

# Chemische Analyse von anorganischen und organischen Oberflächen und von dünnen Schichten mit der statischen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

Alfred Benninghoven\*

Die massenspektrometrische Analyse atomarer und molekularer Sekundärionen, die von einer Festkörperoberfläche beim Beschuß mit Ionen emittiert werden, liefert detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung dieser Oberfläche. Wegen ihrer hohen Transmission und Massenauflösung, ihres unbegrenzten Massenbereichs und des parallelen Massennachweises sind Flugzeit-Massenspektrometer für die Sekundärionenanalyse besonders geeignet. Mit feinfokussierten Primärionenstrahlen sind Mikrobereichsanalysen und chemische Oberflächenabbildungen

mit Lateralauflösungen  $<0.1\text{ }\mu\text{m}$  möglich. Mit der statischen Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) können Monolagen abgebildet und sehr empfindlich über einen großen Massenbereich mit hoher Massen- und Lateralauflösung lokal analysiert werden. Element- und Isotopen-, aber auch direkte Informationen über molekulare Bereiche, z.B. über thermisch labile, nichtverdampfbare hochmolekulare Oberflächenkomponenten, werden erhalten. Das Verfahren ist auf nahezu alle Materialien und Probenformen, insbesondere auch auf Isolatoren anwend-

bar. Die Grundlagen der TOF-SIMS werden behandelt und die analytischen Möglichkeiten des Verfahrens anhand typischer Beispiele für großflächige und abbildende Analysen, unter anderem von homogenen und strukturierten Siliciumoberflächen, thermisch labilen organischen Molekülen auf Oberflächen, synthetischen Polymeren, synthetisierten molekularen Oberflächenschichten sowie Partikeln und Fasern gezeigt. Auf die analytische Nutzung Laser-nach-ionisierter Neutralteilchen wird ebenfalls eingegangen.

## 1. Einleitung

### 1.1. Wissenschaftliche und technische Bedeutung der Festkörperoberfläche

Viele technisch wichtige Materialeigenschaften sind Oberflächeneigenschaften, die entscheidend von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der obersten Atom- oder Moleküllagen des Festkörpers bestimmt werden. Solche Eigenschaften sind z.B. Adsorptionsverhalten, chemische Reaktivität, Reibungs- und Verschleißverhalten, Benetzbarkeit, Haftverhalten oder Biokompatibilität. Oberflächen sind daher von zentraler Bedeutung für nahezu alle Hochtechnologiebereiche, für die Mikro- und Nanotechniken, die Mikroelektronik, die Medizintechnik und die Biotechnologie ebenso wie für die Chemie oder den Kraftfahrzeug- und Maschinenbau. Die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Struktur einer Oberfläche und deren physikalischen und chemischen Eigenschaften ist darüber hinaus ein zentrales Thema der Grundlagenforschung.

Voraussetzung für eine wissenschaftliche Beschäftigung mit Festkörperoberflächen sowie für ihre technische Nutzung ist ihre kontrollierte Herstellung und Modifizierung. Neben den rein chemischen Methoden werden zur Oberflächenmodifizierung und -strukturierung auch zahlreiche physikalische Methoden eingesetzt, z.B. die Bestrahlung mit Ionen, Elektronen und Photonen sowie die Wechselwirkung mit Plasmen.

### 1.2. Oberflächenanalytik

Sowohl die Grundlagenforschung als auch der technische Einsatz von Festkörperoberflächen setzen leistungsfähige oberflächenanalytische Verfahren voraus. Diese müssen detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung im Bereich der obersten Atom- oder Moleküllage liefern, da diese weitestgehend die physikalischen und chemischen Oberflächen-eigenschaften bestimmt.

Neben der selektiven Oberflächenempfindlichkeit sollte ein Verfahren zur chemischen Oberflächenanalyse eine Reihe weiterer Eigenschaften haben: Es muß alle Elemente, einschließlich Wasserstoff, sowie unterschiedliche Isotope nachweisen oder trennen können. Wegen der zunehmenden Bedeutung molekularer Oberflächen sollte es außerdem Informationen über moleku-

[\*] Prof. Dr. A. Benninghoven  
Physikalisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 10, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-3682

lare Bereiche liefern. Da viele Oberflächeneigenschaften durch sehr geringe Konzentrationen bestimmter Oberflächenkomponenten drastisch verändert werden, sollte ein oberflächenanalytisches Verfahren eine hohe Empfindlichkeit aufweisen. Die Oberflächenkomponenten sind häufig ungleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, z.B. bei gezielt lateral strukturierten oder bei natürlichen Oberflächen, wie sie etwa bei Korrosionsprozessen auftreten. Daher ist eine hohe Lateralauflösung in Verbindung mit hoher Empfindlichkeit eine weitere Forderung ebenso wie eine universelle Anwendbarkeit auf hinsichtlich Material und Form beliebige Oberflächen. Schließlich sollten die Analysenergebnisse quantifizierbar sein, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme externer oder interner Standards.

Die derzeit zur Oberflächenanalyse von Festkörpern eingesetzten Verfahren basieren fast ausnahmslos auf der Energiedurchmessanalyse von Elektronen, Photonen oder atomaren sowie molekularen Teilchen, die bei geeigneter Anregung von einer Oberfläche emittiert werden<sup>[1]</sup>. Die hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite wichtigsten Verfahren sind die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS = ESCA). Bei der AES werden Oberflächenatome durch Beschuß mit Elektronen zur Emission elementspezifischer Auger-Elektronen angeregt. Durch Analyse ihrer Energie werden die emittierenden Oberflächenatome direkt identifiziert. Bei XPS oder ESCA erfolgt diese Identifizierung über die Energieverteilung der Photoelektronen, die bei der Bestrahlung der Oberfläche mit Röntgenstrahlen emittiert werden.

Für beide Verfahren liegt die Informationstiefe im Bereich einiger Atomlagen. Sie liefern beide quantitative Ergebnisse. Die Nachweigrenzen liegen bei  $10^{-2}$  (XPS) bzw.  $10^{-3}$  (AES) einer Monolage. Keines dieser Verfahren kann Wasserstoff nachweisen oder Isotope unterscheiden. Über die hochauflöste Energieverteilung der Photoelektronen ist bei XPS die Analyse der chemischen Umgebung der emittierenden Atome und damit der Nachweis funktioneller Gruppen möglich, nicht aber die Identifizierung größerer organischer Moleküle. Auch Verfahren wie die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) oder die Infrarot(IR)-Spektroskopie liefern über den Nachweis funktioneller Gruppen Informationen auf molekularer Ebene, größere Moleküle können aber auch hiermit nicht identifiziert werden.

Auch die Elektronenmikrosonde und die verschiedenen Nanosondentechniken (z.B. Rastertunnel- (STM) und Kraftmikroskopie (AFM)) scheiden als oberflächenanalytische Ver-

fahren im oben beschriebenen Sinne aus: die Elektronenmikrosonde unter anderem wegen der großen Informationstiefe (ca.  $1 \mu\text{m}$ )<sup>[2]</sup>, die Nanosonden insbesondere wegen der fehlenden chemischen Informationen<sup>[3]</sup>.

Hinsichtlich der an ein oberflächenanalytisches Verfahren zu stellenden Forderungen haben massenspektrometrische Verfahren einige erhebliche Vorteile: Sie erfassen alle Elemente, unterscheiden Isotope, liefern detaillierte Informationen über Moleküle, sind extrem empfindlich und, zumindest mit Hilfe von Standards, quantitativ. Sie bieten sich daher grundsätzlich als besonders leistungsfähige Verfahren zur Analyse von Festkörperoberflächen an, vorausgesetzt es gelingt, Oberflächenteilchen in freie Ionen zu überführen.

### 1.3. Oberflächenmassenspektrometrie

Nur freie Ionen in der Gasphase können massenspektrometrisch analysiert und damit identifiziert werden. Jede Art von Oberflächenmassenspektrometrie hat daher zwei zentrale Aufgaben zu lösen:

- die Überführung des zu identifizierenden Oberflächenteilchens in die Gasphase und
- die Ionisierung dieses Oberflächenteilchens.

Für molekulare Oberflächenkomponenten sollten beide Prozesse außerdem mit einer hinreichend hohen Wahrscheinlichkeit ohne Fragmentierung ablaufen. Die erforderliche Energie kann der Oberfläche durch Aufheizen, durch ein hohes elektrisches Feld oder durch den Beschuß mit Elektronen, Atomen, molekularen Teilchen oder Photonen zugeführt werden. Die meisten dieser Anregungsprozesse eignen sich aber nicht zur Oberflächenanalyse: Das Aufheizen einer Oberfläche führt im allgemeinen zu einer drastischen Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung; die in einem elektrischen Feld mögliche Ablösung und Ionisierung von Oberflächenteilchen erfordert extrem hohe Feldstärken, die nur an Spitzen mit kleinsten Krümmungsradien realisierbar sind, und die Ionendesorption durch den Beschuß mit Elektronen ist nur sehr selektiv bei bestimmten Oberflächenteilchen in besonderen Bindungszuständen wirksam.

Demgegenüber führt der Beschuß einer Festkörperoberfläche mit schnellen Ionen oder Neutralteilchen<sup>[4]</sup> ebenso wie die Laserbestrahlung mit hinreichender Leistungsdichte<sup>[5]</sup> bei jeder Art Festkörperoberfläche zur Materialabtragung. Neben Neutralteilchen werden dabei positive und negative Ionen emittiert.



