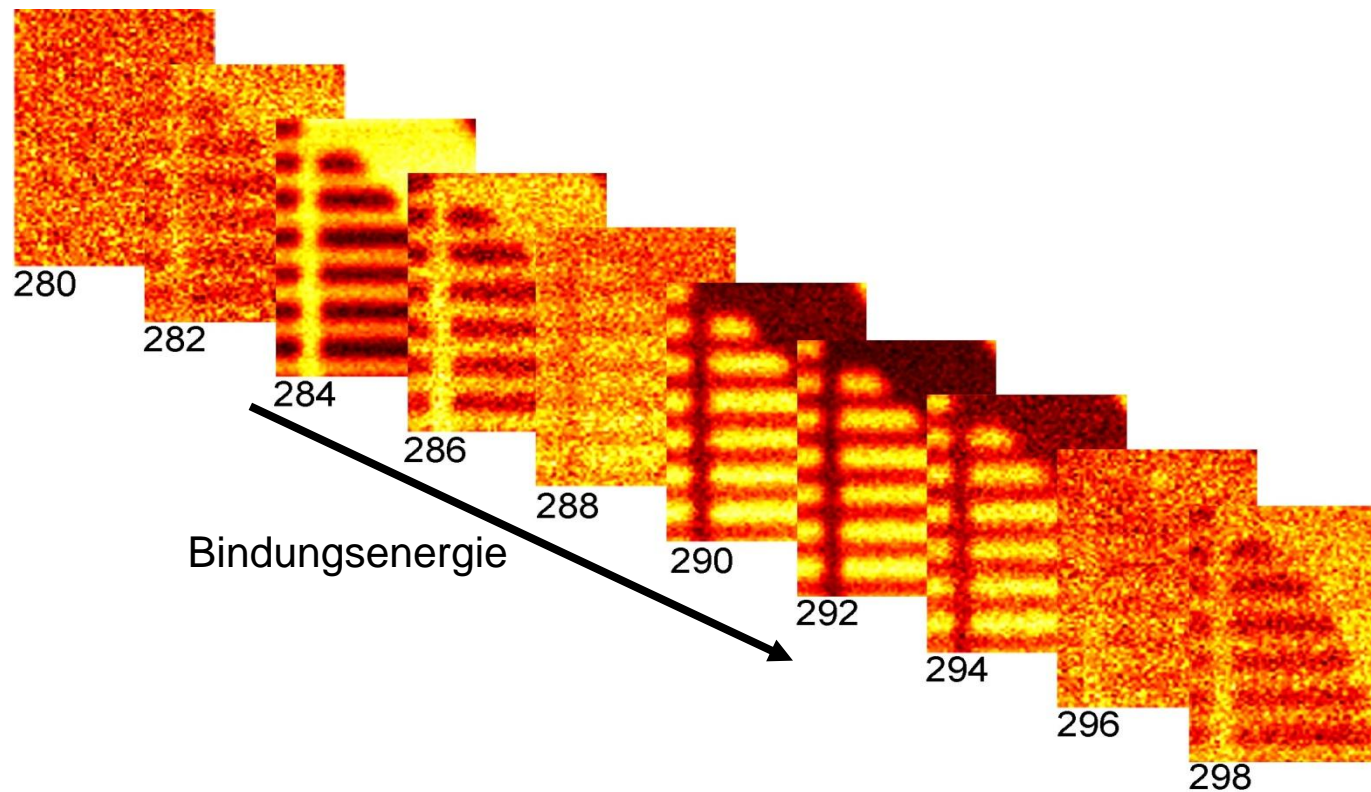
Substrat= mit Acrylsäure-Plasmapolymers beschichtetes Silicium

Fluorocarbonpolymer

- Chemischer Zustand: Verteilungsbilder im Schnappschußmodus
- Analysebedingungen
 - Monochromatorfleck = 30 μm
 - C 1s im so genanntem 'Snapshot'-Modus aufgenommen
 - Maximal 128 Mappings im Energiebereich 278 bis 298 eV
 - Stage Mapping
 - Bildschrittweite 10 μm
 - Bildfläche 660 x 930 μm
- Aufnahme eines Spektrums mit wählbarer Energie- und Kanalbreite in jedem Pixel (max. 128 Kanäle)

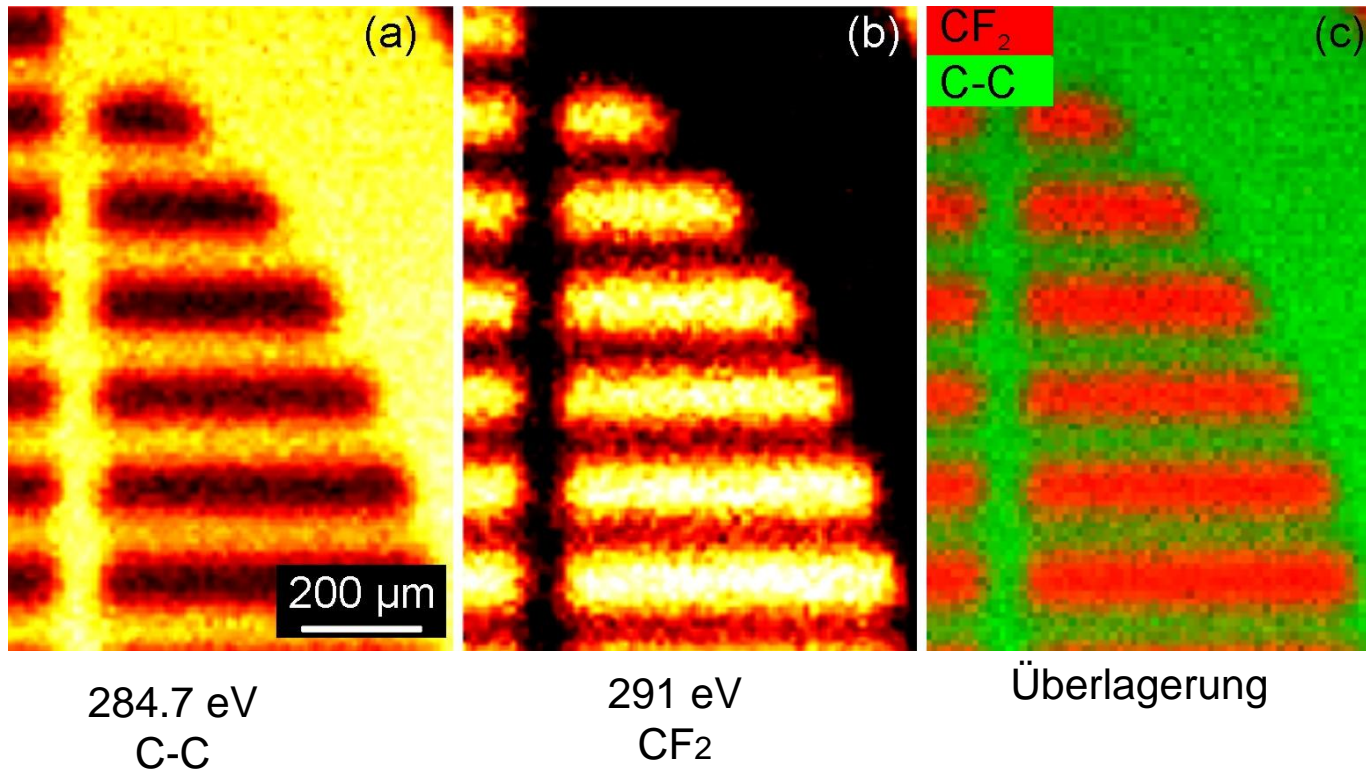
Fluorocarbonpolymer

- Ein Verteilungsbild für jede Bindungsenergie
- 10 der 128 möglichen Verteilungsbilder in der C 1s-Region



