

Plasma Profiling Mass Spectrometry (PPMS) zur Analyse von Schichten und Grenzflächen

Dr. Rainer Nehm, HORIBA Jobin Yvon GmbH

Einleitung

Viele physikalische, chemische und elektrochemische Prozesse finden in dünnen Schichten oder Grenzflächen statt. Eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung dieser Schichten ist ein Schlüssel zum Verständnis der dort ablaufenden Prozesse. Insbesondere im Bereich neuer Energietechniken treten eine Vielzahl zum Teil recht komplexer Schichtsysteme auf. Hier sind zum Beispiel Solarzellen, Lithium-Ionen-Batterien, Flüssigkristallsysteme oder aber auch organische Leuchtdioden (OLED = organic light emitting diode) zu nennen. Im Fall von OLEDs können komplex aufgebaute Schichtsysteme aufgrund der dort integrierten organischen Verbindungen vorkommen. Daneben gibt es aber auch jede Menge dünner Schichten, die uns tagtäglich im Alltag begegnen. Hierzu zählen zum Beispiel Verpackungen in der Nahrungsmittelindustrie oder aber auch Schichtsysteme auf Automobilen und anderen Gebrauchsgegenständen. Sie werden auf vielfältigste Weise hergestellt. Zu nennen wären zum Beispiel Eloxierungen, Chromatierungen, Phosphatierungen, Verzinkungen oder auch Verzinnungen.

Generell stehen zur Analyse von Schichten eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Hierzu zählen unter anderem die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS), die Sekundärneutralteilchenmassenspektroskopie (SNMS), die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Augerspektroskopie (AES) oder die Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS). Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von Schichten und Grenzflächen stellt die sogenannte Plasma Profiling Mass Spectrometry (PPMS) dar. Hierbei handelt es sich um eine neue spektroskopische Methode. Sie wurde in den letzten Jahren innerhalb eines europäischen Projektes (EMDPA = **New Elemental and Molecular Depth Profiling Analysis of Advanced Materials by Modulated Radio Frequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry**) entwickelt. Wie der Name verrät, erfolgt der Abtrag der einzelnen Schichten mithilfe einer Glimmlampe, die mit einer Radiofrequenz (RF) betrieben wird. Die RF-Anregung bietet den großen Vorteil, dass mit ihrer Hilfe sowohl leitende als auch nicht-leitende Proben analysiert werden können. Hier sind natürlich insbesondere Keramiken oder aber Gläser zu nennen. Die RF-Anregung kann dabei kontinuierlich oder aber auch in einem gepulsten Modus erfolgen. Der gepulste Modus bietet weitere Vorteile: Zum einen wird die Probe nicht so stark thermisch belastet und zum anderen wird beobachtet, dass nach dem Abklingen des Pulses eine deutliche Intensitätssteigerung eintritt (Afterglow Bereich). Diese Intensitätssteigerung im Afterglow Bereich kann auf den sogenannten Penning Effekt zurückgeführt werden [1]. Gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb kann die Intensitätssteigerung

elementabhängig bis auf den Faktor 1000 anwachsen. Die durch die RF-Anregung in der Quelle entstandenen Ionen werden mittels Ionenoptiken zunächst in einen kleinen Quadrupol überführt, bevor sie weiter in die orthogonale Flugröhre des eigentlichen Flugzeitmassenspektrometers (TOF = time of flight mass spectrometer) gelangen. Der Quadrupol ist frei durchstimmbar und mit ihm können bis zu vier Störionen simultan ausgeblendet werden (patentiertes System). Die Folge davon ist ein verbessertes Signal-Untergrund-Verhältnis sowie eine höhere Lebensdauer des eigentlichen TOF Detektors. In Abbildung 1 ist ein Beispiel für eine Eisenprobe mit einem verbesserten Signal-Untergrund-Verhältnis gegeben.

