

## Oberflächenanalyse mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ESCA)

### Was kann die Methode?

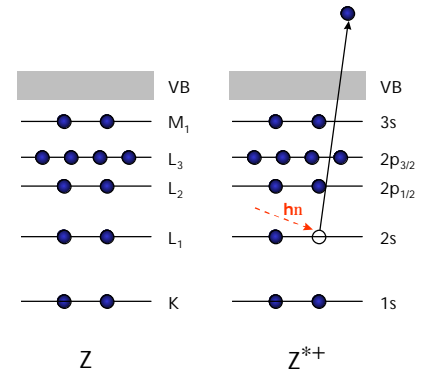
Ein Röntgenphotoelektronenspektrum liefert mit hoher Genauigkeit die quantitative Elementarzusammensetzung der Oberfläche für alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium. Darüber hinaus werden Informationen über chemische Strukturen (Funktionalgruppen) aus den Bindungszuständen der Atome gewonnen. Es wird die Oberfläche bis zu einer variablen Tiefe von maximal etwa 7 Nanometern erfaßt. Durch den Schichtabtrag mittels Ionenstrahl sind auch tiefer liegende Bereiche zugänglich, womit ein Tiefenprofil der Elementarzusammensetzung und der Bindungszustände erstellt werden kann. Die laterale Verteilung von Elementkonzentrationen oder von Bindungszuständen kann abgebildet werden (chemical state imaging).

ESCA ist eine einzigartige Methode, um chemische Informationen von der Oberfläche fester Körper zu erlangen, die es z.B. ermöglichen, Verunreinigungen von weniger als 1 nm Dicke zu identifizieren oder Hinweise für die Ursachen des Bruchs einer Klebstelle zu gewinnen.

### Prinzip

Die zu untersuchende Probe wird Röntgenstrahlung  $h\nu$  ausgesetzt. Dabei werden aus den Hüllen der Atome Elektronen ausgeschlagen.

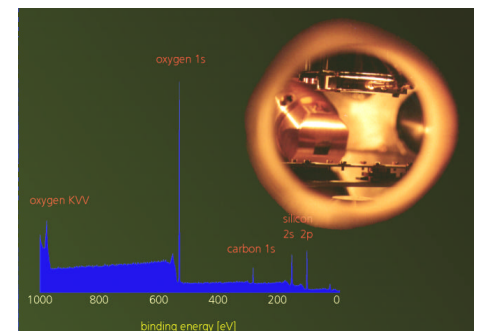
Die freigesetzten Elektronen werden nach ihrer Energie selektiert und ihre Anzahl gemessen. Die Spektren weisen auf den Ursprung der Elektronen hin: C1s z.B. bedeutet, daß die detektierten Elektronen aus dem 1s Orbital des Kohlenstoffs stammen.



Die freigesetzten Elektronen können feste Materie nur einige Nanometer durchlaufen, bevor sie absorbiert werden. Daraus ergibt sich die Oberflächenbezogenheit der Messung. Die Energie der freigesetzten Elektronen resultiert aus der Differenz zwischen der Energie der Röntgenstrahlung und der Bindungsenergie. Die Bindungsenergie der Elektronen charakterisiert ein Element und wird von der chemischen Umgebung der Atome (Bindungszustand) beeinflusst.

### Gerät

ESCA Messungen werden im Hochvakuum durchgeführt. Als Röntgenquelle dient meist eine Röhre mit Aluminium- oder mit Magnesium-Anode, die Photonen



**Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung**  
 Geiselbergstraße 69  
 D-14476 Golm

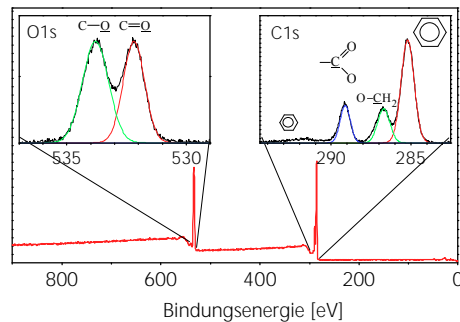
Dr. Andreas Holländer  
 Telefon 49 (0) 331/568-1404  
 Telefax 49 (0) 331/568-2504

email andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

Internet www.iap.fhg.de

mit einer Energie von 1486,6 eV bzw. 1253,7 eV aussendet. Ein Monochromator fokussiert die Strahlung der gewünschten Energie auf die Probe. Die freigesetzten Elektronen werden durch eine elektrostatische Optik von der Probe in einen hemisphärischen Energieanalysator geleitet. An seinem Ausgang befinden sich Channeltrons (Elektronenvervielfacher), die die Intensität des Elektronenstroms aufzeichnen. Neben diesen Grundelementen weisen verschiedene Geräte

