

J. Meinhardt, D. Hirsch, R. Mehnert

Praktische Erfahrungen bei XPS-Messungen von Kunststoffen – Voraussetzungen und Grenzen

Leibniz-Institut für
Oberflächenmodifizierung Leipzig e.V.
Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz

Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

Tel.: ++49 (0341) 235-2692
Fax: ++49 (0341) 235-2584

E-mail: juergen.meinhardt@iom-leipzig.de
Internet: www.iom.uni-leipzig.de

EST 2004



Gliederung

- **Grundlagen XPS**
- **Möglichkeiten und Grenzen der Analyse**
- **Aussagefähigkeit von Analyseenergebnissen für spezifische Fragestellungen und Anmerkungen zur Probenhygiene**
- **Zusammenfassung**

- **E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis (**ESCA**)
- **X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroskopie (**XPS**)

Begriffserläuterung

EST 2004



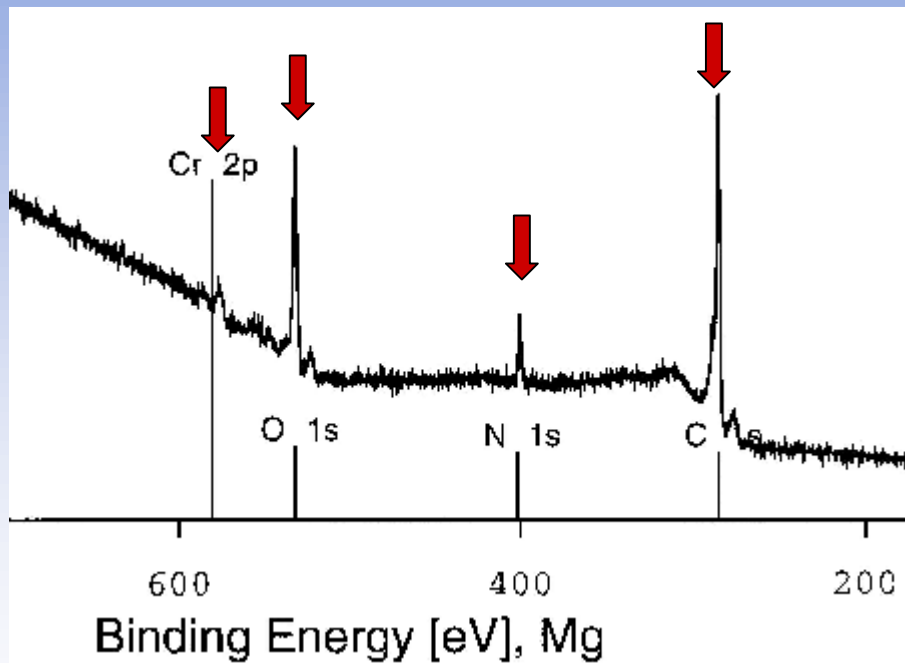
- Weiche Röntgenstrahlung auf Probe
- Über photoelektrischen Effekt aus Probe Elektronen ausgelöst
- Nach kinetischer Energie analysiert gemäß:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - ?_{\text{Sp}} \quad (1)$$

- E_{kin} - kinetische Energie
- $h\nu$ - Energie der anregenden Röntgenstrahlung
- E_{B} - ursprüngliche Bindungsenergie des Elektrons in der Probe
- $?_{\text{Sp}}$ - Austrittsarbeit des Spektrometers

- ursprüngliche Bindungsenergie E_B detektierter Photoelektronen typisch für emittierende Elemente und chemische Umgebung („chemical shift“)

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - ? S_p \quad (2)$$



C 1s	284,9 eV
N 1s	401,0 eV
O 1s	531,0 eV
Cr 2p 3/2	576,9 eV
Cr 2p 1/2	(576,9+9,8)eV

XPS – Bindungsenergie und Elemente

Intensität von Photoelektronenlinien wird durch die ablaufenden Prozesse bestimmt:

- Photoionisation $c_A, s_A(h?), L_A(?)$
- Streuprozesse der Photoelektronen (elastisch und inelastisch, letzteres oft vernachlässigbar) $\lambda(E_{kin}) \cos\theta$
- Gerätegrößen $I_{(X-ray)}, T(E_{kin}), D(E_{pass})$;

Intensität einer Photoelektronenlinie bei einem homogenen Festkörpers (bei Vernachlässigung elastischer Streuung):


$$I_A = c_A I_{(X-ray)} s_A(h?) L_A(?) \lambda(E_{kin}) \cos\theta T(E_{kin}) D(E_{pass}) \quad (3)$$

- c_A** : Konzentration des Elements A in der Probe
 $I_{(X-ray)}$: Röntgenintensität der $K\alpha$ -Linie
 $s_A(h?)$: Ionisierungsquerschnitt der verwendeten Elektronen
 $L_A(?)$: Winkelbezogene Ausbeute der Photoelektronen
 $\lambda(E_{kin})$: mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper
 $\cos\theta$: Cosinus des Winkels zwischen Probennormale und Analysator- bzw. Linsenöffnungsachse
 $T(E_{kin})$: elektronenoptische Transmission des Spektrometers
 $D(E_{pass})$: Detektoreffizienz für Elektronen der gewählten Energie

Intensität von Photoelektronenlinien



$\lambda(E_{kin})$: mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper

• Kin. Energiebereich zwischen 100 – 1500 eV  $\lambda = 0,5 - 3 \text{ nm}$

 Wegen Schwächung der Intensität Photoelektronen auf Weg zur Probenoberfläche **maximale Analysentiefe 5 – (7) nm**

$$L_A(\theta) : \quad L_A(\theta) = 1 + 0,5 \beta_A (1,5 \sin^2 \theta - 1) \quad (4)$$

θ : Winkel zwischen Röntgenstrahlrichtung und Analysatorabnahmerichtung (gerätespezifisch, θ kann weiten Bereich umfassen z.B. bei Verwendung von Magnetsammellinsen, meist aber enger Raumwinkel von etwa 10 Grad, Hersteller streben oft Winkelunabhängigkeit an bei 54,7 °)

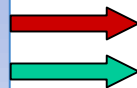
β_A : Asymmetrieparameter (atomniveauspezifisch, $0 < \beta < 2$) d.h.: $0 < L_A(\theta) < 1,5$

Photoelektronenemission - Intensität



Table 2.1 Energies and widths of some characteristic soft X-ray lines

Line	Energy, eV	Width, eV
Y $M\zeta$	132.3	0.47
Zr $M\zeta$	151.4	0.77
Nb $M\zeta$	171.4	1.21
Mo $M\zeta$	192.3	1.53
Ti $L\alpha$	395.3	3.0
Cr $L\alpha$	572.8	3.0
Ni $L\alpha$	851.5	2.5
Cu $L\alpha$	929.7	3.8
Mg $K\alpha$	1253.6	0.7
Al $K\alpha$	1486.6	0.85
Si $K\alpha$	1739.5	1.0
Y $L\alpha$	1922.6	1.5
Zr $L\alpha$	2042.4	1.7
Ti $K\alpha$	4510.0	2.0
Cr $K\alpha$	5417.0	2.1
Cu $K\alpha$	8048.0	2.6



$I_{(X-ray)}$: Röntgenintensität der $K\alpha$ -Linie

Nutzbare charakteristische Röntgenlinien

(nach J. C. Riviere in D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, 2nd Edition*, Salle u. Sauerländer 1990)