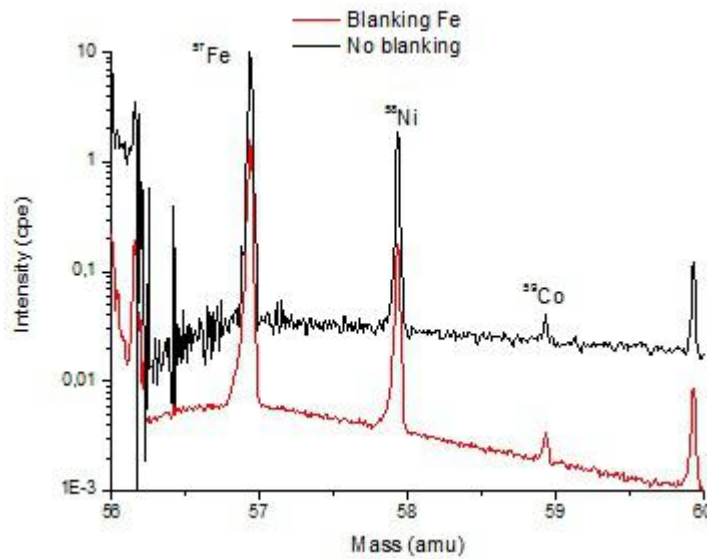


Abb. 1: Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses durch Blanking

Nachdem die Ionenpakete den Quadrupol passiert haben, werden sie orthogonal in die Flugröhre des Flugzeitmassenspektrometers abgelenkt. Die Erfassung eines kompletten Sektrums erfolgt innerhalb von 33 μ s. Hierdurch werden bis zu 30000 Einzelspektren pro Sekunde über den gesamten Massenbereich analysiert. Da obendrein das gesamte Massenspektrum simultan erfasst wird, gehen keinerlei Informationen wie bei sequenziell arbeitenden Massenspektrometern verloren. In Verbindung mit der hohen Repetitionsrate macht dies die Methode zur Analyse von dünnen Schichten und Grenzflächen ideal. Der gesamte Aufbau des PPMS ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Neben der elementaren Information werden aber auch dank des massenspektroskopischen Detektionssystems Isotopeninformationen erfasst. Hierdurch können gezielt Diffusions- und Korrosionseffekte untersucht werden. Je nach Wahl der Parameter der Quelle (angelegte Leistung und Argondruck) können auch organische Schichten wie zum Beispiel Polymere untersucht werden. Hier ist es zum Beispiel möglich, mehrschichtige Polymersysteme aufgrund der entstehenden Fragmente eindeutig voneinander zu unterscheiden [2]. Neben der erheblichen Erweiterung des Spektrums der zu untersuchenden Proben (mit negativer Polung können auch Halogenide bzw. negative Ionen analysiert werden) und der hohen

Informationsdichte der Spektren zeichnet sich die PPMS durch eine hohe Analysengeschwindigkeit (je nach Material / Sputterrate beträgt die Analysenzeit wenige Sekunden bis Minuten) aus. Auch der Probenwechsel erfolgt schnell und unkompliziert, da an der Quelle kein Hochvakuum benötigt wird.

Zusammenfassend lassen sich für die PPMS folgende positive Eigenschaften festmachen:

- Analyse von leitenden und nicht-leitenden Proben
- Element-, Isotopen- und Molekülinformationen
- gepulste Anregung für thermisch labile Proben und höhere Empfindlichkeit
- kurze Analysen- und Probenwechselzeiten
- kein Hochvakuum