Fluorocarbonpolymer

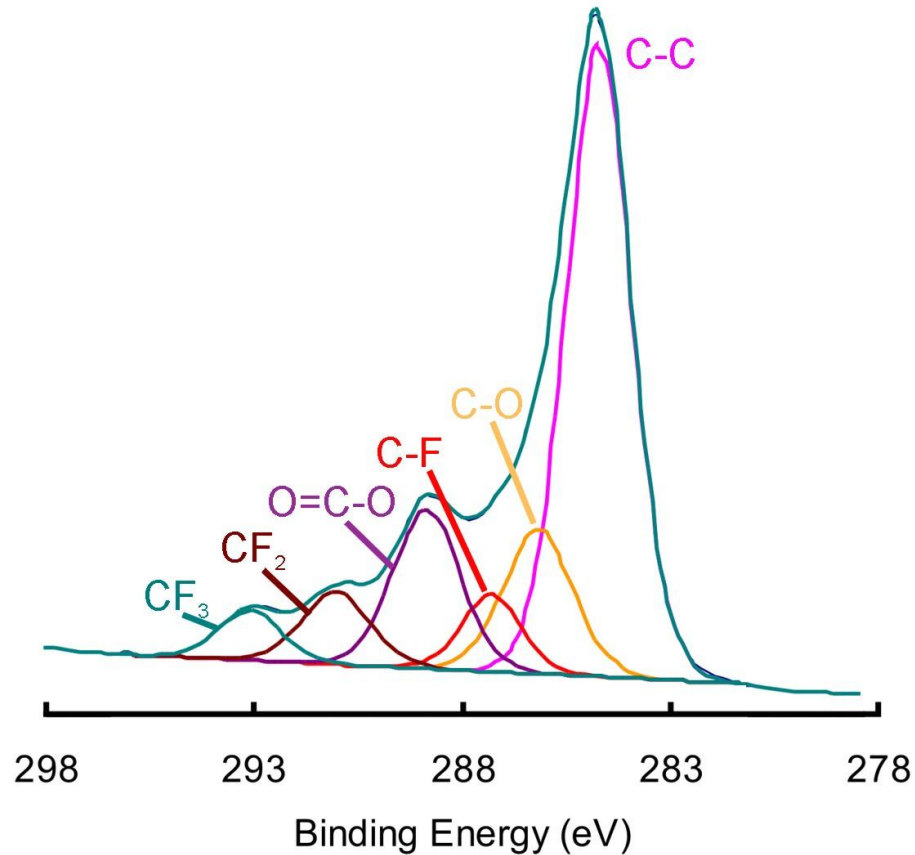
Verteilungsbilder chemischer Bindungszustände



- a) Verteilungsbild bei einer Bindungsenergie von 284,7 eV (C-C)
- b) Verteilungsbild bei einer Bindungsenergie von 291 eV (CF₂)
- c) Überlagerung beider Bilder

Fluorocarbonpolymer

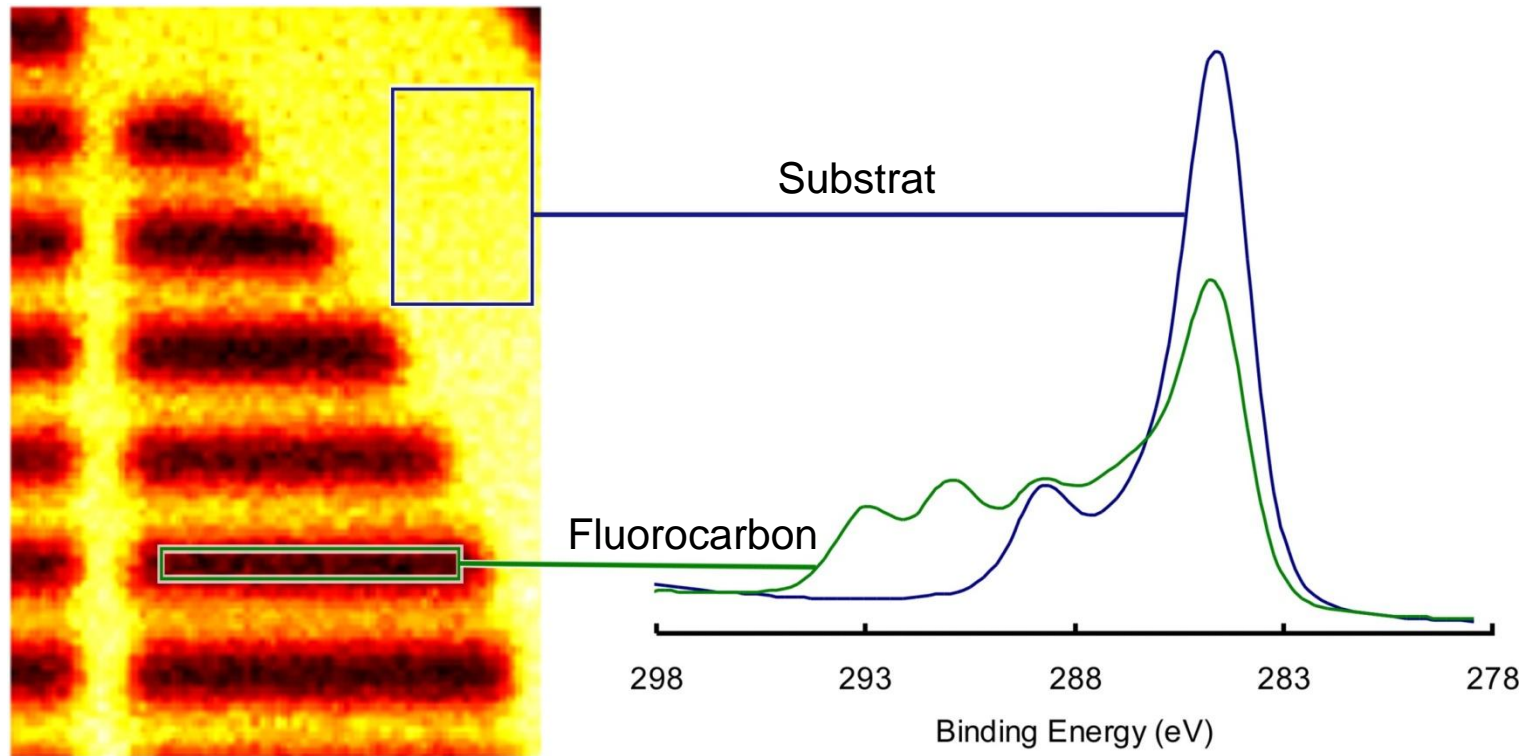
Summenspektrum



- Spektrum nach Aufsummierung der Spektren aller Pixel
- Substrat- und Fluorocarbon-Peaks deutlich erkennbar