Alfred Benninghoven wurde 1932 in Frankfurt am Main geboren. Von 1952 bis 1959 studierte er Physik und Mathematik an den Universitäten Köln und Paris. Er schloß das Physikstudium 1961 mit einer Dissertation über das Strömungsverhalten von Alkalimetalldämpfen im Ultra-hochvakuum ab. 1963 habilitierte er sich an der Universität Köln mit einer Arbeit über die Energieverteilung zerstäubter Metallatome. 1972 nahm er den Ruf auf einen Lehrstuhl für Experimentalphysik an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster an. Schwerpunkte seiner Forschungsarbeiten sind die Wechselwirkung von Ionen mit Festkörperoberflächen, die Entwicklung oberflächenanalytischer Verfahren und Geräte sowie neue analytische Anwendungen, insbesondere der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).

Eine weitgehend materialunabhängige und kontrollierte Oberflächenabtragung im Monolagen- und im Submonolagenbereich sowie Lateralbegrenzungen der Abtragung im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich sind nur mit Teilchenstrahlen, nicht aber mit dem Laser möglich, da sich die Energieübertragungen vom Primärstrahl auf die Festkörperoberfläche unterscheiden und Ionenstrahlen bis  $< 50 \text{ nm}$ , Laserstrahlen aber nur sehr schwer  $< 1 \mu\text{m}$  fokussiert werden können.

Alle Oberflächenmassenspektrometrien sind materialverbrauchende Verfahren: Mindestens die vom Massenspektrometer nachgewiesenen Teilchen gehen verloren. Die für eine Analyse verfügbare Substanzmenge ist daher beschränkt auf die in der obersten Monolage des analysierten Bereichs vorhandenen Atome oder Moleküle. Für eine Fläche von  $1 \mu\text{m}^2$  sind das einige  $10^6$  Teilchen (Tabelle 1). Mit Ionisierungswahrscheinlichkeiten für die meisten Oberflächenkomponenten  $< 10^{-4}$  kommen für eine optimale Oberflächenanalyse nur Massenspektrometer in Frage, die möglichst alle erzeugten Ionen erfassen.

Tabelle 1. Größenordnung der Teilchenzahl und der Substanzmenge in monomolekularen Oberflächenbereichen.

Fläche	$1 \text{ cm}^2$	$1 \text{ mm}^2$	$10 \mu\text{m}^2$	$1 \mu\text{m}^2$	$0.1 \mu\text{m}^2$
Teilchenzahl	$5 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{12}$	$5 \times 10^8$	$5 \times 10^6$	$5 \times 10^4$
Substanzmenge	1 nmol	10 pmol	1 fmol	10 amol	0.1 amol

Das Massenspektrum eines Gemisches organischer Moleküle – z.B. von Polymeren – kann sich aus vielen Hundert oder Tausend im voraus nicht bekannten Linien zusammensetzen. Damit ist neben einem hohen Massenbereich und einer hohen Massenauflösung bei gleichzeitig hoher Transmission die parallele Erfassung aller Ionenarten unverzichtbar. Magnet-Sektorfeldgeräte sowie Quadrupolgeräte scheiden daher wegen ihres begrenzten Massenbereichs, ihrer niedrigen Transmission und wegen des sequenziellen Massendurchlaufs als optimale Oberflächenmassenspektrometer aus. Ionencyclotronresonanzgeräte sind wegen ihres begrenzten dynamischen Bereichs, der erforderlichen (zeitlichen) Stabilität molekularer Ionen sowie der experimentellen Einschränkungen, die sich aus den erforderlichen hohen, homogenen Magnetfeldstärken im Probenbereich ergeben, nur sehr begrenzt geeignet. In nahezu idealer Weise erfüllen dagegen Flugzeitspektrometer die Anforderungen der Oberflächenmassenspektrometrie.

Die Flugzeit-Massenspektrometrie der durch Beschuß mit Primäronen erzeugten Sekundärionen ist somit ein besonders leistungsfähiges und universell anwendbares Verfahren zur chemischen Oberflächenanalyse<sup>16, 71</sup>. Diese Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) hat in den vergangenen zehn Jahren eine eindrucksvolle Entwicklung durchlaufen. Der Stand der Gerätetechnik und die Kenntnis des Sekundärionen-Emissionsverhaltens vieler Gruppen von Materialien ermöglichen heute die lokale Monolagenanalyse und die Monolagenabbildung von fast beliebigen Festkörperoberflächen mit hoher Empfindlichkeit, detaillierten Informationen über molekulare Bereiche, auch im hohen Massenbereich und hoher Massen- und Lateralauflösung. Das Verfahren ist für fast alle Materialien in nahezu beliebiger Form, insbesondere auch für Isolatoren geeignet.

Im folgenden werden die Grundlagen der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie, d.h. der Prozeß der Sekundärionenerzeugung und das Prinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie, kurz beschrieben. Die Breite der analytischen Anwendungen soll dann anhand einiger charakteristischer Analysenbeispiele aufgezeigt werden.

## 2. Grundlagen der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

### 2.1. Zerstäubung und Sekundärionenbildung

#### 2.1.1. Wechselwirkung schneller Ionen mit einer Festkörperoberfläche

Schnelle Ionen dringen beim Auftreffen auf eine Festkörperoberfläche bis zu einer bestimmten Tiefe in den oberflächennahen Bereich ein<sup>[8]</sup>. Die mittlere Eindringtiefe beträgt beim Beschuß einer Metallocberfläche mit senkrecht auftreffenden  $\text{Ar}^+$ -Ionen im keV-Bereich einige 10 nm. Beim Eindringen in den Festkörper gibt das Primärion seine kinetische Energie in Einzelstoßen an die Festkörperatome ab. Durch Folgestöße kann ein Teil dieser Energie an die Oberfläche zurückgelangen und dort zur Emission von Oberflächenteilchen führen (Abb. 1)<sup>[\*]</sup>. Außerdem zum oberflächennahen Einbau der Primärteilchen (Ionenimplantation) führt der Primärionenbeschuß zu einer Veränderung in der Umgebung der Primärionenbahnen, z.B. zu einer Änderung der kristallinen oder molekularen Struktur (Strahlenschäden) sowie zum Verschwinden von Oberflächenteilchen durch Emission (Zerstäubung), durch Rückstoßimplantation in tiefer liegende Oberflächenbereiche oder bei molekularen Oberflächenkomponenten auch durch Fragmentierung.

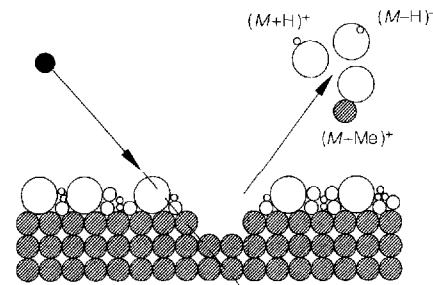


Abb. 1. Bildung von Sekundärionen: Beim Beschuß einer Metallocberfläche Me (Ag, Au, Pt...; schraffierte Kreise), die mit einer Monolage der Moleküle M (weiße Kreise) bedeckt ist, mit Primärionen (schwarzer Kreis) werden unter anderem die Quasimolekülien  $(M + H)^+$ ,  $(M - H)^-$  und  $(M + \text{Me})^+$  als Sekundärionen emittiert. Die gleichzeitig emittierten Neutralteilchen sowie die Fragment- und Metall-Ionen sind nicht eingezzeichnet.

Neben diesen Veränderungen der Festkörperoberflächen werden mehrere Emissionsprozesse beobachtet. Auf die Elektronen- und Photonenemission soll hier nicht näher eingegangen werden, da aus ihnen nur sehr begrenzt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der emittierenden Oberfläche möglich sind. Die beim Primärionenbeschuß emittierten atomar-

[\*] In diesem Beitrag steht Me ausnahmsweise für Metall und nicht für Methyl.

ren und molekularen Oberflächenkomponenten werden als Neutralteilchen, als positive oder als negative Sekundärionen emittiert. Diese Teilchen stammen ganz überwiegend aus der obersten Atom- oder Moleküllage und geben daher direkt Aufschluß über deren chemische Zusammensetzung. Für die analytische Anwendung besonders wichtig ist, daß auch thermisch instabile, nichtverdampfbare molekulare Oberflächenkomponenten intakt als Neutralteilchen, als positive oder als negative Sekundärionen von der Oberfläche emittiert werden. Diese ursprünglich unerwartete Emission intakter molekularer Oberflächenkomponenten ist die Grundlage der molekularen Oberflächenanalytik mit SIMS<sup>[9-11]</sup>. Alle durch ein Primärion ausgelösten Oberflächenprozesse (Veränderungen des Targets und alle Emissionsprozesse) sind nach weniger als  $10^{-12}$  s abgeschlossen.

Bei der Nutzung der Sekundärionenemission zur Oberflächenanalyse sollte die Information aus der möglichst wenig veränderten obersten Monolage des Festkörpers stammen. Die Gesamtzahl der bei einer Analyse auf einen bestimmten Oberflächenbereich auftreffenden Primärionen muß daher so niedrig gehalten werden, daß es unwahrscheinlich wird, einen bestimmten Oberflächenbereich mehrfach zu treffen (statischer Betrieb von SIMS<sup>[11]</sup>, vgl. Abschnitt 3.1).