EST 2004



Peak	Element	Rel. Ionisierungsquerschnitt s Bezüglich der C 1s –Elektronen (Gesamt-Elektronen in der Subschale) für Al K α (*) ($s_{C1s}=1,36 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$)	Atomare Empfindlichkeitsfaktoren S für Al K α (#)
1s	H	0,002 XY	-
	C	1,0	1,0 (Bezug)
	N	1,8	1,68
	O	2,93	2,64
	F	4,43	4,0
	Mg	11,18	14,0
2p _{3/2}	Ca	3,35	4,2
	As	27,18	27,2
4f 7/2	Pt	8,65	10,2
	U	27,36 xx	36,0 xx

XY Dynamik 2×10^5

xx Dynamik 461,4

xx Dynamik 450

(*) J. H. Scofield J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129

(#) nach C.D. Wagner et al. Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211; auf Bezugsbasis C1s mit (*) angepasst

$s_A(h?)$: Ionisierungsquerschnitt der verwendeten Elektronen

**Vergleich relativer Ionisierungsquerschnitte und atomarer
Empfindlichkeitsfaktoren für Beispiелеlemente**

EST 2004



Warum wird Wasserstoff nicht analytisch erfasst ?

H 1s ist 5000x schwächer als C1s – nicht messbar mit Al Ka (geht im Rauschen unter)

Ausweg: Nutzung von Strahlung niedriger Energie

Vakuum-UV: nur Valenzelektronen, diese haben komplexe Struktur

Ultraweiche Röntgenstrahlung: - Synchrotron (durchstimmbar) Kosten!
- M γ -Linien (M zeta) Elemente Y - Mo

Nachteile der ultraweichen charakt. Strahlung: zu geringes Energiefenster für E_B,
daher Doppelanode nötig Al/Zr (technisch einfach)

H₂ (u. andere einfache Gase wie CH₄) spektroskopiert Cavell/ Allison, Banna/Shirley
in den Jahren 1975-80

H₂: H 1s 20 Stunden Signal akkumuliert; nur dank des hohen Wirkungsquerschnitts
bei 151eV Röntgenenergie kommt Signal aus dem Rauschen (bei Al Ka s zu klein)

R.G. Cavell, D.A. Allison Chem Phys Lett 36 (4) 514-517 1975

Photoelektronen-Spektroskopie – Analyse Wasserstoff



- *Warum Analysen im UHV-Bereich (10^{-8} – 10^{-11} mbar)?*

- Wegen geringer mittlerer freier Weglänge der Elektronen
- Vermeiden Kontamination durch Restgasatome und C-H

- *Was bei isolierenden Proben beachten ?*

Positiv und teilweise inhomogen aufgeladene Proben beim Messvorgang ständig mit Elektronen beschießen, damit Ladungsneutralität auf Oberfläche (Flood-Gun)

XPS – Spezifische Probleme



Nach Herstellerangaben folgende Fehlergrenzen:

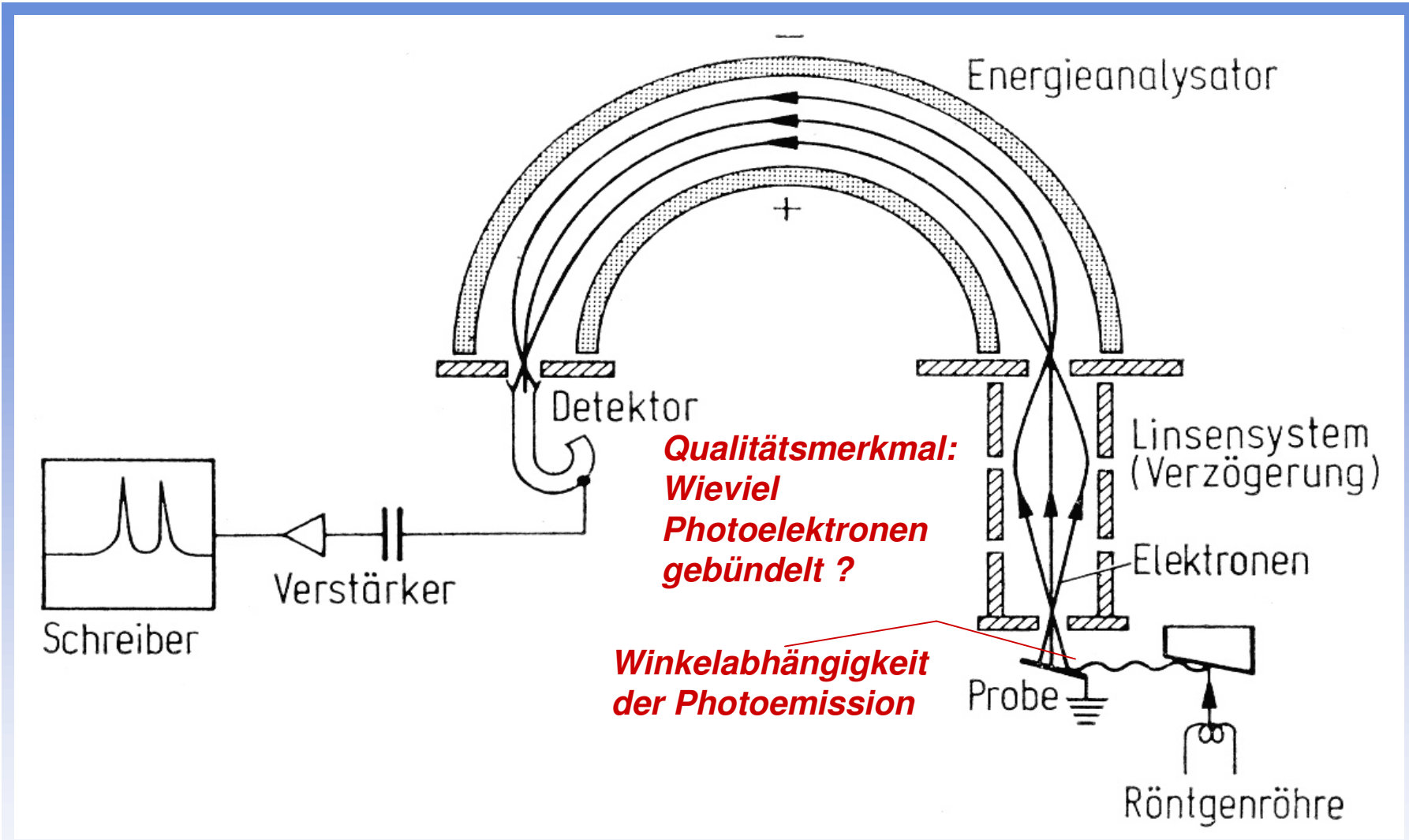
- **Absoluter Fehler:** mittlere Nachweisgrenze: $\pm 0,1$ Atom %

- **Relativer Fehler:**
 - Gerätetechnik, gesamt:
 - Reproduzierbarkeit : sehr gut; Fehler: $\leq \pm 1$ %
 - Physikalische Richtigkeit / Nichtrichtigkeit (software- und interpretationsabhängig): Fehler: $\leq \pm 10$ %
 - Statistische Aussage (abhängig von den Messbedingungen): Fehler: $\leq \pm 3$ %