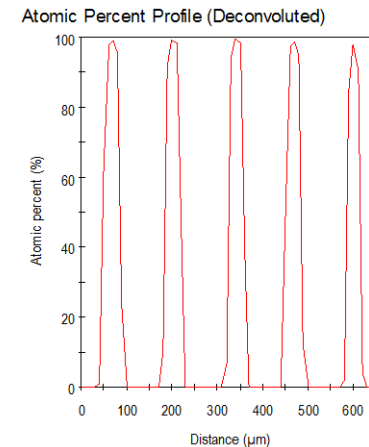
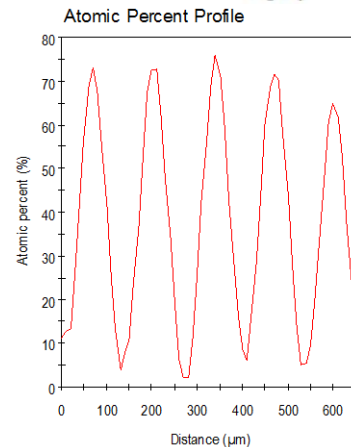
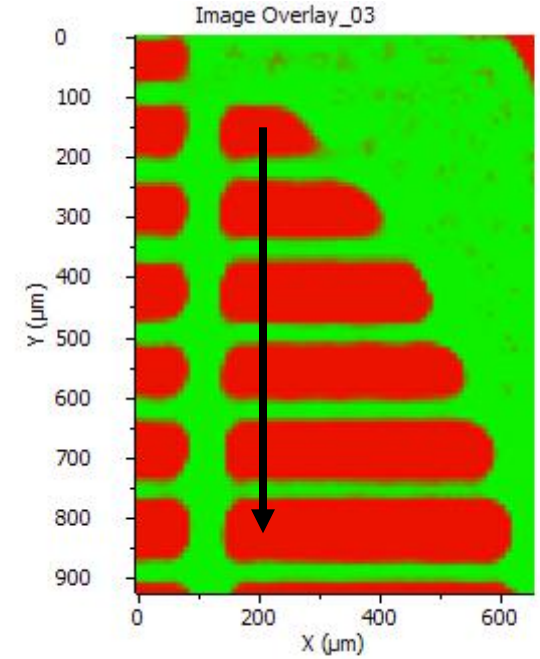
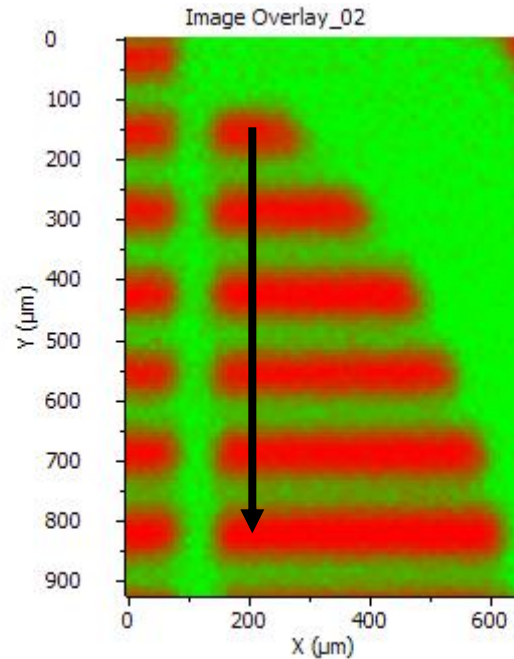
Fluorocarbonpolymer

Bereichsspektren



Fluorocarbonpolymer

- Bilddekonvolution
- Bilddekonvolutionsalgorithmus kann angewendet werden
- Ergebnis: Verbesserung der lateralen Auflösung



Av. Edge resolution
= 9µm

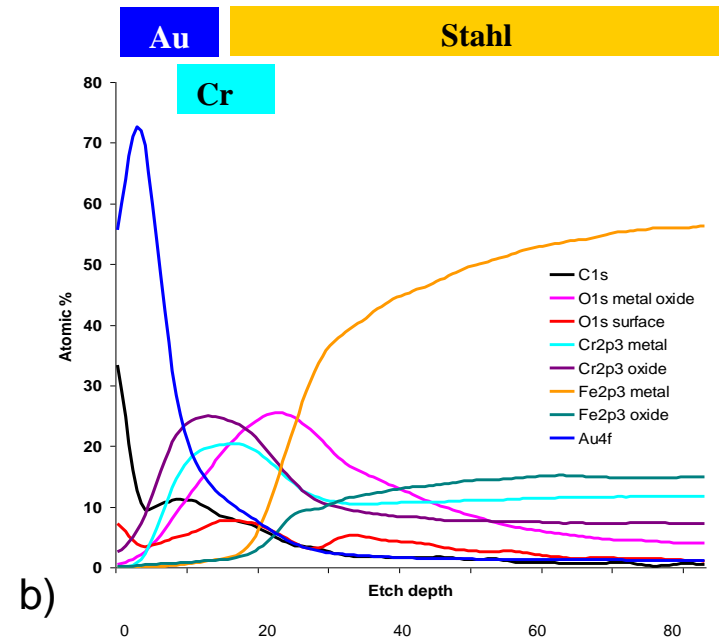
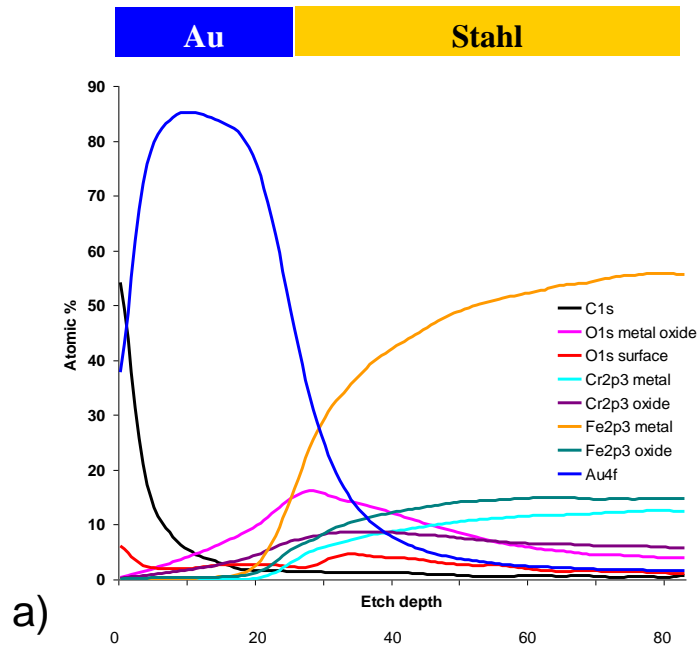
Brennstoffzelle

- Grundprinzip: katalytische Reaktion von Wasserstoffgas und einem Oxidationsmittel
- Ableitung der generierten Elektronen über Separatoren

- Für Separatoren werden Metalle bevorzugt
- Wichtig: elektrische Eigenschaften und Kostensituation
- Stahl billig, aber hoher Kontaktwiderstand; Folge: Leistungsverlust der Zelle
- Zur Leistungsverbesserung Auftrag einer dünnen Goldschicht
- Qualität der Goldschicht: Dicke gegen Kosten
- Überwachung Qualität Goldschicht

Brennstoffzelle

- Qualitätsüberwachung mittels Tiefenprofilierung: Abtrag der obersten Probeschichten durch Ar-Ionen