### 2.1.2. Quantitative Beschreibung der Zerstäubung und der Sekundärionenemission

Zur quantitativen Beschreibung der Zerstäubung und der Sekundärionenemission betrachten wir eine Oberflächenkomponente M (ein molekulares Oberflächenteilchen oder ein Atom), die mit einer relativen Bedeckung  $\theta(M)$  in der obersten Monolage vorliegt (vgl. Abb. 1). Die relative Bedeckung  $\theta(M)$  beschreibt das Verhältnis der Zahl der in der obersten Monolage vorhandenen Teilchen N zur Zahl der maximal in einer geschlossenen Monolage unterbringbaren Teilchen  $N_0$  [Gl. (1)]. Bei der

$$\theta(M) = \frac{N}{N_0} \quad (1)$$

Zerstäubung kann ein Oberflächenteilchen M grundsätzlich in unterschiedlich geladene oder neutrale Sekundärionen  $X_i^q$ ,  $X_2^q, \dots, X_n^q$  ... umgewandelt werden. q bezeichnet hier den Ladungszustand des emittierten Sekundärionen. Bei molekularen Oberflächenkomponenten werden zu den  $X_i^q$  auch Fragmente von M gehören. Der Abbauquerschnitt  $\sigma$  gibt an, welchem Flächenäquivalent einer Monolage die beim Auftreffen eines einzelnen Primärions im Mittel von der Oberfläche verschwindende Zahl von Teilchen M entspricht. Für die zeitliche Abnahme der relativen Bedeckung  $\theta(M, t)$  bei konstanter Zahl  $v$  der in einer Sekunde auf  $1 \text{ cm}^2$  auftreffenden Primärionen gilt Gleichung (2) (vgl. Abb. 2).

$$\theta(M, t) = \theta(M, 0) e^{-v \sigma t} \quad (2)$$

Auf der Grundlage dieser vereinfachenden Annahmen kann man darüber hinaus definieren:

- die Zerstäubungsausbeute  $Y_s(M)$ , die angibt, wie viele Oberflächenteilchen M als Folge des Auftreffens eines Primärions

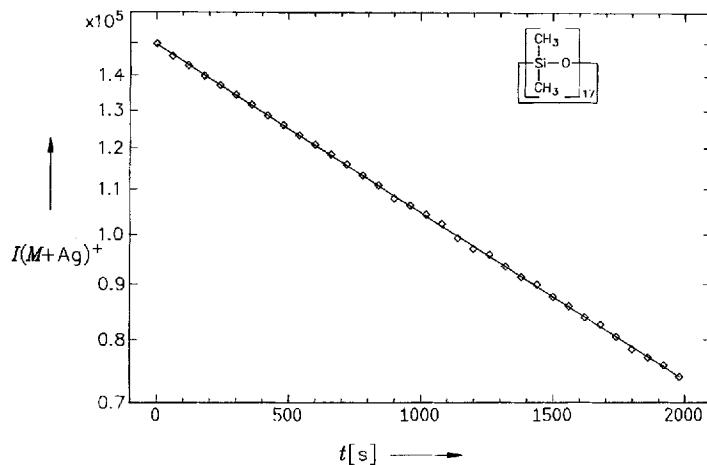


Abb. 2. Abbau einer Monolage Polydimethylsiloxan D17 ( $m(\text{D17}) = 1261 \text{ u}$ ) auf Ag bei lateral homogener und zeitlich konstanter Primärionenflußdichte  $v$ . Die Intensität [cps] (counts per second) des Quasimoleküls ( $M + \text{Ag}$ )<sup>+</sup> nimmt nach der für den Abbau einer Monolage theoretisch zu erwartenden Beziehung  $I \approx \exp(-\sigma vt)$  ab [vgl. Gl. (2)]. Aus der Abbaukurve läßt sich direkt der Abbauquerschnitt bestimmen.

aus einer geschlossenen Monolage der Teilchen M ( $\theta(M) = 1$ ) im Mittel von der Oberfläche verschwinden,

- die Sekundärionenausbeute  $Y(X_i^q)$ , die angibt, wie viele Sekundärionen  $X_i^q$  von einem auftreffenden Primärion im Mittel aus einer geschlossenen Monolage der Teilchen M erzeugt werden, und
- die Transformationswahrscheinlichkeit  $P(M \rightarrow X_i^q)$ , die angibt, mit welcher mittleren Wahrscheinlichkeit das Verschwinden eines Oberflächenteilchens M infolge des Primärionenbeschusses zur Emission eines speziellen Sekundärionen  $X_i^q$  führt.

Zwischen diesen Größen besteht die Beziehung (3). Die nutzbare Ausbeute (useful yield) definiert man mit der Gesamttransmission  $T_r$  des Spektrometers gemäß Gleichung (4).

$$P(M \rightarrow X_i^q) = \frac{Y(X_i^q)}{Y_s(M)} \quad (3)$$

$$Y_u(M, X_i^q) = P(M \rightarrow X_i^q) T_r \quad (4)$$

### 2.1.3. Charakteristische Merkmale der Sekundärionenemission

Die Sekundärionenemission wird im wesentlichen von den vorhandenen atomaren oder molekularen Oberflächenkomponenten bestimmt. Aus dem Sekundärionenspektrum können daher direkte Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der obersten Monolage gezogen werden. Für viele Stoffklassen, z.B. für Metalle und Halbleiter und ihre Oxide, für Biopolymere, synthetische Polymere, Pharmaka und viele andere Gruppen organischer Verbindungen, wurde die charakteristische Sekundärionenemission für unterschiedliche chemische Umgebungen eingehend untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Zerstäubungsausbeuten  $Y_s(M)$  bei verschiedenen Metallen nicht sehr unterschiedlich sind. Bei  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschluß (10 keV) liegt  $Y_s(M)$  typischerweise zwischen 2 und  $10^{18}$ . Für Moleküle kann  $Y_s(M)$ , abhängig von der Umgebung sowie der Art und der Größe des betrachteten Moleküls, um mehr als den Faktor 10

höher liegen. Im Gegensatz dazu sind die Sekundärionenausbeuten  $Y(X_i^q)$  und die entsprechenden Transformationswahrscheinlichkeiten  $P(M \rightarrow X_i^q)$  sehr viel stärker von der chemischen Natur der Oberflächenkomponente M und ihrer chemischen Umgebung abhängig. Dieser Matrixeffekt kann zu erheblichen Schwierigkeiten bei der quantitativen Oberflächenanalyse führen.

Von reinen Metaloberflächen Me werden beim Ionenbeschuß neben Neutralteilchen hauptsächlich positive Sekundärionen  $Me^+$  emittiert. Die Sekundärionenausbeuten  $Y(Me^+)$  liegen für die meisten Metalle zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-6}$ . Sie nehmen mit abnehmender Ionisierungsenergie zu und können für die Alkalimetalle Werte nahe 1 erreichen. Die Ausbeuten an Cluster-Ionen  $Me_n^+$  nehmen im allgemeinen mit zunehmendem  $n$  sehr schnell ab. Beim Übergang vom Metall zum Oxid beobachtet man einen starken Anstieg der  $Me^+$ -Emission um mehrere Zehnerpotenzen, bei einer im Vergleich dazu nur geringfügigen Änderung der Zerstäubungsausbeuten  $Y_s(Me)$ . Zusätzlich kommt es zur Emission molekularer Ionen der allgemeinen Zusammensetzung  $Me_mO_n^{\pm}$ . Die Abhängigkeit dieser Sekundärionenemission von der Sauerstoffbedeckung wurde für zahlreiche Metalle genauer untersucht<sup>[12, 13]</sup>. Dabei zeigte sich, daß der Ladungszustand eines emittierten Clusters  $Me_mO_n$  von seinem Ladungszustand im Oxidgitter an der Oberfläche bestimmt wird. So treten Metall-Ionen bevorzugt als  $Me^+$ , Sauerstoff-Ionen als  $O^-$  und molekulare Cluster-Ionen entsprechend als negative Ionen auf, wenn sie mehr Sauerstoff- als Metallatome enthalten. Diese Beibehaltung des Ladungszustands bei der Zerstäubung wird auch bei anderen Oberflächenkomponenten – z.B. bei anorganischen und organischen Anionenkomplexen – gefunden und führte zu der allgemeinen Modellvorstellung der „vorgebildeten“ Ionen<sup>[14, 15]</sup>.

Für die Sekundärionenbildung aus organischen Molekülen spielen Protonentransfer und Kationisierung eine dominierende Rolle. Neben den wichtigsten Quasimolekülien ( $M + H$ ) $^+$ , ( $M - H$ ) $^-$  und ( $M + \text{Kation}$ ) $^+$  treten im Sekundärionenspektrum häufig auch charakteristische Molekülfragmente mit relativ hohen Intensitäten auf. Besonders wirkungsvoll kationisieren  $Ag^+$ -Ionen. Ein empfindliches Verfahren zur Spurenanalyse organischer Verbindungen ist daher die Zerstäubung der zu erfassenden Moleküle von einer Silberoberfläche, auf die sie als Mono- oder Submonolage aufgebracht wurden<sup>[9, 10, 16]</sup> (vgl. Abschnitt 4.2).