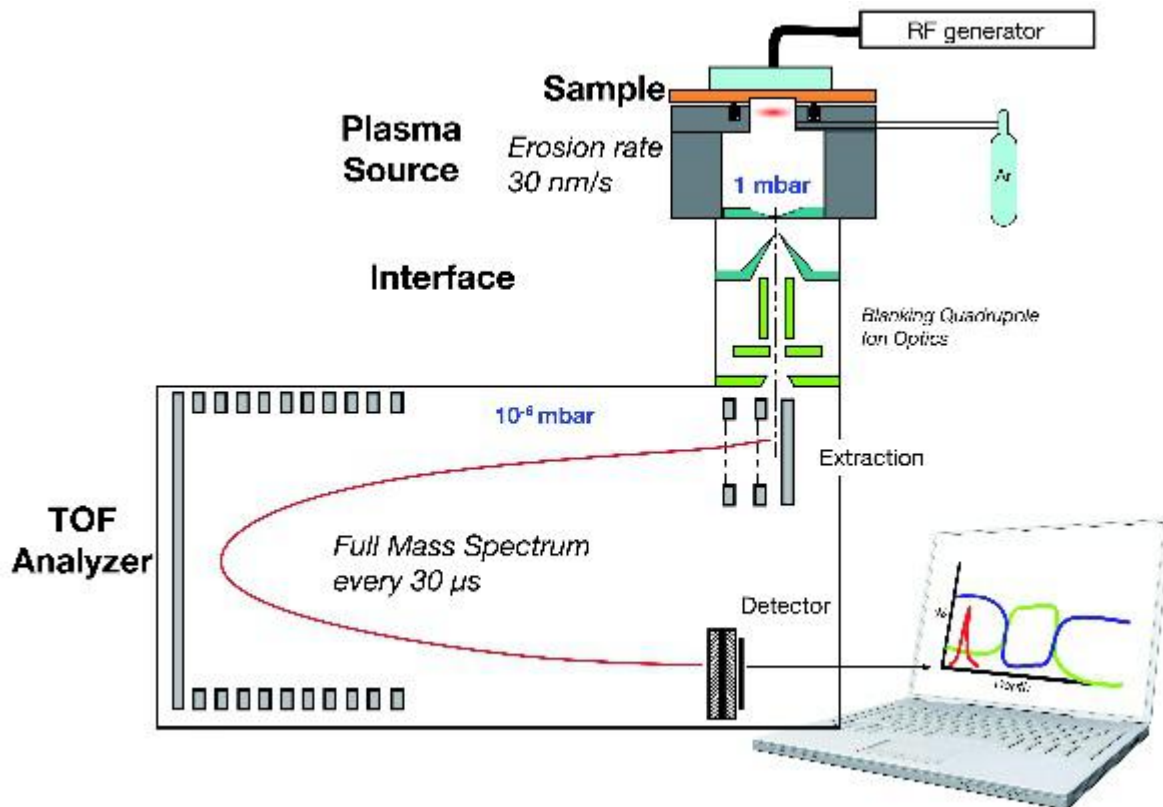


Abb. 2: Aufbau des PPMS Spektrometers

Anwendungsbeispiele



x = 1.5, 3.5, 4.5, 9, 35 %

Abb. 3: Aufbau einer Nb-(Al-Co)-Si Schicht mit variierender Co-Konzentration

Da mit der PPMS sowohl leitende als auch nicht-leitende Proben analysiert werden können, ist das Anwendungsspektrum entsprechend breit gefächert. Neben galvanisierten Stählen, Beschichtungen auf Gläsern, Farbschichten mit Polymeren, Nitridschichten auf diversen Substraten (B, Ga, Al...), Tantal- und Aluminiumoxidschichten können auch Polymerschichten oder aber auch Solarzellen analysiert werden. In Abbildung 3 ist ein Beispiel gegeben, von dem im Wesentlichen elementare Informationen erhalten werden.

Es handelt sich um ein relativ einfaches Beispiel, bestehend aus einer 50 nm dicken Niobschicht (Nb) und einer 6 nm dicken Schicht aus Aluminium (Al) und Kobalt (Co). Beide Schichten sind auf einem Siliziumsubstrat aufgebracht (Si). Das besondere an dieser Probe ist, dass die Dicke der 6 nm dicken Schicht aus Al und Co konstant bleibt, nicht jedoch deren Stöchiometrie. Die Co Konzentrationen variieren zwischen 1.5 %, 3.5 %, 4.5 %, 9 % und 35 %. In Abbildung 4 ist beispielhaft ein Tiefenprofil dieses Schichtsystems wiedergegeben. Die gesamte Analysenzeit beträgt hier lediglich um die 10 Sekunden und alle relevanten Informationen werden erfasst. Trägt man die Intensität des ⁵⁹Co⁺ Signals gegen die Co Konzentration in der Schicht auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang, wie man in Abbildung 5 erkennen kann.