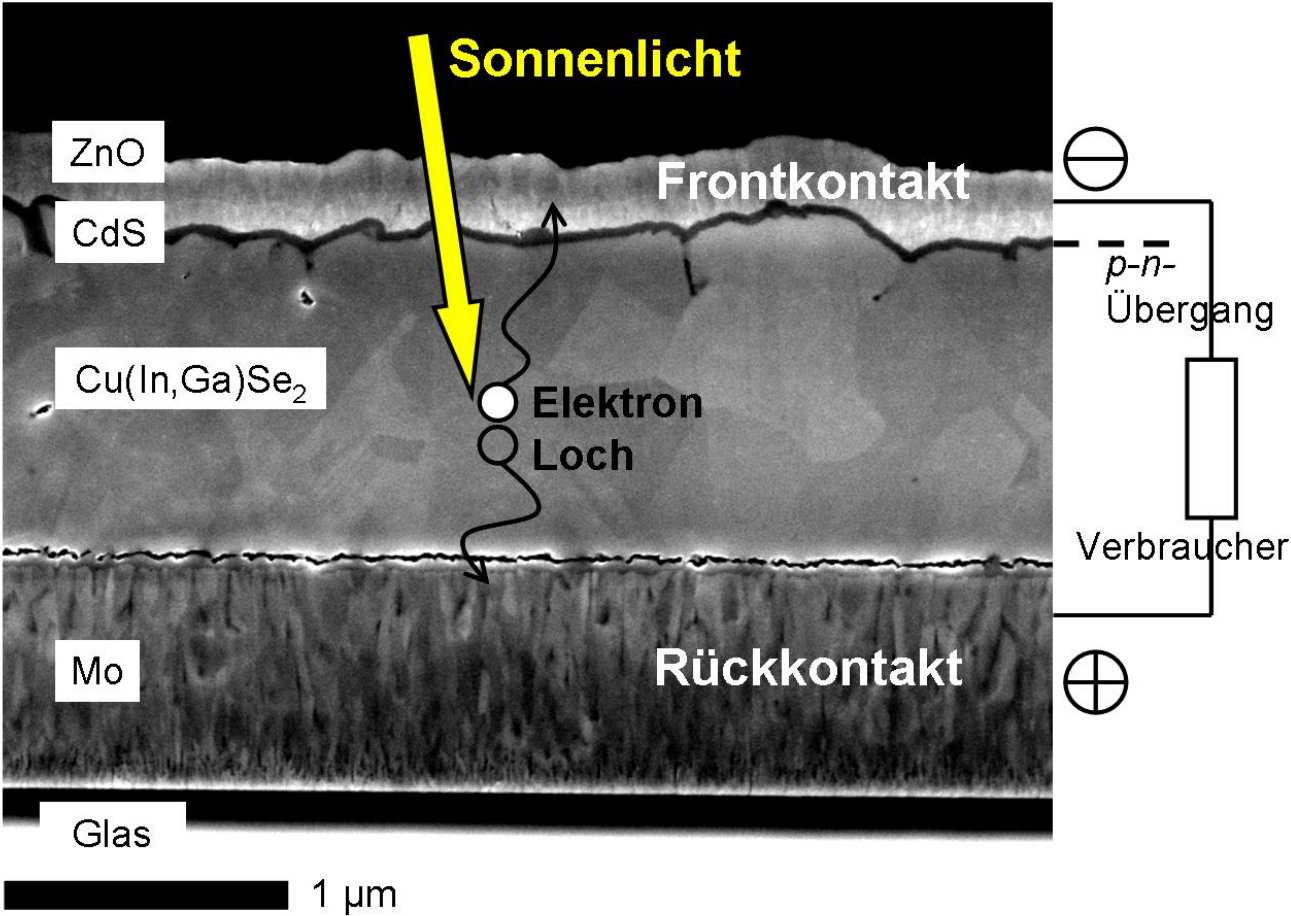


Tiefenprofilierung eines Goldfilms auf Stahl a) Tiefenprofil über einen dicken Goldfilm b) Tiefenprofil über einen dünnen Goldfilm mit Cr-Migration aus dem Stahl in das Gold

Solarzelle

- Dünnschicht-Solarzellen auf $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Basis (CIGS): hervorragende Wirkungsgrade
- im Vergleich zu den etwa 200 mal dickeren Siliziumzellen kostengünstiger
- CIGS-Schicht durch simultanes oder sequentielles Verdampfen von Cu, In sowie Ga und Reaktion mit Se
- Problem: elektrische Eigenschaften der Solarzellen sind abhängig von der Herstellung genau definierter Schichten
- XPS-Profilierung zur Ermittlung des Schichtaufbaus und der chemischen Zusammensetzung