## 2.2. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

### 2.2.1. Prinzip

Die Sekundärionenanalyse mit einem Flugzeitspektrometer setzt unter anderem voraus, daß die zu analysierenden Ionen gleichzeitig oder zumindest innerhalb eines möglichst kurzen Zeitintervalls in die Flugstrecke eintreten. Dazu wird der zu analysierende Oberflächenbereich (Target) mit möglichst kurzen Primärionenpulsen  $\Delta t_p$  beschossen (Abb. 3). Alle von einem solchen Primärionenpuls nahezu gleichzeitig erzeugten Sekundärionen durchlaufen dann eine feste Beschleunigungsspannung  $U_{ac}$ , bevor sie in die Flugstrecke L eintreten. Vernachlässigt man die relativ geringe Anfangsenergie der Sekundärionen,

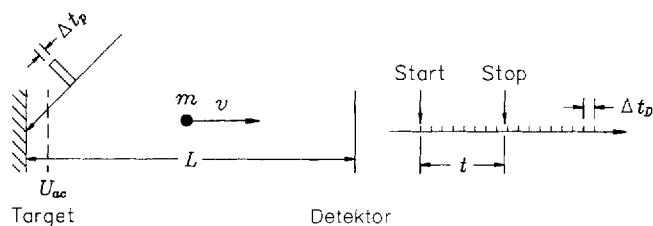


Abb. 3. Prinzip eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers (Erläuterung im Text).

folgt daraus, daß alle Ionen mit der gleichen kinetischen Energie in die Flugstrecke eintreten. Aus der gemessenen Flugzeit  $T$  ergibt sich dann das  $m/z$ -Verhältnis gemäß Gleichung (5).

$$m/z = \frac{2 U_{ac} T^2}{L^2} \quad (5)$$

Die Massenauflösung  $\Delta m/m$  eines solchen linearen Flugzeit-Spektrometers wird durch die Primärpulslänge  $\Delta t_p$ , die Zeitauflösung des Nachweissystems,  $\Delta t_D$ , die Anfangsenergie  $\Delta E$  der emittierten Sekundärionen und die Gesamtflugzeit  $t$  begrenzt [Gl. (6)].

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta E}{E} + \frac{2(\Delta t_p + \Delta t_D)}{t} \quad (6)$$

### 2.2.2. Technische Ausführung und Leistungsdaten

Den schematischen Aufbau eines modernen, energiefokussierenden Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers zeigt Abbildung 4<sup>[17]</sup>. Das Gerät besteht aus drei Hauptkomponenten: der Primärionenquelle, der Beschleunigungs- und Flugstrecke sowie dem Nachweissystem. Die Primärionenquelle erzeugt mit einer Frequenz von einigen kHz massenseparierte Primärionenpakete durch gepulste  $90^\circ$ -Ablenkung und anschließende Kompression eines z.B. in einer Elektronenstoß-Ionenquelle erzeugten kontinuierlichen Ionenstrahls. Eine nachfolgende Ionenoptik ermöglicht die Fokussierung dieses gepulsten Strahls auf Durchmesser  $< 5 \mu\text{m}$ . Bei Verwendung einer Flüssigmetall-Ionenquelle werden Durchmesser des gepulsten Strahls  $< 0.1 \mu\text{m}$  erreicht.

Die Flugstrecke enthält mehrere ionenoptische Elemente: eine Extraktionsoptik, eine Einzellinse, die den Ionenstrahl auf den Detektor abbildet, und ein Reflektor (elektrisches Gegenfeld) zur Energiefokussierung der Sekundärionen, wodurch die Begrenzung der Massenauflösung durch die Anfangsenergie der Sekundärionen weitestgehend aufgehoben wird. Das Nachweissystem besteht aus einem Detektor (Kombination von Wandler-Elektrode, Channel-Plate, Szintillator und Photoelektronenvervielfacher) und einer Registriereinheit mit hoher Zeitauflösung  $\Delta t_D$  [siehe Gl. (6)].

Ein solches Spektrometer kann beim Betrieb mit defokussiertem Primärionenstrahl zur Aufnahme von integralen Sekundärionenspektren mit hoher Massenauflösung genutzt werden, bei der Verwendung eines ortsfesten, feinfokussierten Strahls zur lokalen Oberflächenanalyse und bei der Rasterung eines fokussierten Strahls über einen bestimmten Oberflächenbereich auch

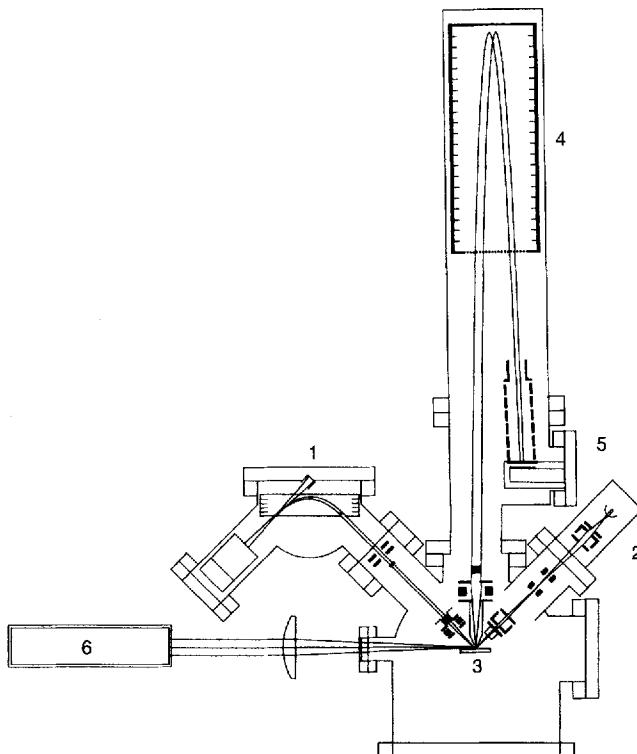


Abb. 4. Aufbau eines modernen hochauflösenden Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers. Das Gerät verfügt über zwei Primärionenquellen für verschiedene Strahldurchmesser, einen Laser zur Nachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen und ein Reflektor zur Energiefokussierung. 1) Gepulste, massenseparierende Elektronenstoß-Ionenquelle. 2) Feinfokussierende, gepulste Flüssigmantl-Ionenquelle. 3) Probenhalter. 4) Energiefokussierender Ionenspiegel. 5) Detektor. 6) Laser zur Nachionisierung.

zur Abbildung der lateralen Verteilung massegetrennter Sekundärionen. Oberflächenaufladungen von isolierenden Proben können durch gepulste Injektion langsamer Elektronen zwischen aufeinanderfolgenden Primärionenpulsen problemlos kompensiert werden<sup>[18]</sup>.

Die Eigenschaften der Primärionenquelle, der Flugstrecke und des Nachweissystems bestimmen die Leistungsfähigkeit eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers. Die Qualität der Primärionenquelle wird durch die Massenseparation, die Länge der Primärionenpulse, die mittlere Zahl der Primärionen in einem Puls und die Strahlfokussierung bestimmt, die Qualität der Sekundärionenoptik und der gesamten Flugstrecke durch die Transmission und die Energiefokussierung, die Qualität des Nachweissystems durch seine Ansprechwahrscheinlichkeit, Zeitauflösung, Totzeit und maximale Datenverarbeitungsgeschwindigkeit<sup>[19]</sup>.

### 3. Analytische Möglichkeiten der TOF-SIMS

Die außergewöhnliche Anwendungsbreite der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie beruht vor allem auf der sehr hohen oberflächenspezifischen Empfindlichkeit, der guten lateralauflösung, der universellen Anwendbarkeit auf nahezu alle Stoffklassen und Probenformen sowie darauf, daß über die Molekülionenemission direkte Informationen auf molekularer Ebene erhalten werden können. Diese Kombination von Eigenschaften ermöglicht Aussagen, die weit über die hinausgehen, die mit den bisher verfügbaren oberflächenanalytischen Verfahren zu erhalten sind<sup>[20]</sup>. Es gibt vier wichtige Betriebsarten der TOF-SIMS: die großflächige Oberflächenanalyse, die Oberflächenabbildung und Mikrobereichsanalyse, die Tiefenanalyse und die Spurenanalyse.

#### 3.1. Großflächige Oberflächenanalyse

Ziel ist hier die möglichst weitgehende Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der ursprünglich obersten Monolage eines Festkörpers mit hoher Empfindlichkeit. Dazu wird die vom Primärionenstrahl beschossene Oberfläche relativ groß – zwischen 0.01 und einigen mm<sup>2</sup> – gewählt. Die in der obersten Monolage für die Analyse verfügbare Substanzmenge und damit auch die Zahl der aus ihr erzeugbaren Sekundärionen wird so entsprechend groß. 1 mm<sup>2</sup> einer Monolage enthält einige 10<sup>12</sup> Oberflächenteilchen (ca. 10 pmol, vgl. Tabelle 1). Bei einer Transformationswahrscheinlichkeit von 10<sup>-4</sup> können diese in 10<sup>8</sup> analytisch nutzbare Sekundärionen X<sub>i</sub><sup>q</sup> umgewandelt werden. Daraus ergeben sich die auch realisierten Nachweisgrenzen für eine Monolage von <1 ppm.