Sage 100 - Fehlergrenzen

EST 2004

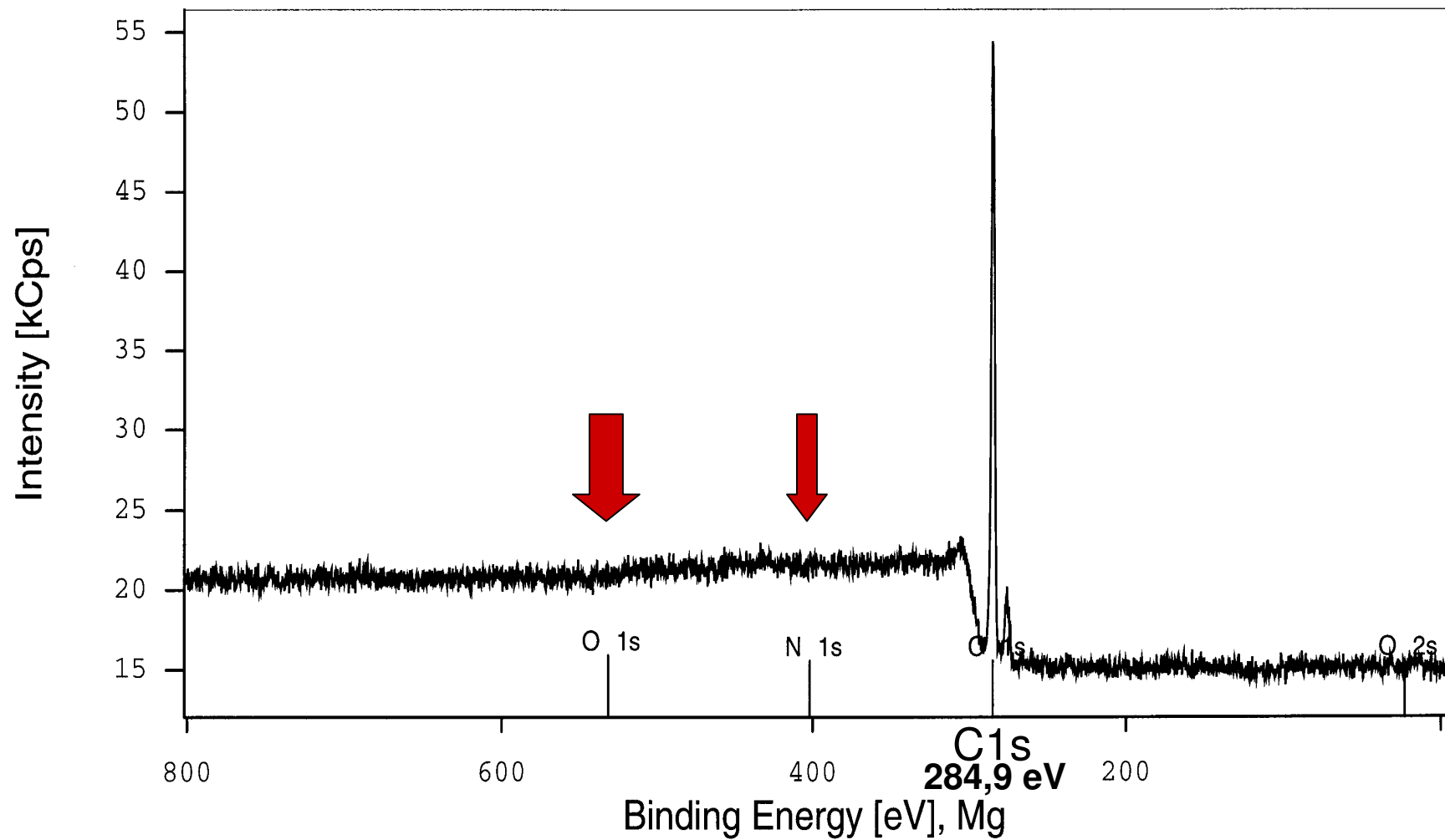




EST 2004

Aufbau einer XPS-Apparatur mit Halbkugelanalysator

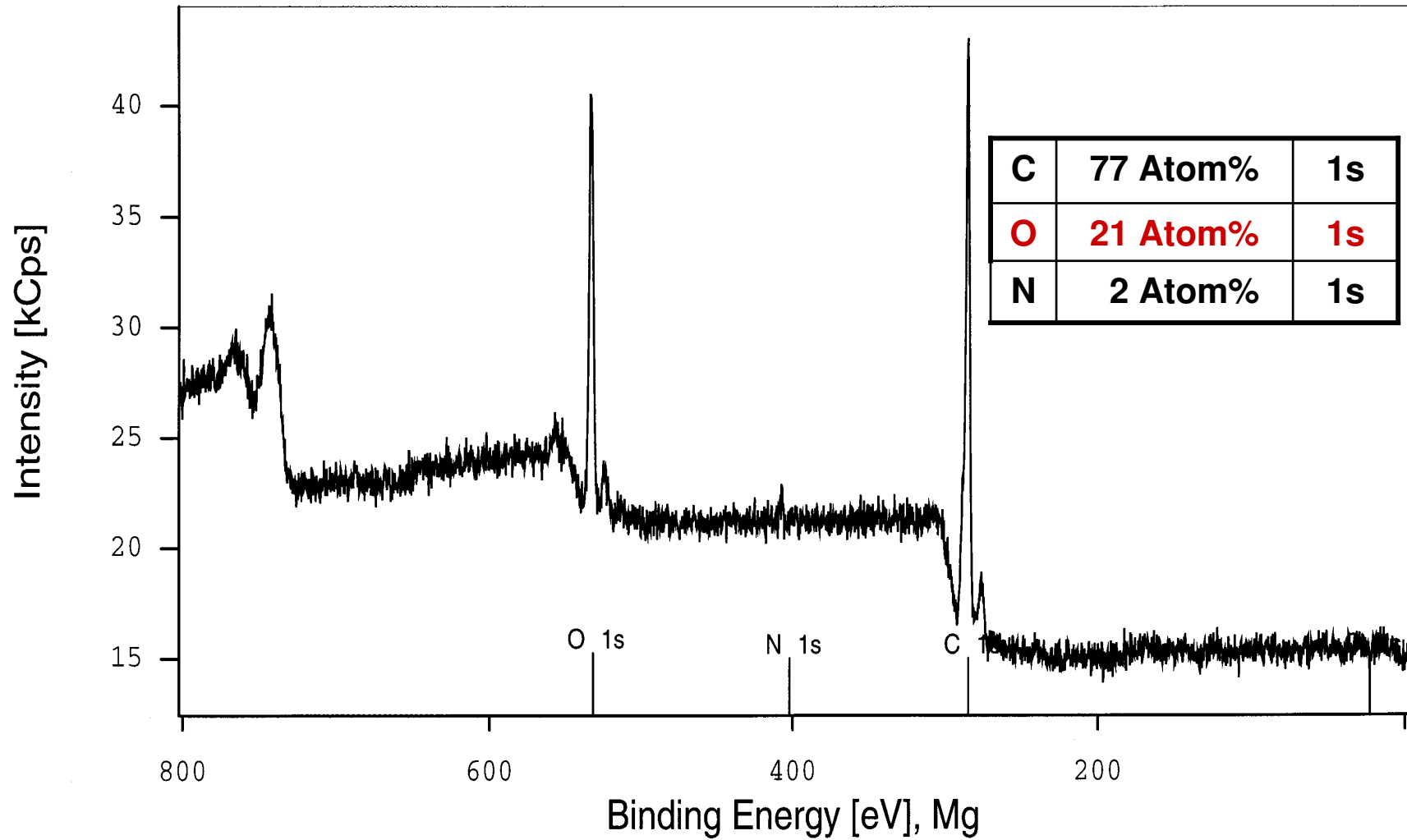