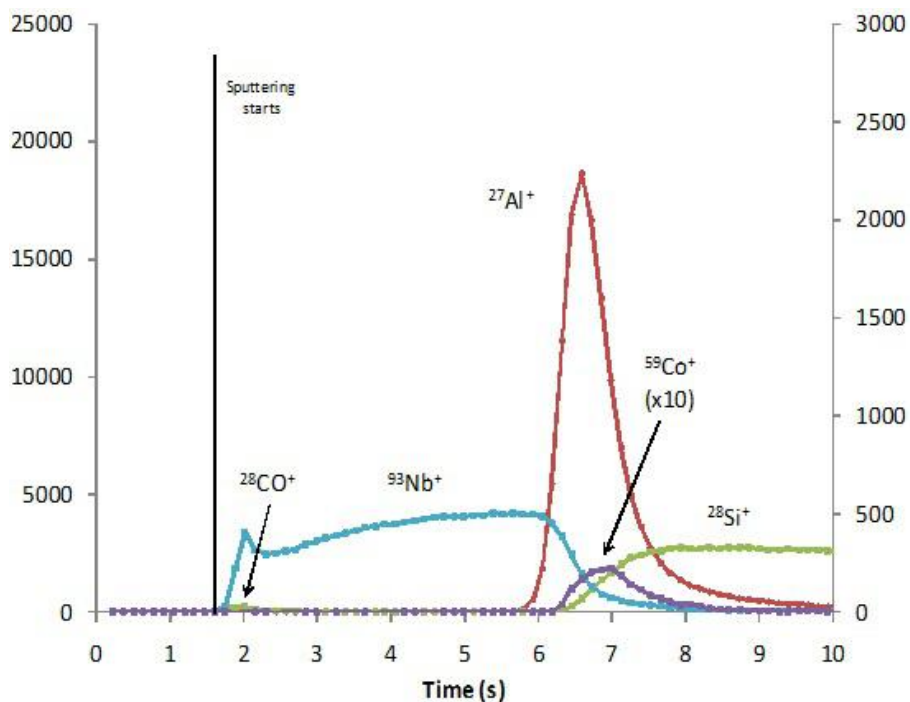


Abb. 4: Tiefenprofilanalyse der Nb-(Al-Co)-Si Schicht

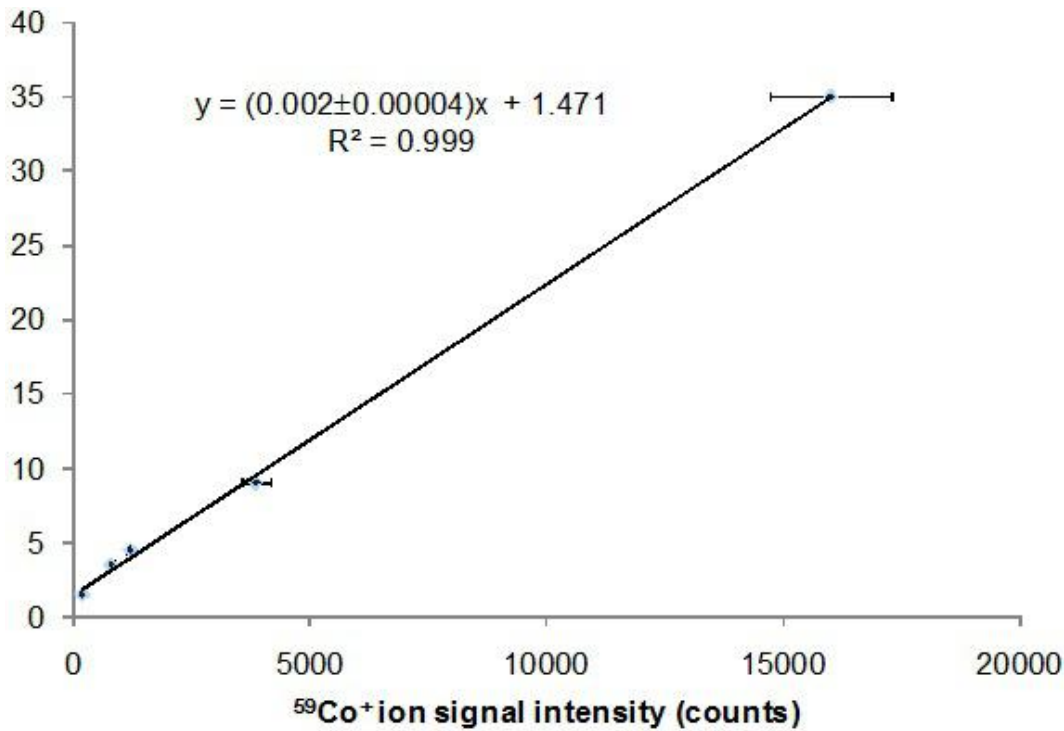


Abb. 5: Intensität ⁵⁹Co⁺ Signal gegen die Co-Konzentration

Abbildung 4 und 5: Pisonero, A. Licciardello, A. Hierro-Rodríguez, C. Quirós, A. Sanz-Medel, N. Bordel, Minor elements determination and evaluation of diffusion/segregation effects on ultra-thin layers using pulsed-RF-GD-TOFMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1604-1609 – Wiederveröffentlicht mit freundlicher Genehmigung von *The Royal Society of Chemistry*

Neben der elementaren Information können wie eingangs erwähnt auch Isotopeninformationen gewonnen werden. Diese können zum Beispiel in Korrosionsstudien erfolgreich genutzt werden. An einer Abfolge von