Um sicherzustellen, daß das Sekundärionenspektrum die durch den Ionenbeschuß möglichst wenig veränderte oberste Monolage charakterisiert, darf zur Aufnahme eines Spektrums nur ein kleiner Bruchteil dieser obersten Monolage abgebaut werden. Aus Gleichung (2) folgt, daß für diese „statische“ Betriebsweise<sup>[11]</sup> die Primärionendosisdichte  $v t$  nicht über einigen 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> liegen sollte, damit bei einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma = 10^{-12}$  cm<sup>2</sup> sichergestellt ist, daß etwa 90 % der analysierten Oberfläche durch den Primärionenbeschuß nicht verändert werden. Typische Aufnahmezeiten für entsprechende Spektren liegen bei einer Minute.

Während des Ionenbeschusses wird nicht nur die oberste Monolage verändert oder abgebaut. Die eindringenden Primärionen verursachen auch massive Strahlenschäden in den darunterliegenden Schichten, so daß diese für eine molekulare Analyse nicht mehr nutzbar sind. Die Bestimmung molekularer Tiefenprofile durch Schichtabbau ist wegen dieser Strahlenschäden nicht möglich.

Die großflächige Oberflächenanalyse findet breite Anwendung zur Charakterisierung nahezu aller Arten technischer Oberflächen im Zusammenhang mit deren Reibungs-, Verschleiß-, Korrosions- und Haftungsverhalten, bei der Kontrolle chemischer und physikalischer Oberflächenmodifizierungen, bei der Fehlersuche, beim Nachweis und der Identifizierung von Spurenverunreinigungen, bei der Kontrolle von synthetisierten molekularen Schichtsystemen etc.

#### 3.2. Oberflächenabbildung und Mikrobereichsanalyse

Durch Verkleinerung des Primärionenstrahldurchmessers und Abrastern des zu analysierenden Oberflächenbereichs kann die laterale Verteilung der Sekundärionenemission und damit die Verteilung der für die Emission verantwortlichen Oberflä-

chenkomponenten mit einer dem Strahldurchmesser entsprechenden Lateralauflösung bestimmt werden. Dazu wird der Primärstrahl für kurze Zeit auf eine bestimmte Stelle der Probenoberfläche positioniert, das Spektrum registriert und mit den zugehörigen Ortskoordinaten in einem Rechner gespeichert. Typische Strahldurchmesser liegen zwischen einigen  $\mu\text{m}$  und 50 nm. Wird die analysierte Fläche z.B. in  $256 \times 256$  Flächenelemente (Pixel) aufgeteilt, müssen bei dieser Betriebsweise 65 536 Gesamtspektren aufgenommen und gespeichert werden. Aus dieser Datenmenge können dann grundsätzlich für jede Sekundärionenart oder auch Gruppe von Sekundärionen die Verteilungsbilder konstruiert werden. Die erforderlichen Bildaufnahmezeiten liegen zwischen einigen Sekunden und mehreren Stunden. Die Addition aller Spektren, gegebenenfalls nur aus einem nachträglich beliebig festlegbaren Bereich der abgebildeten Oberfläche, liefert das Gesamtspektrum. Durch Addition aller einem Bildpunkt zugeordneten positiven oder negativen Sekundärionen erhält man ein Totalionenbild. Ionen-induzierte Sekundärelektronenbilder können mit einem zusätzlichen Elektronendetektor in der Nähe der Probe aufgenommen werden. Totalionen- und Elektronenbild liefern eine schnelle Information über die Probenstruktur und erleichtern die Festlegung des Analysen- oder Abbildungsreichs.

Mit abnehmendem Strahldurchmesser nimmt die je Bildpunkt verfügbare Substanzmenge in der obersten Monolage und damit auch die Zahl der aus dem entsprechenden Oberflächenbereich insgesamt erzeugbaren Sekundärionen ab. Das führt zu einer geringeren Empfindlichkeit und Dynamik für einen einzelnen Bildpunkt. Durch nachträgliche Spektrenaddition über einen hinreichend großen Oberflächenbereich können Empfindlichkeit und Dynamik allerdings auf Kosten der Lateralauflösung wieder erhöht werden.

Die Oberflächenabbildung ist sowohl apparativ als auch bezüglich der Meßzeiten wesentlich aufwendiger als die großflächige Analyse. Sie ist aber immer dann unverzichtbar, wenn beabsichtigte oder unbeabsichtigte laterale Oberflächeninhomogenitäten vorliegen, z.B. bei Fragestellungen aus dem Bereich der Mikroelektronik und Mikromechanik, bei der Kontrolle molekularer Oberflächenschichten und bei der Analyse biologischer Schnitte.

### 3.3. Bestimmung von Tiefenprofilen

Für kleinere Oberflächenbereiche, z.B. bei der Partikelanalyse, ist es möglich, mit dem gepulsten Primärionenstrahl viele Monolagen in hinreichend kurzen Zeiten abzubauen (dynamische SIMS) und dabei lokale Tiefenprofile zu bestimmen. Mit einer gepulsten Flüssigmetall-Ionenquelle sind bei einem Strahldurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  Primärionenflüsse von einigen  $10^6$  Ionen pro s und damit Abbaugeschwindigkeiten in der Größenordnung von 10 Monolagen pro s realisierbar. Wegen der hierbei auftretenden Strahlenschäden ist diese dynamische Betriebsweise allerdings nur für den Elementnachweis und nicht für eine molekulare Analyse geeignet. Eine größere Flexibilität bei der Bestimmung von Tiefenprofilen bietet eine zusätzliche Sputterquelle, die durch ihren kontinuierlichen Betrieb einen

schnellen Schichtabbau über größere Flächenbereiche ermöglicht.

### 3.4. Spurenanalyse

SIMS ermöglicht den Nachweis und die Identifizierung extrem kleiner Mengen unbekannter Substanzen in der obersten Monolage. Das Verfahren kann daher auch zur Spurenanalytik insbesondere von thermisch labilen, nicht verdampfbaren organischen Verbindungen eingesetzt werden. Im allgemeinen liegt hierbei die zu analysierende Substanz, etwa nach einer geeigneten chromatographischen Trennung, in Lösung vor. Für die SIMS-Analyse muß sie als Mono- oder Submonolage in einem begrenzten Bereich eines geeigneten Targets aufgebracht werden. Das läßt sich in sehr einfacher Weise realisieren, indem man eine kleine Menge der Lösung mit einer Mikropipette auf ein geeignetes Substrat aufbringt und das Lösungsmittel verdampfen läßt. Das Aufbringen von 1  $\mu\text{L}$  einer  $10^{-3}$  molaren Lösung auf eine Fläche von  $10 \text{ mm}^2$  führt bei homogener Verteilung zu einer geschlossenen Monolage. Bei der Wahl des Substratmaterials nutzt man den Matrixeffekt, d.h. die Tatsache, daß die Sekundärionenausbeute sehr stark von der chemischen Umgebung abhängt und durch ein geeignetes Substrat optimiert und stabilisiert werden kann. Sehr gut eignen sich hierfür Edelmetall-, insbesondere Silbersubstrate<sup>[9, 10]</sup>. Sie führen einerseits nicht zur Zerstörung der aufgebrachten Moleküle und andererseits zu einer sehr effektiven Emission kationisierter Molekülionen ( $M + \text{Me}$ )<sup>+</sup>. Diese Präparationstechnik stellte sich in der Praxis als erstaunlich einfach, schnell, gut reproduzierbar und universell anwendbar heraus. Für thermisch labile organische Moleküle wurden Nachweigrenzen bis in den Atomolbereich realisiert<sup>[16]</sup>.

Die Spurenanalyse nicht verdampfbarer organischer Verbindungen wurde ursprünglich mit Quadrupolgeräten durchgeführt. Der Massenbereich, die Massenauflösung und die Empfindlichkeit waren entsprechend begrenzt. Magnet-Sektorfeldgeräte konnten bei Einsatz einer flüssigen Matrix verwendet werden. Dabei wird die zu analysierende Substanz in eine Flüssigkeit mit niedrigem Dampfdruck (z.B. Glycerin) eingebracht. Im allgemeinen reichert sich die Substanz an der Flüssigkeitsoberfläche an und wird während der Zerstäubung durch den Ionenbeschuß aus dem Flüssigkeitsvolumen durch Diffusion nachgeliefert. So wird bei der Ionenerzeugung die Beschränkung auf die oberste Monolage vermieden, und eine wesentlich größere Zahl substanzspezifischer Molekül-Ionen kann – bei allerdings entsprechend höherem Substanzverbrauch – erzeugt werden. SIMS mit einer flüssigen Matrix (liquid SIMS) wird aus historischen und verfahrenstechnischen Gründen in der organischen Massenspektrometrie als Fast-Atom-Bombardment(FAB)-MS bezeichnet und ist dort inzwischen ein etabliertes Verfahren<sup>[21]</sup>. Die erreichbaren Empfindlichkeiten sind aber wegen der bei hoher Massenauflösung geringen Transmission von Magnet-Sektorfeldgeräten und der im allgemeinen sequenziellen Spektrenaufnahme um mehrere Zehnerpotenzen niedriger als die mit TOF-SIMS realisierbaren (siehe Abschnitt 4.2).