XPS - PE Folie, Original – ohne Oberflächenbehandlung

EST 2004

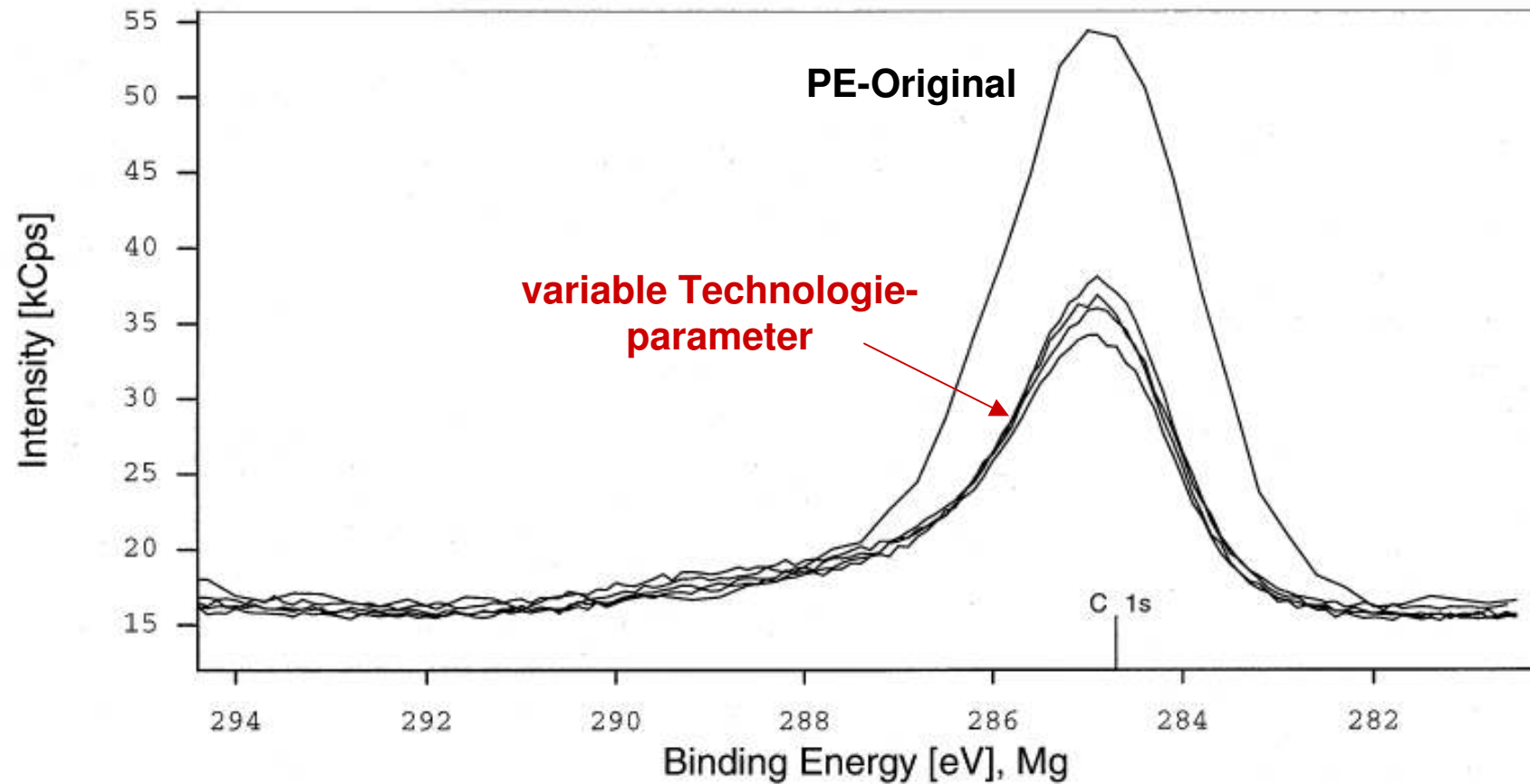




XPS-Spektrum zur Beurteilung von Technologien
PE-Folie, Corona (1500W, 80% rel. Feuchte)