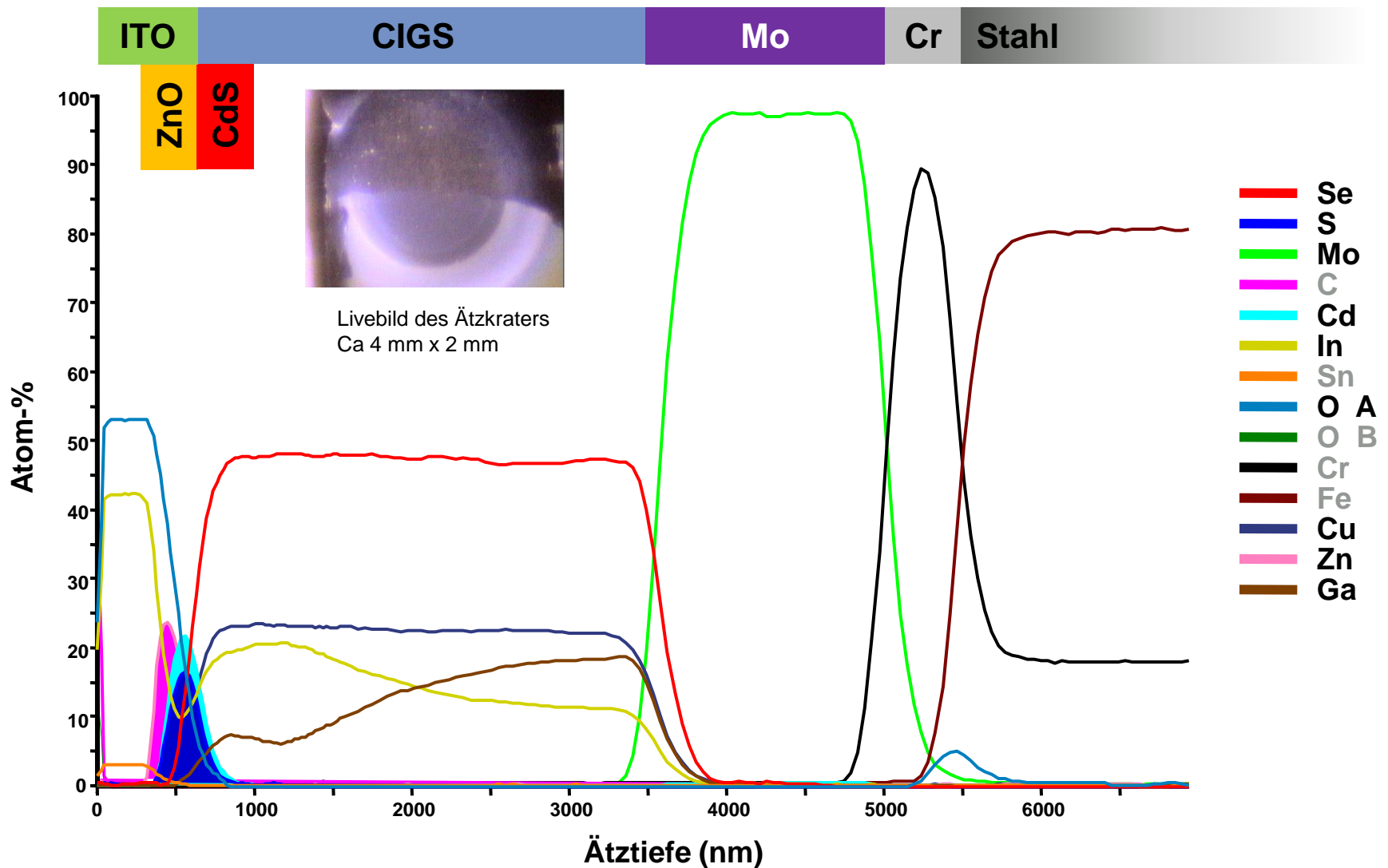
Solarzelle



Aufbau einer Cu(In, Ga)Se₂-Solarzelle im Elektronenmikroskopbild

Tiefenprofil

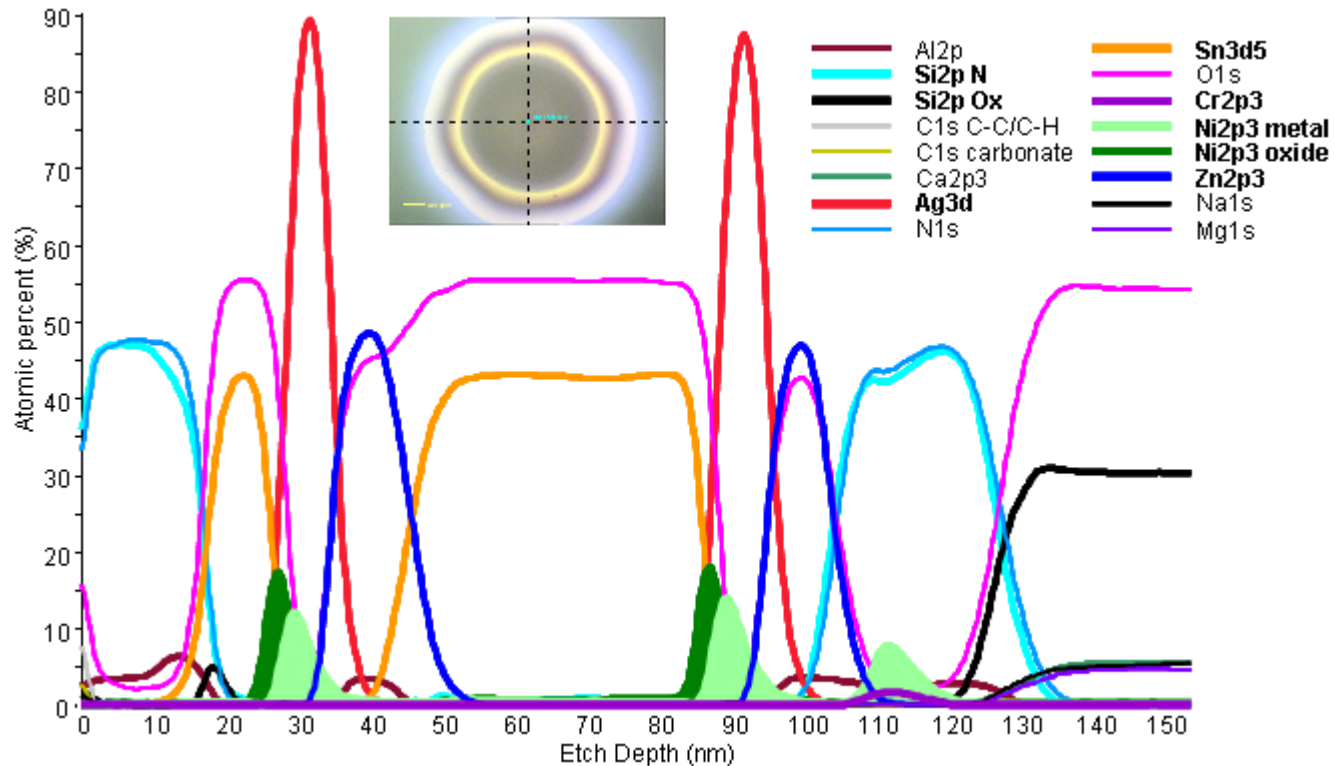
Ar⁺ Ionenenergie = 3 keV



Wärmedämmglas

- Beschichtung Glassubstrat mit Metallen oder Metalloxiden zur Kontrolle Wärmefluß
- Langwellige IR-Strahlung wird reflektiert: kühlere Räume im Sommer, weniger Wärmeverlust im Winter
- Schichten um 100 – 200 nm
- Homogenität der Schichten wichtig für Wirkungsgrad

Wärmedämmglas



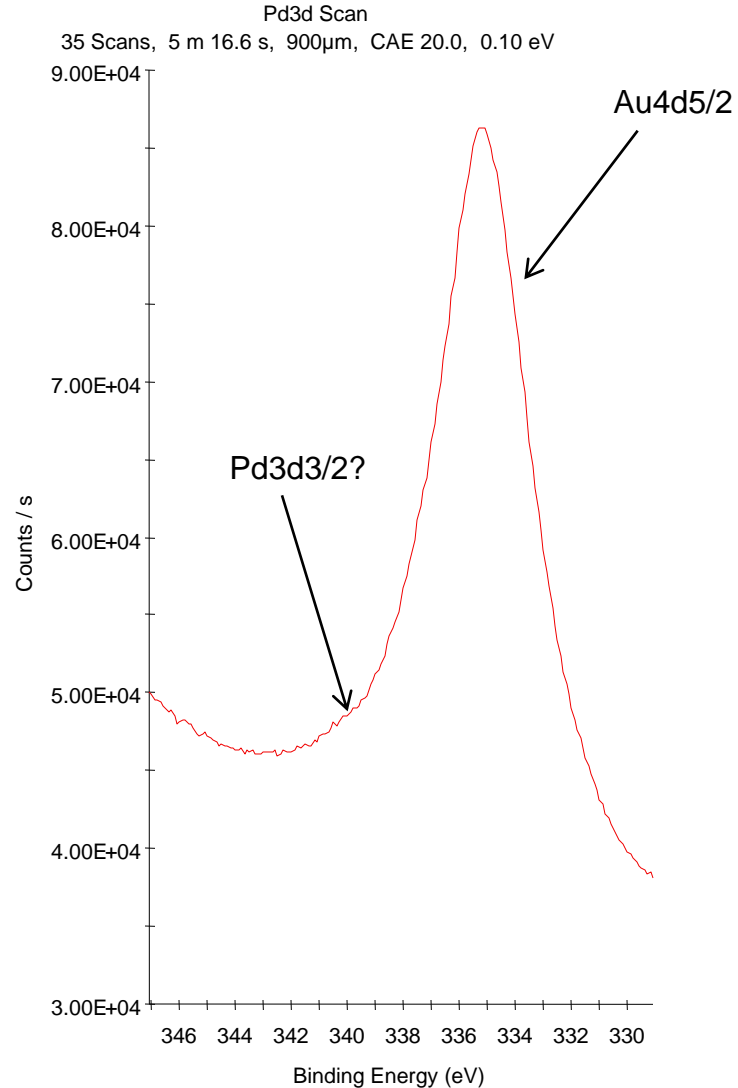
Tiefenprofil durch ein Wärmedämmglas, Tiefenermittlung über Messung gegen einen Standard

Elektronisches Bauteil

- Peaküberlappung Pd - Au
- 2 mit Gold beschichtete Bauteile sind mit einem dünnen Draht verbunden
- Fragestellung:
 - Kann der Draht mit XPS abgebildet werden?
 - Woraus besteht der Draht?