## 4. Anwendungsbeispiele

### 4.1. Oberflächenanalyse von homogenen und strukturierten Si-Wafern

Silicium ist nicht nur das wichtigste Material der Mikroelektronik, sondern hat auch große Bedeutung für zahlreiche andere moderne Techniken, wie etwa die Solartechnik, die Sensorik, die Mikromechanik oder die Nanotechniken. Siliciumoberflächen wurden mit etablierten Oberflächenanalyseverfahren wie AES und XPS eingehend untersucht<sup>[22]</sup>. Im folgenden sollen daher am Beispiel kontaminierter, molekular modifizierter und lateral strukturierter Si-Waferoberflächen die neuen analytischen Möglichkeiten aufgezeigt werden, die TOF-SIMS wegen seiner hohen Empfindlichkeit und Ortsauflösung sowie der Informationen auf molekularer Ebene hier bietet.

#### 4.1.1. Nachweis von Oberflächenkontaminationen

Die Sekundärionenspektren oxidbedeckter, luftgelagerter Si-Oberflächen werden von  $C_mH_n^{\pm}$ -Ionen dominiert (Abb. 5), die aus monomolekularen Kontaminationsschichten stammen. Wegen der hohen Intensität dieser Ionensignale sind andere charakteristische Sekundärionen, z.B. von Metallen, Metalloxiden, Anionenkomplexen und stickstoffhaltigen Verbindungen, nur dann von den Kohlenwasserstoff-Ionen  $C_mH_n^{\pm}$  gleicher Masse zu unterscheiden, wenn Linien gleicher Nominalmasse im Spektrum hinreichend voneinander getrennt werden. Moderne Flugzeit-Massenspektrometer erreichen die dazu erforderlichen

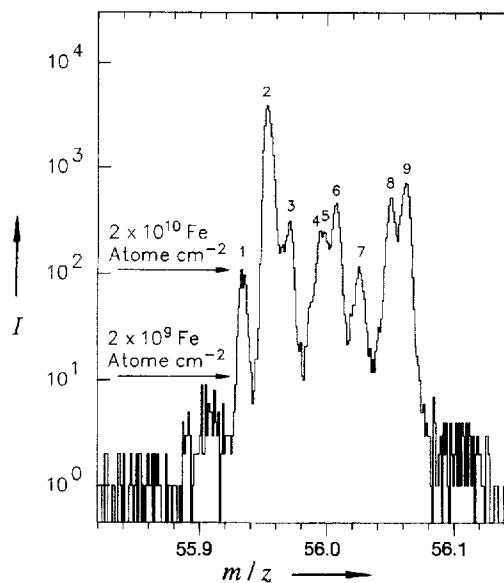


Abb. 6. Hochauflößtes Positiv-Sekundärionenspektrum im Bereich der Masse  $m/z = 56$ . Die hohe Massenauflösung ermöglicht die Trennung von insgesamt neun Ionenarten (vgl. Tabelle rechts). Die Lage der Maxima kann mit einer Genauigkeit im ppm-Bereich bestimmt werden, was die Identifizierung der Molekülionen ermöglicht.

Nr.	Summenformel	Masse gemessen	Masse berechnet
1	$^{56}Fe$	55.9341	55.9349
2	$^{28}Si_2$	55.9536	55.9539
3	$^{28}SiCO$	55.9707	55.9718
4	$^{28}SiCNH_2$	55.9952	55.9956
5	$^{29}SiC_2H_3$	55.9996	56.0000
6	$^{28}SiC_2H_4$	56.0074	56.0082
7	$C_3NH_4$	56.0252	56.0262
8	$C_3NH_6$	56.0499	56.0500
9	$C_4H_8$	56.0620	56.0626

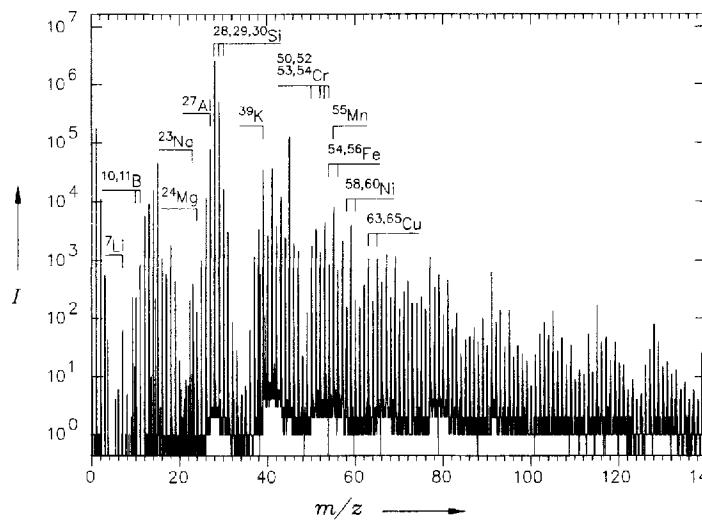


Abb. 5. Positiv-Sekundärionenspektrum eines an Luft gelagerten Si-Wafers im Massenbereich  $m/z = 1$ –140. Im gesamten Massenbereich treten mit hoher Intensität Kohlenwasserstoff-Ionen der allgemeinen Zusammensetzung  $C_mH_n^+$  auf. Das Spektrum zeigt einen Bereich von sechs Zehnerpotenzen. Zusätzlich auftretende  $Me^+$ -Signale sind gekennzeichnet.

Massenauflösungen auch im niedrigen Massenbereich<sup>[23, 24]</sup> (Abb. 6).

Schon geringe Oberflächenkonzentrationen metallischer Kontaminationen können bei der Herstellung integrierter Schaltkreise zu erheblichen Ausfallraten führen. Der möglichst empfindliche quantitative Nachweis solcher Metallkontaminationen, die etwa nach den verschiedenen Reinigungs- und Prozeßschritten auf einer Waferoberfläche zurückbleiben, ist daher von großer technischer Bedeutung. Die mit TOF-SIMS realisierbaren Nachweisgrenzen für Metalle sind daher systematisch untersucht worden. Bei einem Primärstrahldurchmesser von 30 µm werden für Metalle Nachweisgrenzen bis zu  $10^8$  Atomen pro cm<sup>2</sup> erreicht<sup>[25]</sup> (Tabelle 2). Das entspricht Oberflä-

Tabelle 2. Nachweisgrenzen für einige Metalle auf Si-Waferoberflächen.

Element	Nachweisgrenze [Atome pro cm <sup>2</sup> ]	Element	Nachweisgrenze [Atome pro cm <sup>2</sup> ]	Element	Nachweisgrenze [Atome pro cm <sup>2</sup> ]
Li	$2 \times 10^8$	Al	$3 \times 10^8$	Mn	$4 \times 10^9$
B	$2 \times 10^8$	K	$2 \times 10^{10}$	Fe	$2 \times 10^9$
Na	$2 \times 10^8$	Ca	$3 \times 10^9$	Ni	$2 \times 10^{10}$
Mg	$3 \times 10^8$	Cr	$1 \times 10^9$	Cu	$1 \times 10^{10}$

chenkonzentrationen <1 ppm. Diese Empfindlichkeiten setzen eine UV/Ozon-Behandlung der Si-Oberfläche vor der Analyse voraus. Dabei werden Metallatome der Oberfläche reproduzierbar oxidiert und so hohe und konstante Sekundärionenausbeuten sichergestellt<sup>[15]</sup> (vgl. Abschnitt 2.1.3), die empfindliche, quantitative Metallbestimmungen ermöglichen. Zur Zeit ist TOF-SIMS das hinsichtlich Empfindlichkeit und lateraler Auflösung leistungsfähigste Verfahren zur Bestimmung von Metallkontaminationen auf Halbleiteroberflächen.

Im Negativ-Ionenspektrum findet man neben den reinen Kohlenwasserstoff-Ionen  $C_mH_n^-$  vor allem atomare und molekulare Anionen,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^-$  etc. Die zugehörigen Transformationswahrscheinlichkeiten sind sehr hoch, so daß die entsprechenden Oberflächenkomponenten mit Empfindlichkeiten < 1 ppm nachgewiesen werden können<sup>[26]</sup>. Auch höhermolekulare Oberflächenkomponenten können anhand ihrer charakteristischen Sekundärionenemission mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden. So emittiert eine Si-Waferoberfläche nach dem Oxidätzen mit einem  $CHF_3/O_2$ -Plasma und einer nicht ausreichenden Reinigung  $C_mF_n^-$ -Ionen, die von auf ihr zurückgebliebenen Plasmapolymerisationsprodukten stammen.

#### 4.1.2. Oberflächenabbildung

Abbildung 7 zeigt den niedrigen Massenbereich des Positiv-Sekundärionenspektrums einer Al/Ti/W-Struktur auf einem Si-Testwafer, die Verteilungsbilder von zehn ausgesuchten Sekundärionen und -ionengruppen sowie das Totalionenbild<sup>[27]</sup>. Ein

Pixel entspricht einem Oberflächenbereich von etwa  $1 \mu\text{m}^2$ . Neben den Ionen der Hauptkomponenten Si, Al, Ti und W treten im Positiv-Ionenspektrum Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen dieser Elemente sowie Kohlenwasserstoffkomplexe auf. Die Bilder (Abb. 7 b) zeigen detailliert die laterale Verteilung der Sekundärionenemission und damit der entsprechenden Oberflächenkomponenten, z.B. der submonomolekularen Alkalimetallkontaminationen (Na, K), und den Effekt eines Primärionenbeschusses (linker oberer Bildbereich, z.B. im Al-Bild).