EST 2004

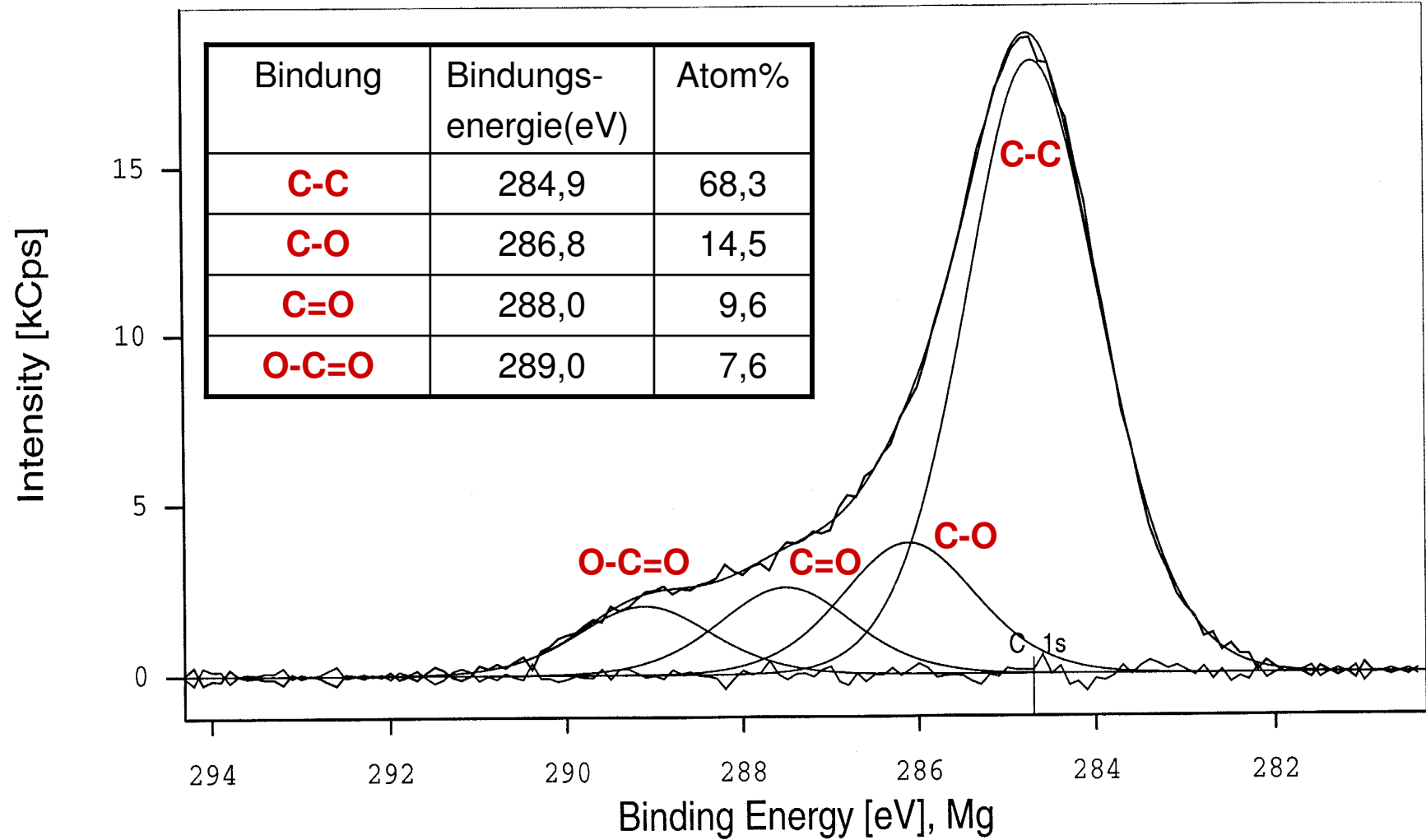




EST 2004

C1s-Peaks, PE-Original und Coronabehandlung

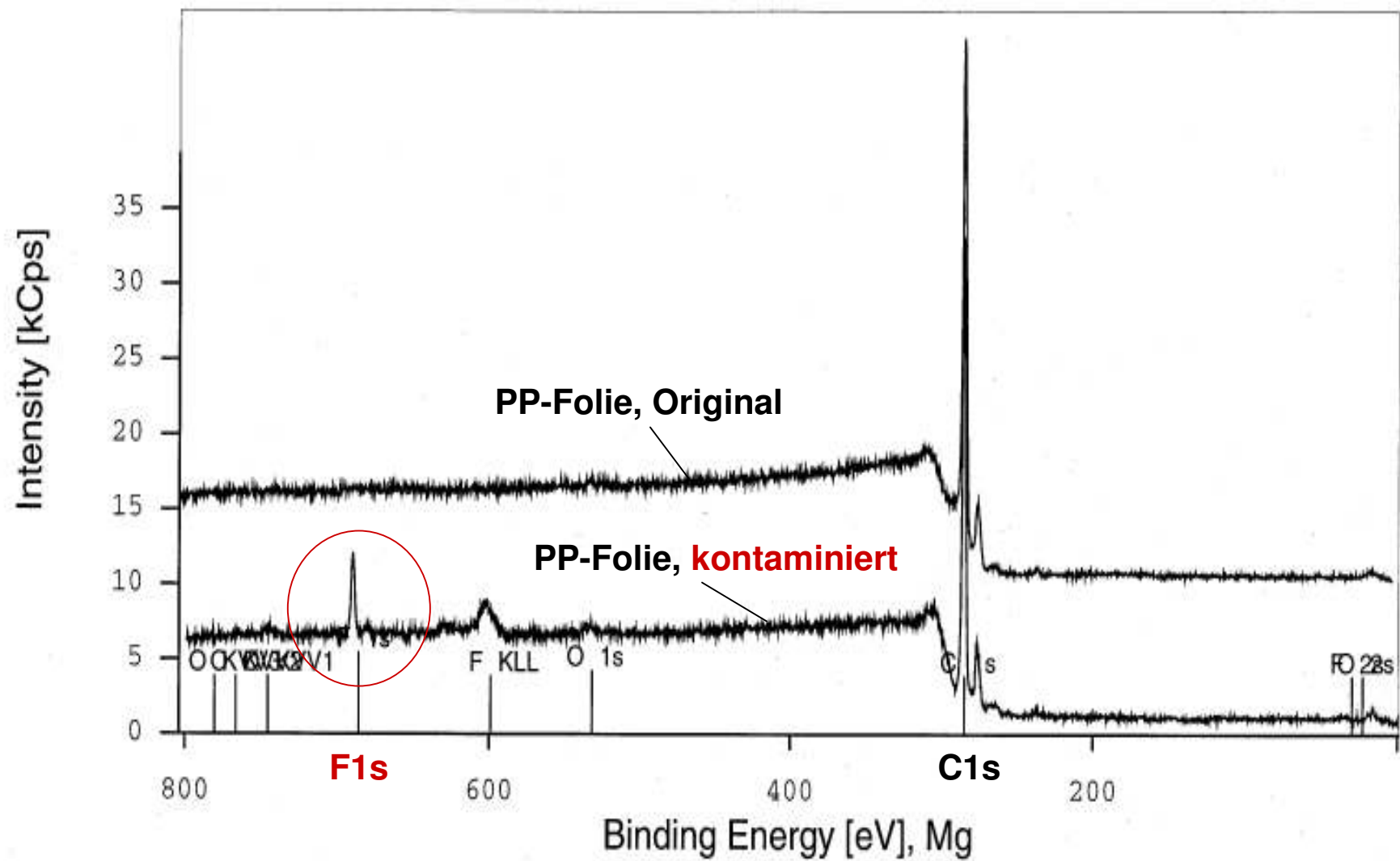




C1s-Peakanalyse - PE Folie, Corona (1500W,80% rel. Feuchte)