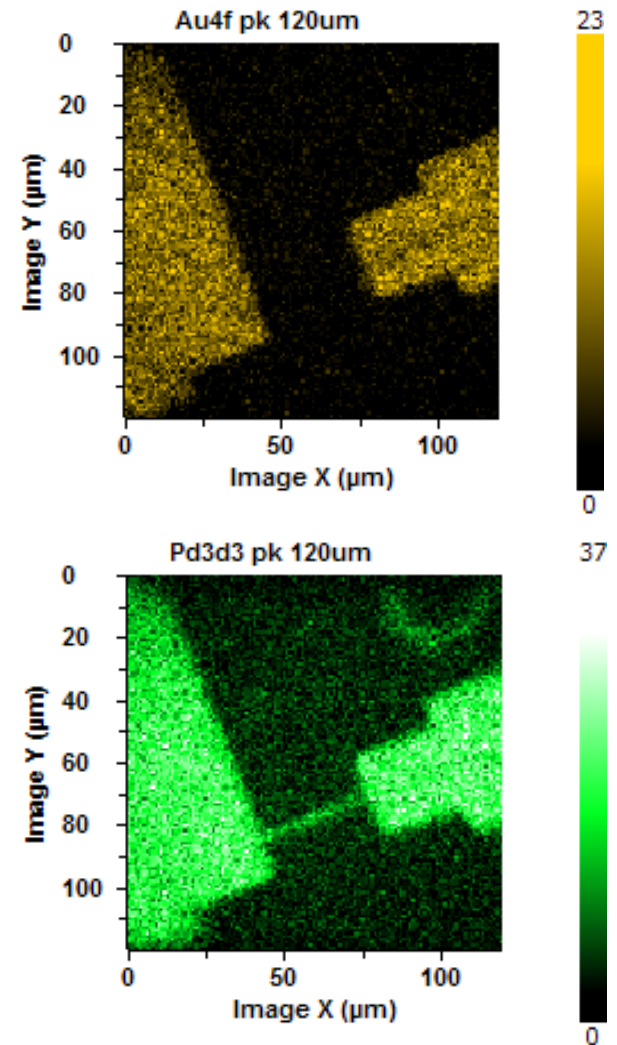
Elektronisches Bauteil

- Peaküberlappung Pd – Au
- Gesamtpeak fast vollständig durch Au4d5/2 geprägt
- Pd3d3/2 (340 eV) überlappt stark mit Au4d5/2 (335 eV)
- Schwache Schulter im Tailing einziger Hinweis auf Pd
- Ausweichen auf andere Pd Linien unmöglich, da in dieser Probe auch dort Peaküberlappungen



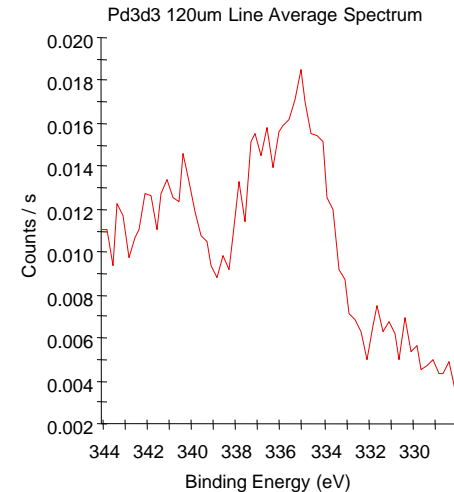
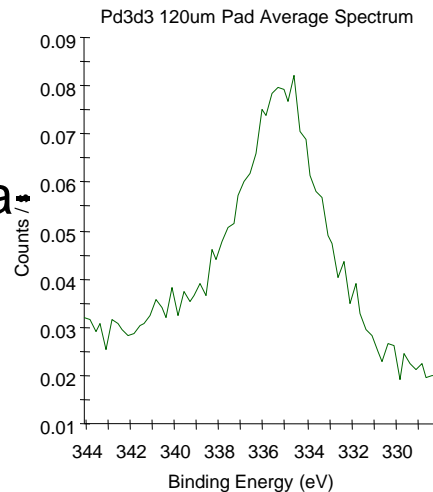
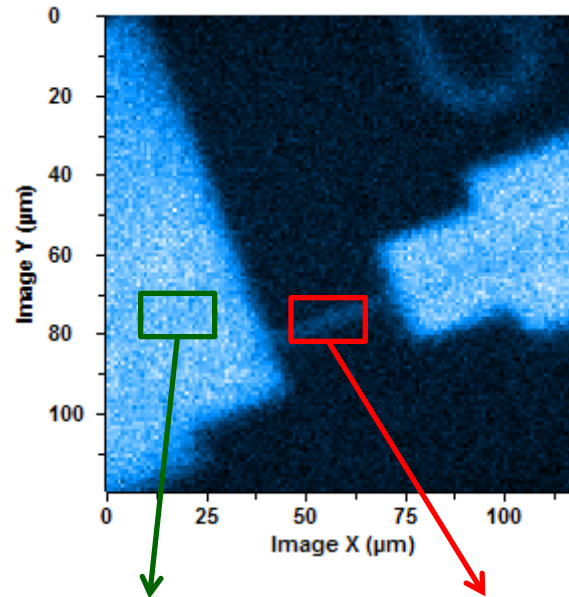
Elektronisches Bauteil