#### 4.1.3. Molekular modifizierte und lateral strukturierte Oberflächen

Die chemische Zusammensetzung und damit die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Si-Oberfläche können durch geeignete Oberflächenbehandlung kontrolliert verändert werden<sup>[28]</sup>. So wird durch die HF-Passivierung die Oxidschicht einer Si-Oberfläche entfernt und durch den gleichzeitigen Aufbau einer auch unter Atmosphärenbedingungen stabilen SiH-Bedeckung ein Oxidwachstum weitgehend verhindert. Eine so behandelte Oberfläche ist hydrophob. Eine hohe Oberflächenkonzentration von OH-Gruppen führt demgegenüber zu einer hydrophilen Oberfläche. Die Oberflächenkonzentration der SiH- oder der SiOH-Komplexe kann mit SIMS direkt bestimmt werden. Charakteristisch für den SiH-Komplex sind z.B. die  $SiH_n^+$  ( $n = 1-3$ ) und für den SiOH-Komplex die  $SiOH^+$ -Ionen. Abbildung 8 zeigt den Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit und der  $SiH_3^+$ - bzw.  $SiOH^+$ -Emission einer HF-passivierten Oberfläche. Die Änderung der SiH- bzw. SiOH-Konzentrationen an der Waferoberfläche erfolgte durch unterschiedlich lange UV/Ozon-Expositionen.

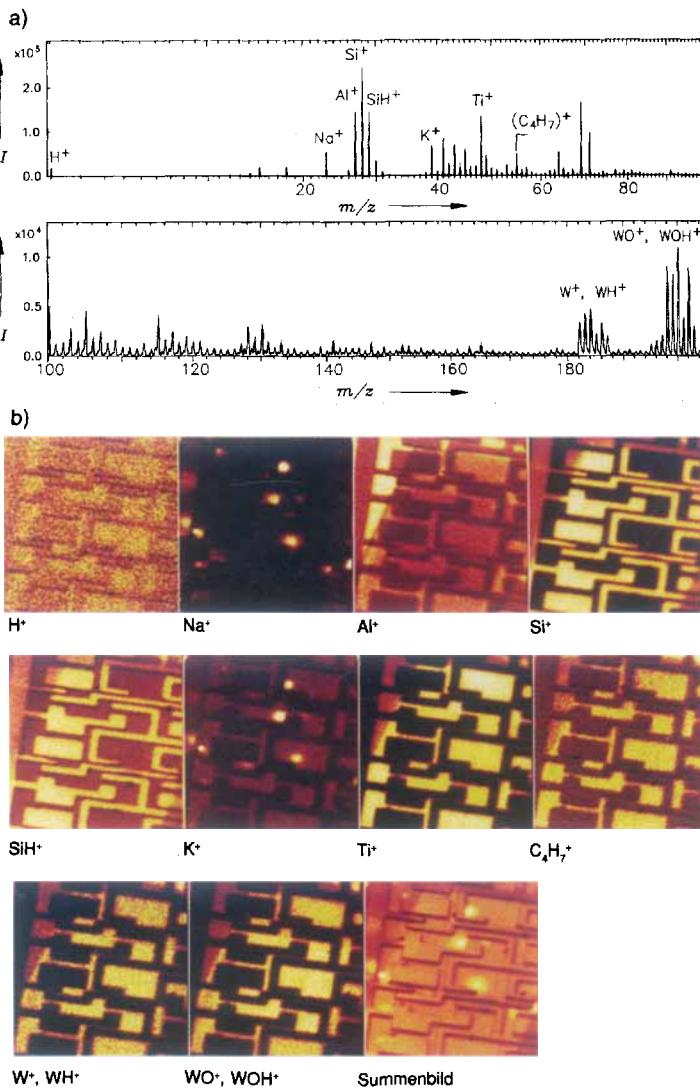


Abb. 7. Positiv-Ionen-Überspektrum (a) und ausgewählte Bilder ( $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ ,  $128 \times 128$  Pixel, 1800 Pulse pro Pixel) von zehn positiven Sekundärionen und Sekundärionengruppen (b) einer Si/Al/Ti/W-Teststruktur. Zusätzlich ist das Totalionenbild (letztes Bild) wiedergegeben.

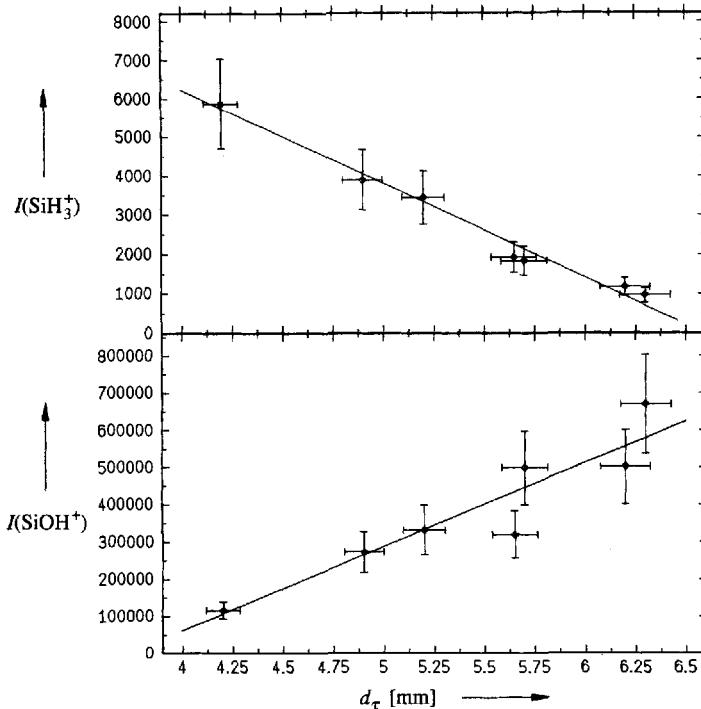


Abb. 8. Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit einer Si-Waferoberfläche und der für SiH-Komplexe ( $SiH_3^+$ ) bzw. SiOH-Komplexe ( $SiOH^+$ ) charakteristischen Positiv-Sekundärionenemission. Die Benetzbarkeit ist durch den Durchmesser  $d_\tau$  eines Wassertropfens auf der Waferoberfläche charakterisiert.

Durch chemische Behandlung kann auf einer Si-Oberfläche eine geschlossene monomolekulare Schicht von Trimethylsilyloxygruppen erzeugt werden. Sie emittieren unter anderem die charakteristischen Sekundärionen  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$  ( $n = 1-3$ )<sup>[29]</sup>. Eine solche molekulare Monolage kann durch Elektronenbestrahlung oder UV-Belichtung lateral strukturiert werden. Abbildung 9 zeigt die Verteilung einiger positiver Sekundärionen, die von einer strukturierten  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ -Monolage emittiert werden.

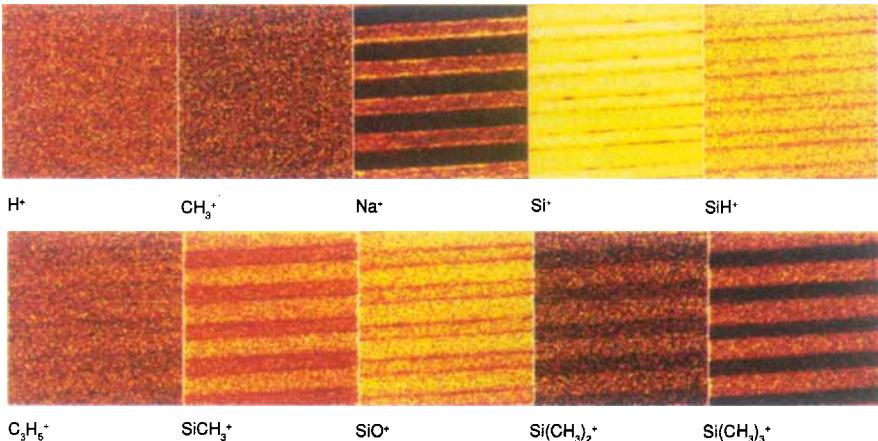


Abb. 9. Strukturierte Trimethylsilyloxy-Monolage auf einer Si-Waferoberfläche (Oberflächenbereich:  $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ ). Die Lateralauflösung liegt bei  $0.1 \mu\text{m}$ . Primärionenstrahl:  $30 \text{ keV Ga}^+$ ,  $150 \text{ pA}$ ; Pulsbreite:  $80 \text{ ns}$ ; Primärionendosisdichte:  $6.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ; Aufnahmezeit pro Bild:  $10 \text{ min}$ ;  $700 \text{ Pulse pro Pixel}$ .

Auch die Anbindung größerer organischer Moleküle an Siliciumoberflächen kann mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie verfolgt werden, z.B. die kovalente Anbindung von Triethoxysilanen an SiOH-Gruppen<sup>[30]</sup> und die anschließende Anbindung weiterer Moleküle. Solche Systeme wurden insbesondere in Zusammenhang mit der Entwicklung von Biosensoren und biokompatiblen Oberflächen eingehend mit TOF-SIMS untersucht.