EST 2004

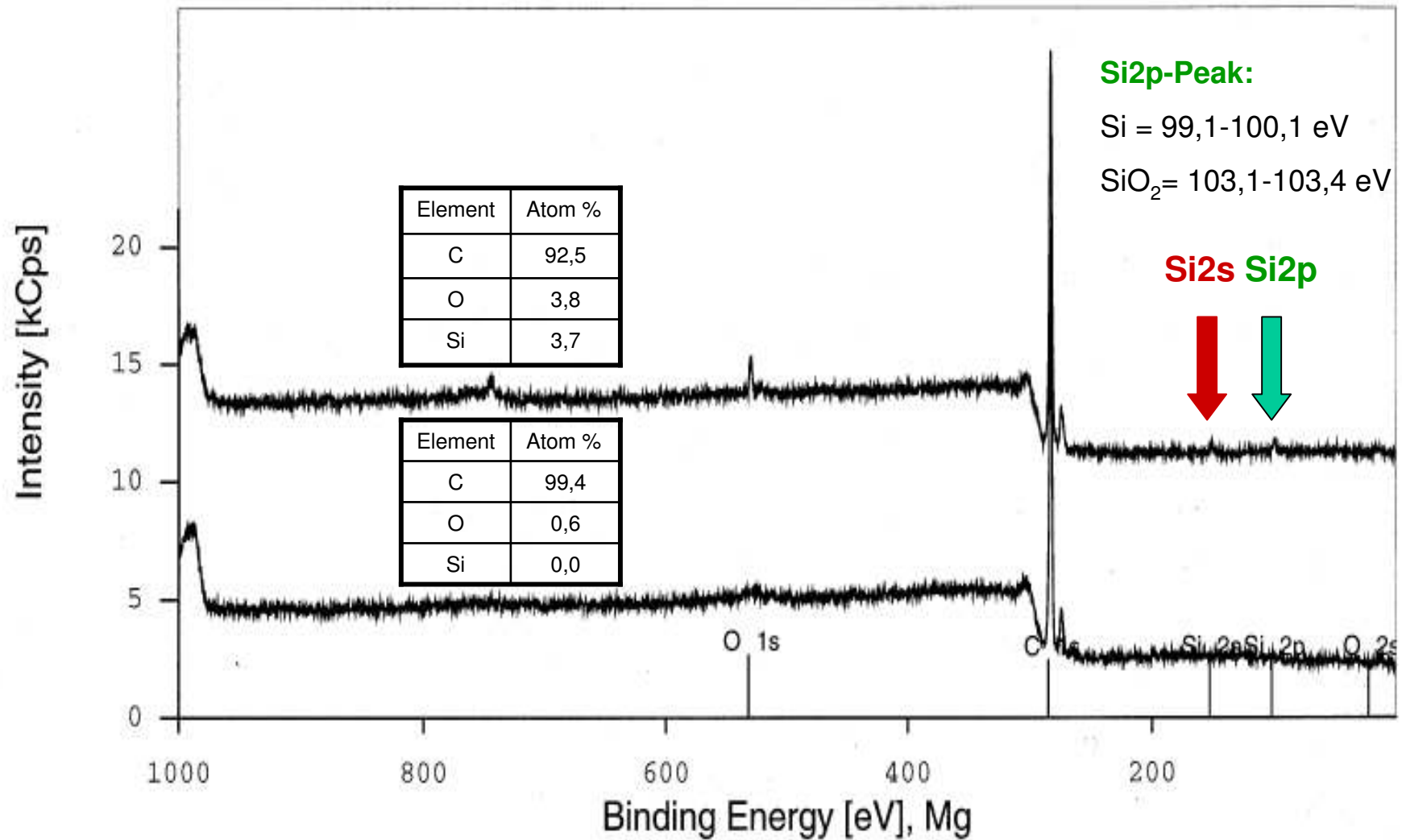




Kontaminierung der Oberfläche durch PTFE-Kontakt
 PP-Folie im Original und kontaminiert

EST 2004





XPS-Spektren - PE-Folie, Original und kontaminiert

EST 2004





Verstärkung als Trennhilfe erforderlich

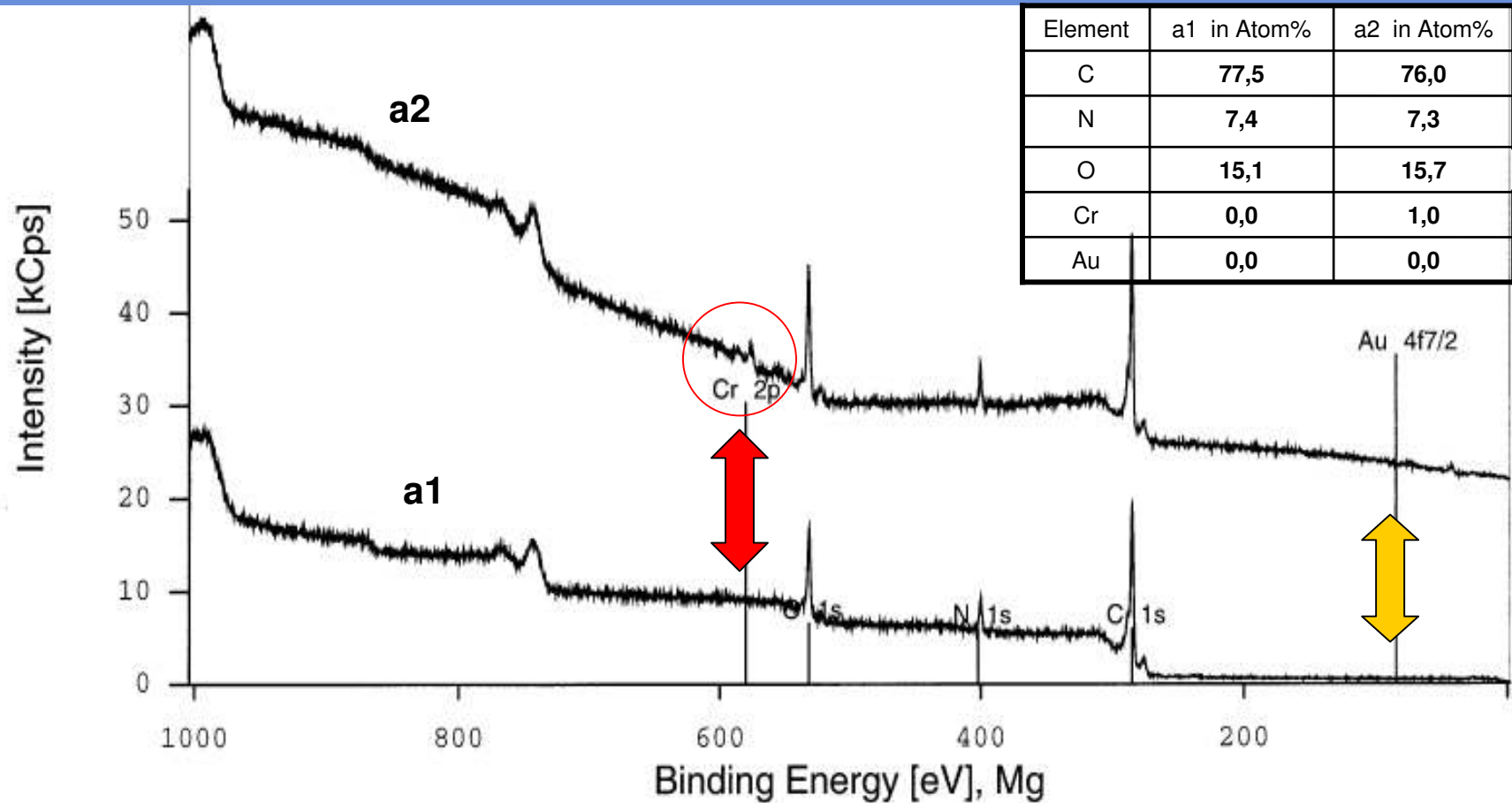
Mechanische Trennstelle für Schälung



Schema flexibler Schaltungsträger
als Polyimid-Metallverbund

EST 2004





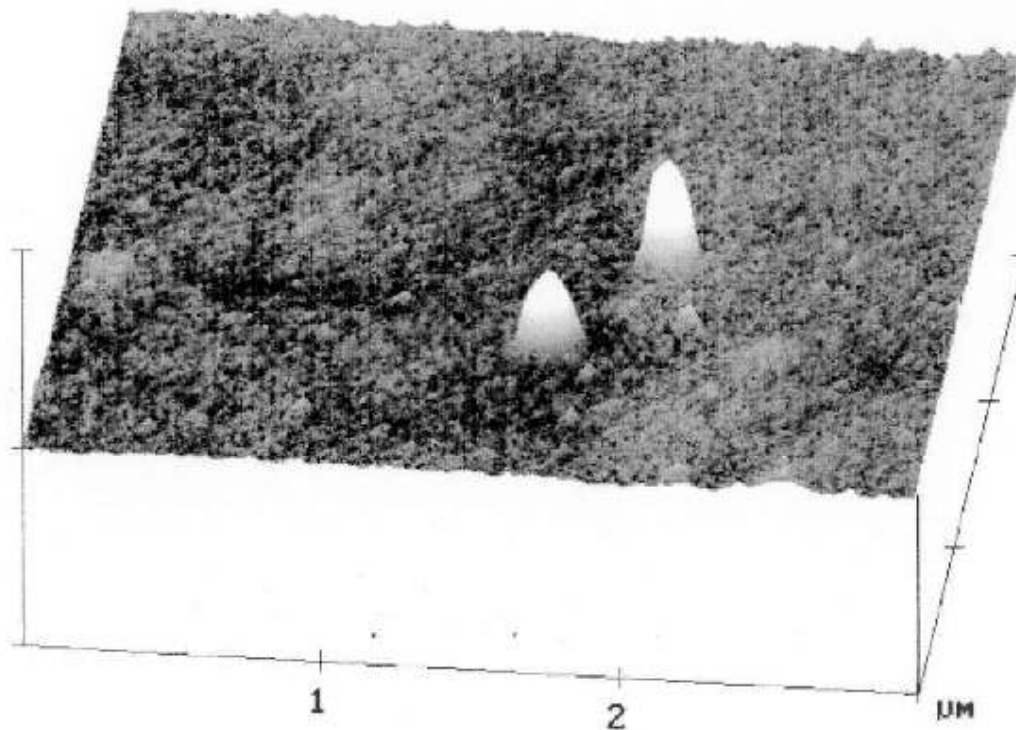
Element	a1 in Atom%	a2 in Atom%
C	77,5	76,0
N	7,4	7,3
O	15,1	15,7
Cr	0,0	1,0
Au	0,0	0,0