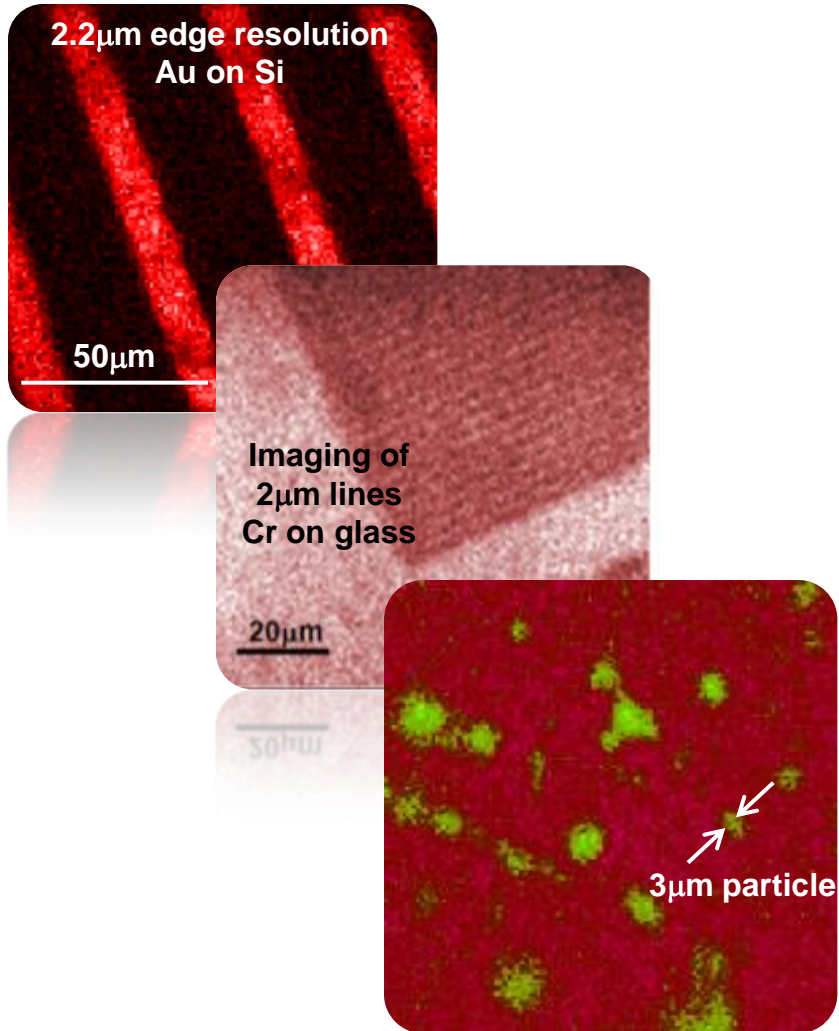
- Parallel Imaging
- Verteilungsbilder für Au4f 7/2 (84 eV) und Pd3d3/2 (340 eV) erstellt
- Au-Verteilungsbild (oben) Au auf den Bauteilen deutlich sichtbar, aber kein Pd
- Pd-Verteilungsbild (unten): zeigt überwiegend Au (wegen Überlappung) aber es erscheint auch der Verbindungsdraht
- Draht nur in Pd-Verteilungsbild sichtbar, also enthält Draht kein Gold, aber Palladium
- Struktur von 2 μm Breite eindeutig zugeordnet



Elektronisches Bauteil

- Retrospektive Spektroskopie
- Bildung von Durchschnittsspektren aus zwei rechteckigen Bildbereichen
- Die Spektren aus allen Pixel dieser Bildbereiche werden addiert
- Bessere Statistik , besseres P/B-Verhältnis
- Linkes Spektrum Au4d5/2
- Rechtes Spektrum zeigt charakteristische Peaks von Pd
- bei 340 eV: Pd3d3/2
- bei 334 eV: Pd3d5/2

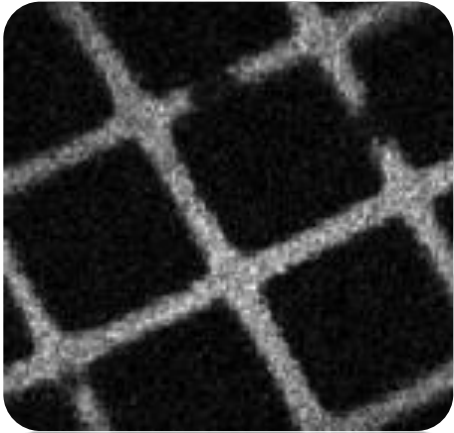
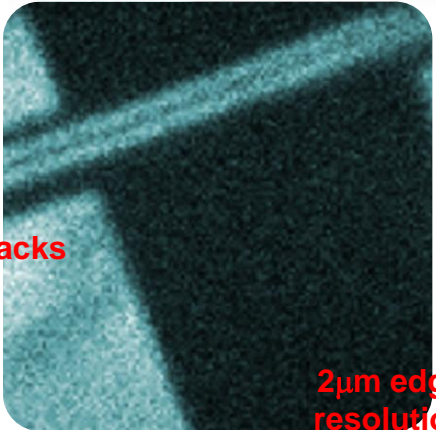
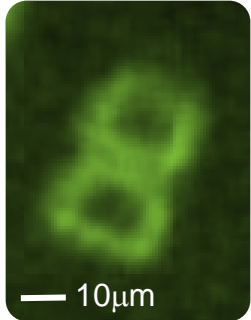
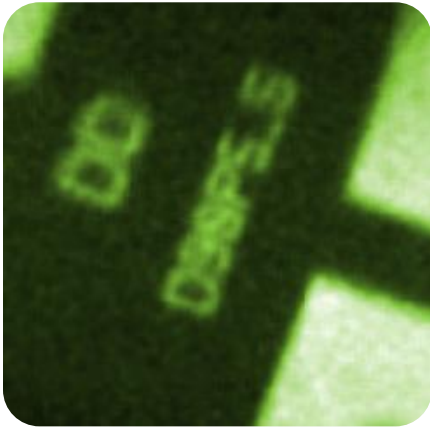




Bildgebungskapazität

- Schnelle Verteilungsbildaufnahme von Strukturen <3µm
 - Echtzeitaufnahme von Rückstreuelektronen
 - Schnelle Verteilungsbildaufnahmen von chemischen Zuständen (Photoelektronen)
 - Kein Scannen der Analysatorlinse oder des Röntgenflecks
 - Keine komplexen Korrekturen von ungewollten Energieverschiebungen nötig
 - Quantitative Verteilungsbilder, ermöglicht Erstellung von Phasenverteilungsbildern
 - Extraktion von Spektren aus ausgewählten Flächen direkt aus dem Verteilungsbild möglich