Tantaloxidschichten (Ta₂O₅) auf Tantal (Ta) kann dies verdeutlicht werden [3]. Die Tantaloxidschichten sind alternierend mit dem Sauerstoffisotop ¹⁸O angereichert und jede Tantaloxidschicht hat eine Dicke von 50 nm (Abbildung 6). Wie man aus der Tiefenprofilanalyse (Abbildung 7) ersehen kann, werden die unterschiedlichen Schichten sehr gut aufgelöst. Hierfür können zum Beispiel die Massen ¹⁶O¹⁸O⁺ und Ta¹⁸O⁺ herangezogen werden. Sehr gut ersichtlich ist auch das Markerelement Wolfram (W), das in einer Schicht von 25 nm auf die Oberfläche appliziert wurde sowie eine kleine Wasserstoffzone an der Grenzfläche zwischen Ta₂O₅ und Substrat metallisches Ta.

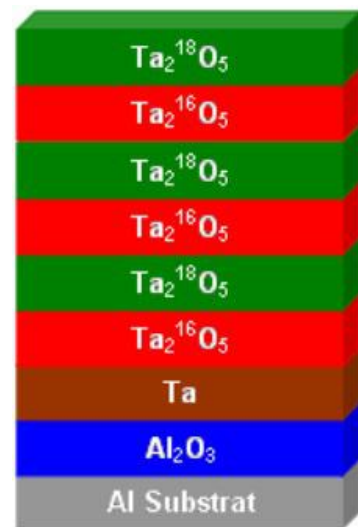


Abb. 6: Aufbau mehrerer Tantaloxidschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopen

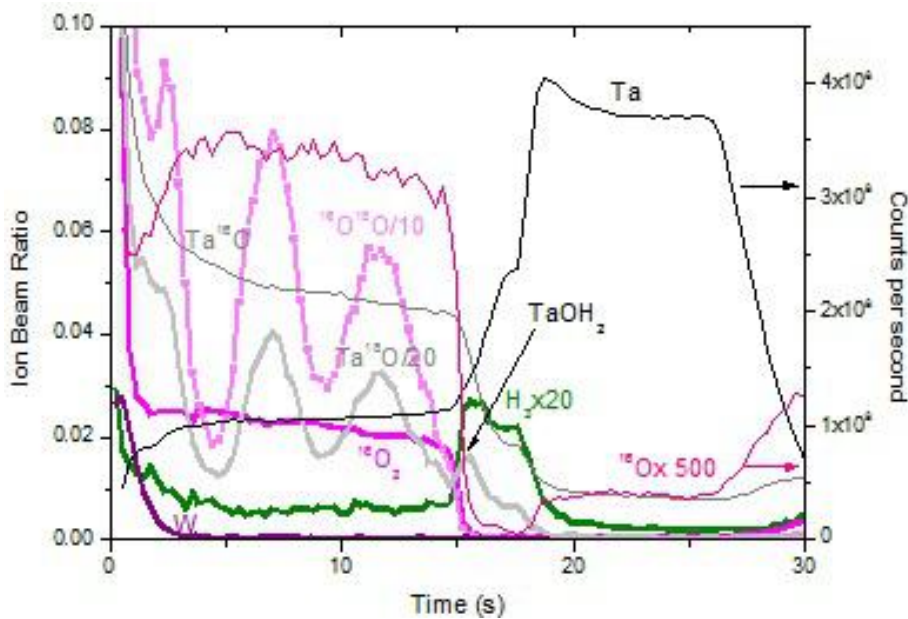


Abb. 7: Tiefenprofilanalyse unterschiedlicher Tantaloxidschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopen in den Tantaloxidschichten

Dank der Möglichkeit, den Generator in einem gepulsten Modus zu betreiben und so besonders fragile Proben schonend zu analysieren ist es in Kombination mit der Variation der angelegten Leistung und des Argondruckes möglich, auch organische Oberflächen wie zum Beispiel Polymerschichten zu analysieren. Hierbei können wertvolle Informationen aus den resultierenden Molekülfragmenten gewonnen werden. So konnten Tuccitto et al. [2] zeigen, dass bei der Analyse von Polymeren für das jeweilige Polymer charakteristische Fragmente entstehen. Sie untersuchten unter anderem ein dreischichtiges Polymersystem bestehend aus Polymethylmetacrylat, Polyethylentetraphthalate und Polybromstyrol. Trotz gleicher elementarer Zusammensetzung der Polymere konnten die Fragmente $C_6H_4^+$ dem Polybromstyrol zugeordnet werden, das Fragment $C_2H_4O_2^+$ dem Acrylat und das $C_2O_2^+$ Fragment dem Phthalat. Durch diese Zuordnung der Molekülfragmente ist es möglich, den Schichtaufbau eindeutig voneinander zu unterscheiden.

Zusammenfassung

Die Plasma Profiling Mass Spectrometry ist eine neue Analysenmethode zur Charakterisierung von Oberflächenschichten. Neben einer deutlich höheren Analysengeschwindigkeit gegenüber Hochvakuumverfahren wie zum Beispiel der SIMS liefert sie nicht nur Informationen zur Elementzusammensetzung der Probe, sondern auch zusätzliche wertvolle Informationen zur Isotopenverteilung und molekularen Zusammensetzung. Aufgrund ihrer Eignung, neben leitenden auch nicht-leitende Materialien zu analysieren, kann sie für viele Fragestellungen eingesetzt werden. Insbesondere die Möglichkeit neben klassischen Anwendungen auch organische Schichten zu analysieren eröffnet der PPMS ein großes und weites Betätigungsfeld in der Zukunft.

Literatur

- [1] R.K. Marcus and J.A.C. Broekaert, Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy, WILEY, 2003, 20.
- [2] J. Pisonero, A. Licciardello, A. Hierro-Rodríguez, C. Quirós, A. Sanz-Medel, N. Bordel, Minor elements determination and evaluation of diffusion/segregation effects on ultra-thin layers using pulsed-RF-GD-TOFMS, J. Anal. At. Spectrom., 2011, **26**, 1604-1609.
- [3] A. Tempez, S. Canulescu, I. S.. Molchan, M. Döbeli, J. A. Whitby, L. Lobo, J. Michler, G. E. Thompson, N. Bordel, P. Chapon, P. Skeldon, I. Delfanti, N. Tuccitto and A. Licciardello, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic separation in anodic tantalum films by glow discharge time-of-flight mass spectrometry, 2009, **41**, 966-973.
- [4] N. Tuccitto, L. Lobo, A. Tempez, I. Delfanti, P. Chapon, S. Canulescu, N. Bordel, J. Michler and A. Licciardello, Pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry for molecular depth profiling of polymer-based films, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009; 23: 549-556.