#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	Tag
a1	XPS	1000.00	-5.000	0.30	-3.700	3	0.10	30	Mg 196W	1999-08-24	Gold, Polyimidabriss
a2	XPS	1000.00	-5.000	0.30	-2.900	3	0.10	30	Mg 193W	1999-08-24	Gold, Metallseite

EST 2004

Polyimid-Metallverbund – Nachweis Kohäsionsbruch





X 1.000 $\mu\text{m}/\text{div}$
Z 100.000 nm/div

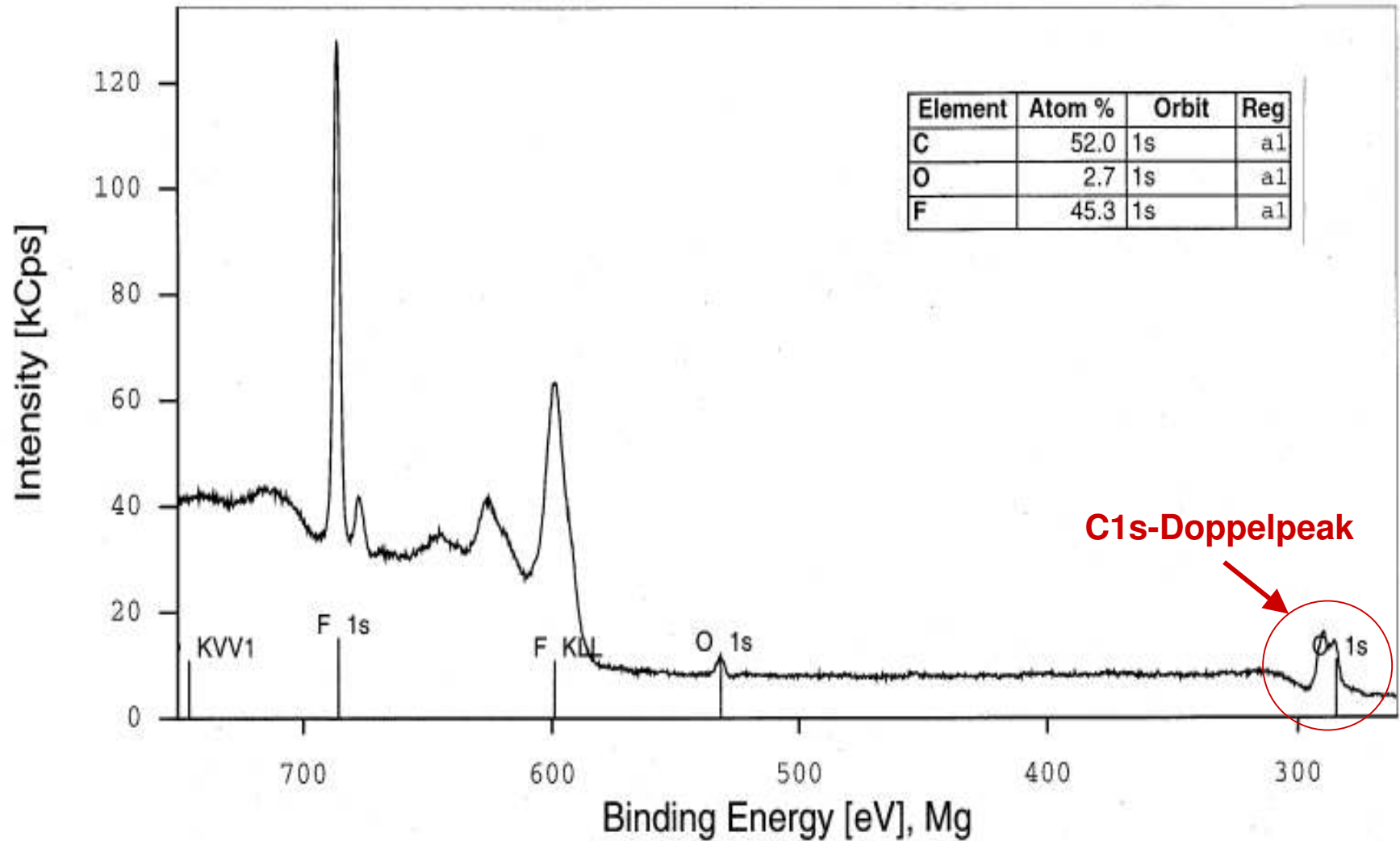
NanoScope	Tapping AFM
Scan size	3.000 μm
Setpoint	1.419 V
Scan rate	0.5813 Hz
Number of samples	256