Examples of E250Xi high spatial resolution imaging



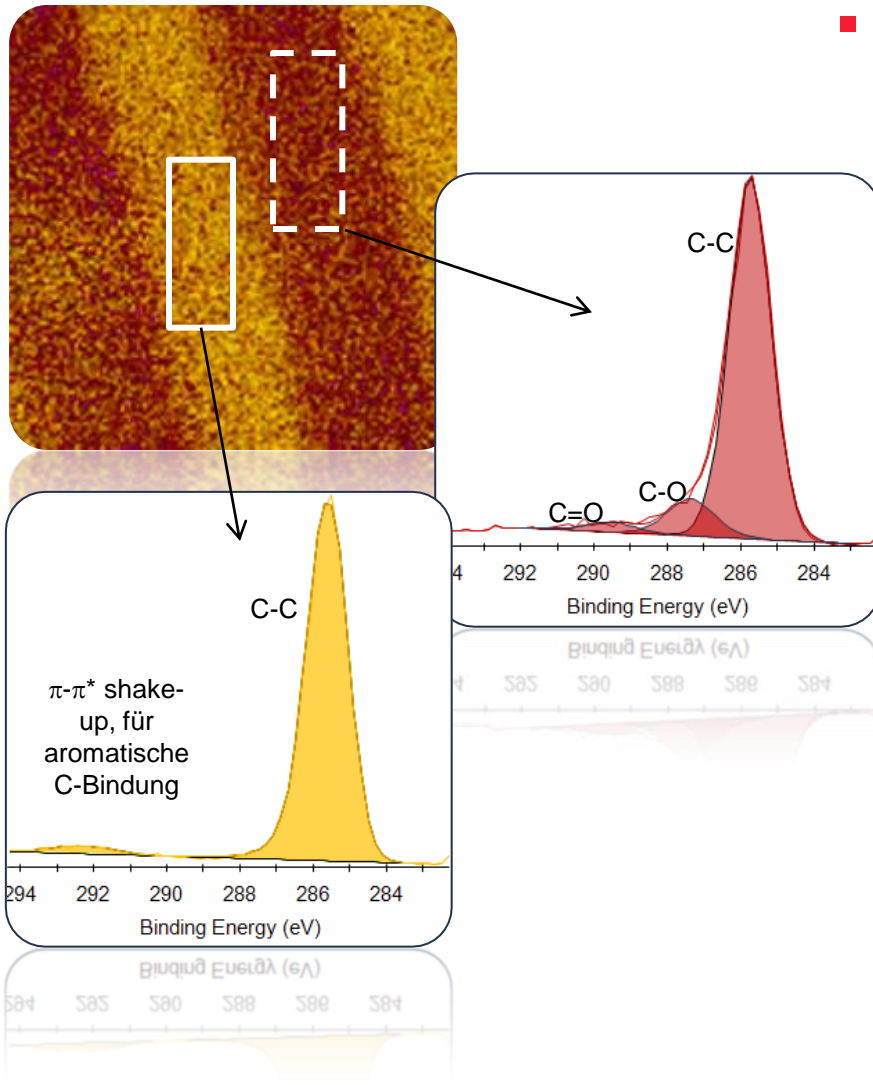
■ Verteilungsbilder

• Beispiel: Strukturiertes plasmamodifiziertes Polystyren

- Der Einsatz von Polymeren hängt u.a. von den Oberflächeneigenschaften ab
- Durch Plasmamodifikation können die Polymeroberflächen aktiviert werden
- Beispiel: Polystyren mit O₂-Plasma unter Gittermaske behandelt

• Bildinformation

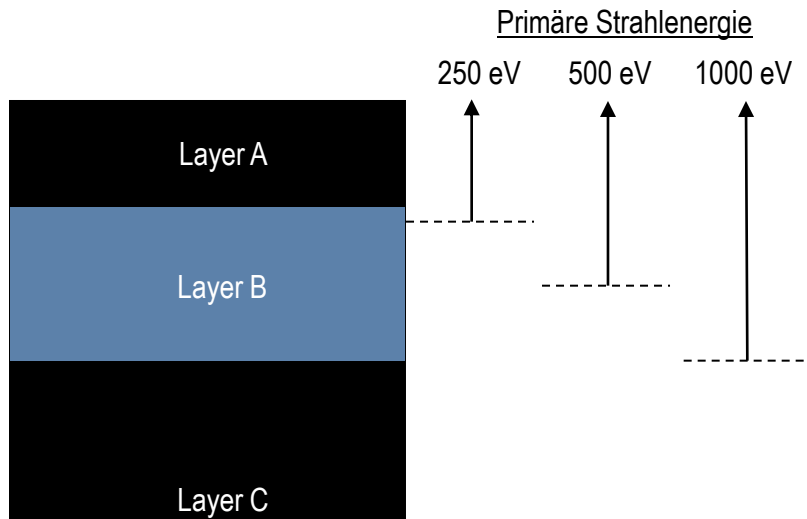
- Jeder Pixel enthält ein vollständiges C1s Spektrum
- Nach der Akquisition können beliebige Flächen extrahiert werden.
 - Detektion sehr geringer Unterschiede im C1s Spektrum modifizierter und unmodifizierter Bereiche
 - In O₂-modifizierten Bereichen kein π - π^* - Plasmon beobachtet



■ Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy

- Ergänzung zu XPS

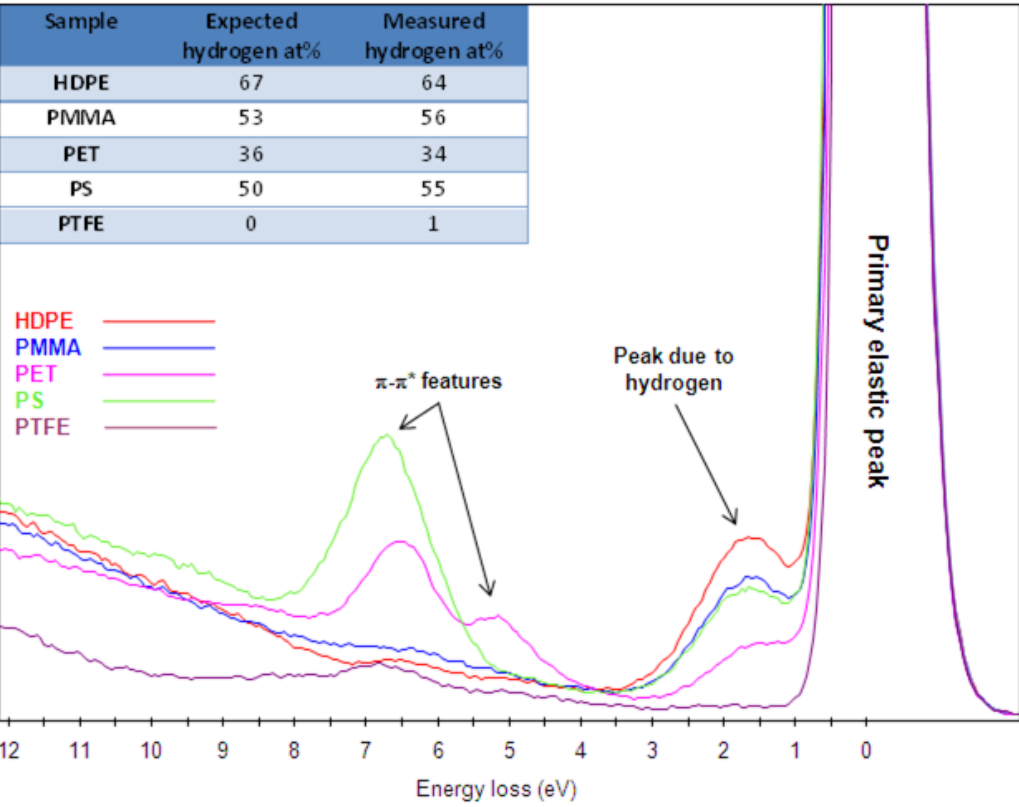
- ESCALAB 250Xi Flood Gun Betrieb zwischen 0 eV und 1000 eV
 - Peak mit kleiner Halbwertsbreite (~ 0.5 eV)
 - Keine weitere Ausstattung erforderlich (Standard bei E250Xi)
- Elektronen energetisch genug für Anregung von Elektronenübergängen zwischen Valenzbändern
- Informationstiefe mit 250 eV Strahlenergie ~ 0.9 nm
- Bei Variation Primärstrahlenergie unterschiedliche Informationstiefen



Schema der REELS Analyse bei unterschiedlichen Energien

ESCALAB 250Xi

- REELS Information
 - Wasserstoffdetektion und –quantifizierung
 - REELS-Daten von Polymeren HDPE, PET, PMMA, Polystyrol (PS) und PTFE
 - Peak bei 1.8 eV Energieverlust durch Zurückfedern von Elektronen nach Kollision mit Wasserstoff in Polymeren
 - In PTFE schwaches Signal aus Oberflächenkontamination



REELS –Spektrn von verschiedenen Polymeren

[1] B. Lesiak et al. / Polymer 49 (2008) 4127–4132

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!