Zusatzeinrichtungen auf. Für die Analyse isolierender Proben ist eine Einrichtung zur Kompensation, der durch die Abführung der Elektronen entstehende positive Ladung, nötig. Meist wird dafür ein Filament benutzt, welches die Oberfläche mit niederenergetischen Elektronen flutet. Ein hinter der Probe angebrachter Elektromagnet kann durch eine zusätzliche Fokussierung der aus der Oberfläche austretenden Elektronen die Intensität des Meßsignals und damit die Empfindlichkeit deutlich erhöhen (Magnetlinse). Viele Oberflächen, insbesondere die von Metallen, besitzen durch die Lagerung an der Atmosphäre eine Adsorbatschicht aus Wasser, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen. Um diese zu beseitigen und die eigentliche Materialoberfläche freizulegen, ist eine Argonionenkanone integriert. Durch die Einführung von Blenden in die elektrostatische Optik kann der Meßfleck von etwa 0,2 mm<sup>2</sup> Größe bis auf einige 10 µm Durchmesser verkleinert werden. Neuere Geräte erlauben die Abbildung des Ursprunges der Elektronen.



ESCA-Spektrum von Polyethylenterephthalat

### Derivatisierung

In organischen Materialien wie Polymeren können verschiedene Funktionalgruppen Kohlenstoff im gleichen Bindungszustand enthalten, so daß diese Gruppen im C1s-Spektrum nicht zu unterscheiden sind. Beispiele dafür sind  $\underline{C}$ -OH,  $\underline{C}$ -O-C und  $\underline{C}$ -O-C(O) (Ester). Um dennoch solche Funktionalgruppen bestimmen zu können, werden Derivatisierungsreaktionen durchgeführt. Dabei wird ein Typ von Funktionalgruppen selektiv mit einem Agens umgesetzt, das ein Element enthält, das in der zu untersuchenden Oberfläche nicht enthalten ist. Damit wird die Konzentrationsbestimmung einer Funktionalgruppenart auf eine Elementaranalyse zurückgeführt, die mit ESCA sehr genau zu realisieren ist.

### Tiefenprofil

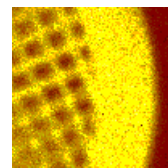
Elektronen mit einer Energie, wie sie bei ESCA-Messungen auftreten, können feste Materie etwa 10 nm durchdringen. Werden die Elektronen analysiert, die die Oberfläche in einem Winkel von 90° verlassen, wird eine maximale Analysentiefe erreicht. Werden Elektronen vermessen, die in einem Winkel von < 90° die Oberfläche verlassen, so ist deren Ursprungstiefe geringer. Somit kann durch Veränderung des Analysewinkel (take-

off angle) ein Profil der Oberfläche erzeugt werden.

Durch den Einsatz von Ionenstrahlen (z.B. Ar<sup>+</sup>) kann Material von der Oberfläche abgetragen werden, wodurch ursprünglich tiefer gelegene Schichten an die Oberfläche gelangen. Durch wiederholte Messung während des Abtragens ist ein Tiefenprofil bis in den sub-Mikrometerbereich möglich.

### Kratos Axis165 im Fraunhofer-IAP

- Röntgenquellen:
  - monochromatisierte Al-Quelle
  - Al/Mg-Dualanode-Röhre
- Magnetlinse
- Größe des Meßfleckes:
  - normal: 300 µm x 700 µm
  - Microspot-Messung: 120 µm, 60 µm, 30 µm
- Abbildung durch Scannen der Elektronenoptik, Auflösung ca. 10 µm
- Analysewinkel variabel
- Nachweisgrenze der Elemente zwischen 0.02 at% bis 0.5 at%



Abbild eines Kupfergitters (300 mesh) auf einer Stahlunterlage mittels Chemical State Imaging des Cu2p-Signals.