IOM Polyimid unbehandelt
poimm.000

AFM-Aufnahme der Polyimid-Folie im Anlieferungszustand

EST 2004

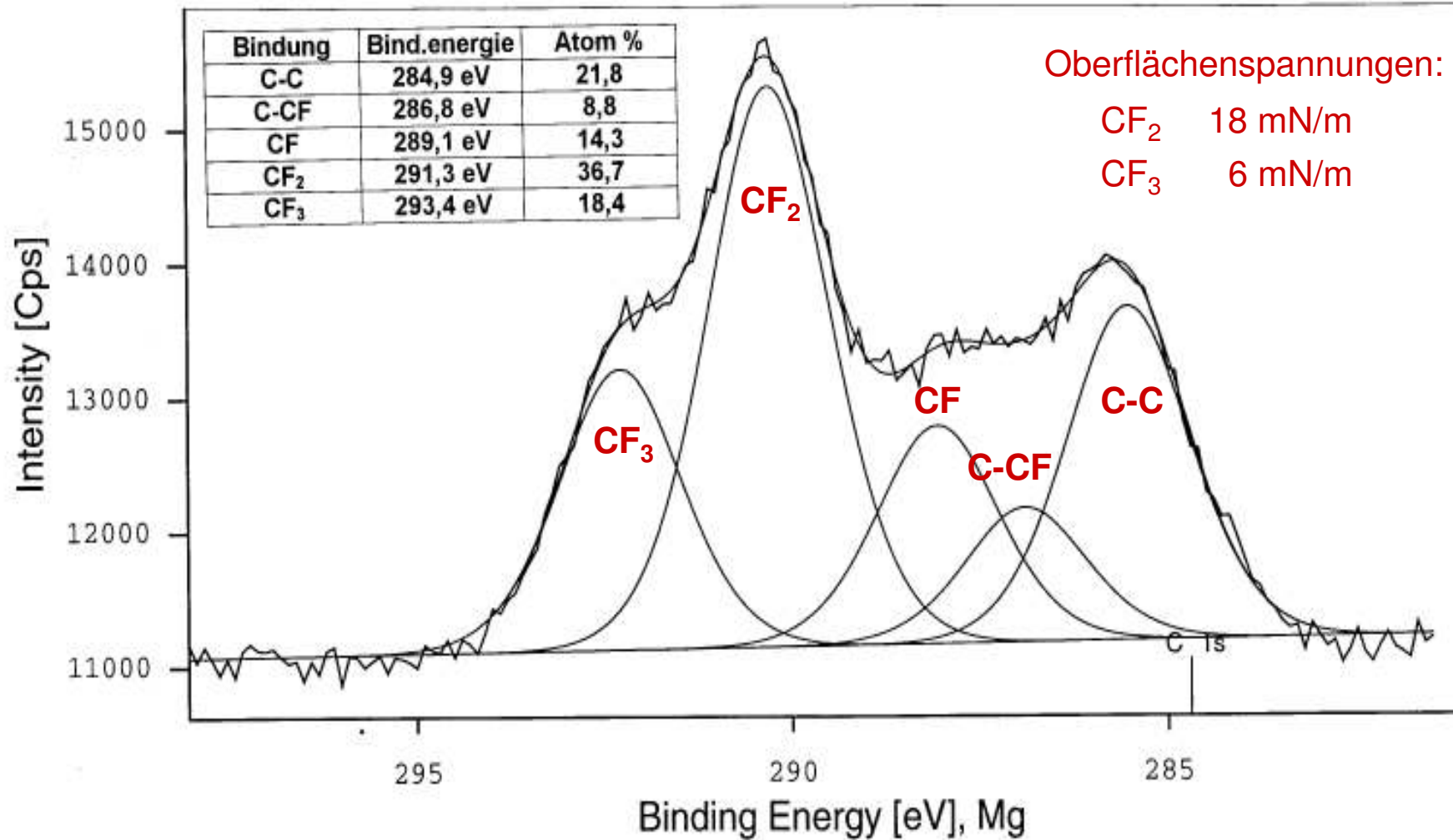




C_xF_y-Plasmapolymere auf Polymeroberfläche

EST 2004

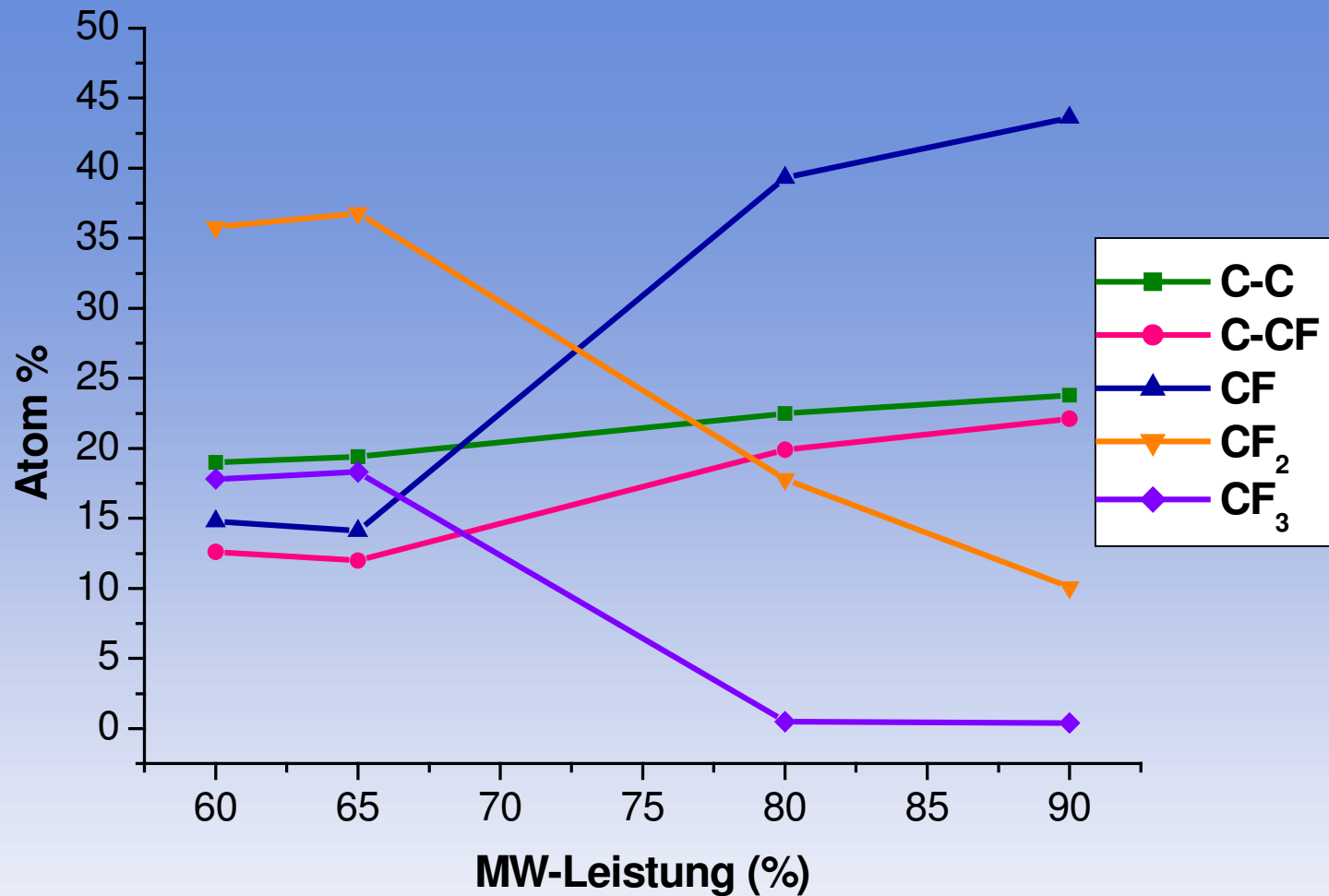




C1s-Peak-Analyse von Fluoropolymeren

EST 2004





CxHy-Beschichtungen auf CR 39- Ergebnisse C1s-Analyse

Leibniz-Institut für
Oberflächenmodifizierung Leipzig e.V.

Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

Tel.: ++49 (0341) 235-2692

Fax: ++49 (0341) 235-2584

E-mail: juergen.meinhardt@iom-leipzig.de

Internet: www.iom.uni-leipzig.de

EST 2004



Zusammenfassung

- **Mit XPS Oberflächenanalysen im Dickenbereich bis 5 (7) nm**
- **Tiefenprofilanalysen bis ca. 10 nm durch Winkelvariation zwischen Probennormale und Röntgenstrahl**
- **Tiefenprofilanalysen durch das in situ (UHV)- Sputtern mittels Argon bei Polymeren problematisch wegen C-Anreicherung**
- **XPS eine gute Analysenmethode zur**
 - **qualitativen und quantitativen elementare Oberflächenzusammensetzung**
 - **Bestimmung der Bindungszustände an der Oberfläche**
 - **Nachweisführung von Oberflächenveränderungen**
 - **Qualifizierung technologischer Oberflächenprozesse**
- **Kontamination durch Berühren, Aerosole, Luftkontakt (Staub, Wasser usw.), Weichmacher und Gleitmittel (Folien) vermeiden**