In ähnlicher Weise wie auf Silicium können Kontaminationen, molekulare Modifizierungen und laterale Strukturierungen auch auf anderen Trägeroberflächen, z.B. auf Mehrkomponentenhalbleitern (GaAs, Abb. 10), Metallen und Polymeren, mit

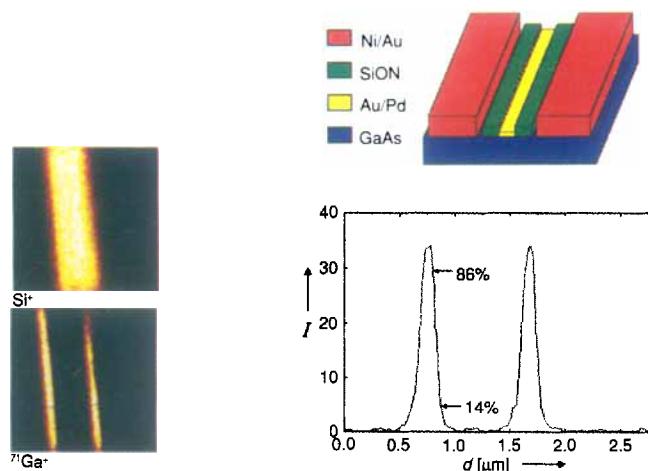


Abb. 10. Laterale Verteilung der  $\text{Si}^+$ - und  $\text{Ga}^+$ -Emission (links) von einer GaAs-Struktur (schematische Darstellung rechts oben). Die mit einem Line Scan (rechts unten) bestimmte Lateralauflösung beträgt ca.  $80 \text{ nm}$ . Oberflächenbereich:  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ; Probenabtragung:  $1.5 \text{ nm}$ . Auftragung der relativen Intensität der  $\text{Ga}^+$ -Ionen gegen die Ortskoordinate  $d$  des Line Scans.

TOF-SIMS analysiert werden<sup>[24, 25]</sup>. Abbildung 10 zeigt unter anderem die Lateralverteilung der  $\text{Ga}^+$ -Emission von einem nur  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  großen Oberflächenbereich einer GaAs-Teststruktur.

## 4.2. Organische Moleküle

In den Sekundärionenspektren organischer Moleküle  $M$  werden insbesondere die Quasimolekülien  $(M + \text{H})^+$ ,  $(M + \text{Kation})^+$  und  $(M - \text{H})^-$  beobachtet (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die zugehörigen Transformationswahrscheinlichkeiten hängen von der Größe und dem Aufbau des betrachteten Moleküls sowie von seiner chemischen Umgebung an der Oberfläche ab. Auch Quasimolekülien, von denen kleinere funktionelle Gruppen abgespalten sind, werden häufig gefunden, z.B.  $(M - \text{CH}_3)^+$  oder  $(M - \text{OH})^+$ . Neben diesen Quasimolekülien werden im niedrigeren Massenbereich charakteristische Fragment-Ionen unterschiedlicher Größe sowohl im Positiv- wie im Negativ-Ionspektrum beobachtet. Molekülien  $M^+$  bzw.  $M^-$  treten nur in wenigen Fällen auf.

Quasimolekülien wurden bei den bisher untersuchten, insbesondere auch thermisch instabilen organischen Verbindungen mit Massen bis zu einigen  $1000 \text{ u}$  mit einer mit zunehmender Molekülgröße im allgemeinen abnehmenden Transformationswahrscheinlichkeit emittiert (Tabelle 3). Viele Klassen organischer Moleküle wurden systematisch untersucht. Dazu gehören

Tabelle 3. Transformationswahrscheinlichkeiten  $P(M \rightarrow X_i^q)$  [Gl. (3)] für Quasimolekülien  $X_i^q$ .

Verbindungsgruppen	Molekül $M$	Sekundärion $X_i^q$	Masse [u]	$P(M \rightarrow X_i^q)$
Ammoniumsalze	Kristallviolett	$M^+$	372	$1 \times 10^{-2}$
	Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	$\text{CTA}^+$	284	$5 \times 10^{-2}$
Aminosäuren	Leucin	$(M + \text{H})^+$	132	$7 \times 10^{-4}$
		$(M - \text{COOH})^+$	86	$3 \times 10^{-4}$
		$(M + \text{Ag})^+$	240	$1 \times 10^{-3}$
Peptide	Bradykinin	$(M + \text{H})^+$	1060	$2 \times 10^{-4}$
	Gramicidin A	$(M + \text{K})^+$	1919	$1 \times 10^{-4}$
	Melittin	$(M + \text{H})^+$	2846	$1 \times 10^{-6}$
Polymere	Monolage	$(M + \text{Ag})^+$	1000	$5 \times 10^{-3}$
		$(M + \text{Ag})^+$	7000	$5 \times 10^{-5}$
	kompakt	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	91	$5 \times 10^{-4}$
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	73	$1 \times 10^{-3}$
		$\text{Polydimethylsiloxan}$		
		$\text{Polypropylen}$	$\text{C}_3\text{H}_5^+$	$41$
	Teflon	$\text{CF}^+$	31	$1 \times 10^{-3}$
		$\text{Krytox}$	$\text{CF}_3^+$	69
				$5 \times 10^{-3}$

Peptide, Nucleotide und andere Biopolymere, synthetische Polymere, metallorganische Verbindungen<sup>[31]</sup> (Abb. 11), anorga-

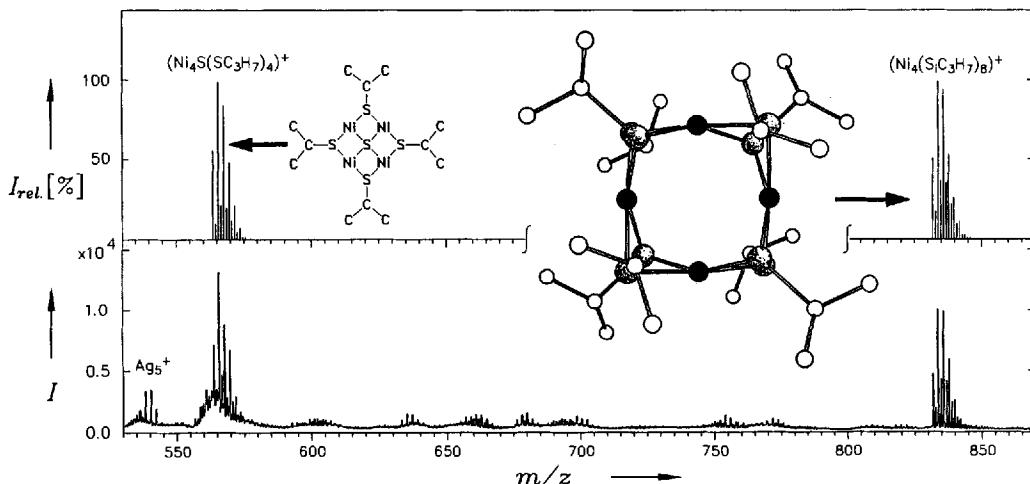
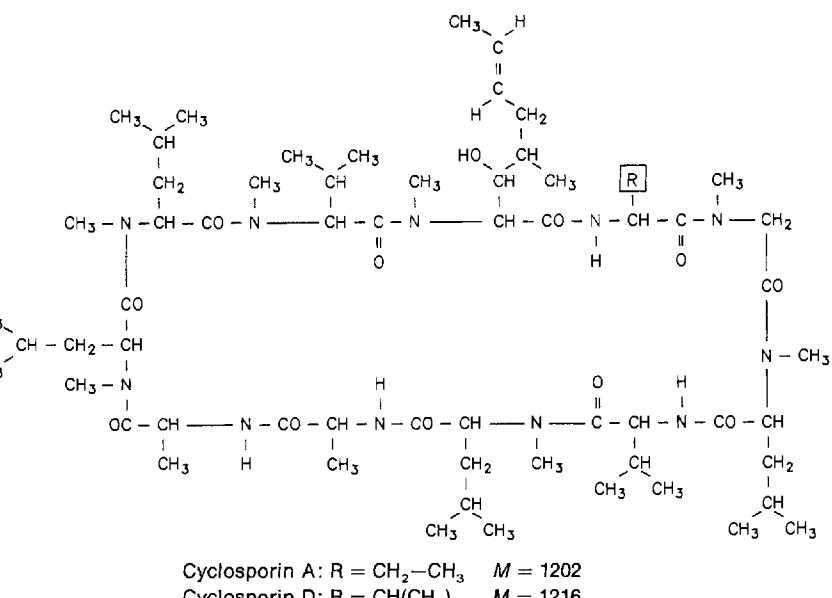


Abb. 11. Charakteristische Molekülionen-Emission einer metallorganischen Verbindung. Die Molekülstruktur der Ausgangsverbindung ist angegeben (Nickel: schwarze Kreise; Schwefel: schattierte Kreise; Kohlenstoff: weiße Kreise), ebenso ein Strukturvorschlag für ein mit hoher Intensität emittiertes Fragment-Ion. Berechnetes (oben) und SIMS-Spektrum (unten).

nische Anionenkomplexe, Carbonsäuren, Aminosäuren, Steroide, Barbiturate, Sulfonamide sowie weitere Pharmaka, Pestizide, Farbstoffe, Tenside und Polymeradditive<sup>[20]</sup>.

#### 4.2.1. Biopolymere

Abbildung 12 zeigt als typisches Beispiel für ein Peptid den Bereich hoher Massen des Positiv-Sekundärionenspektrums eines Gemisches von Cyclosporin A und D (CsA bzw. CsD) auf Silber. Es werden protonierte und vor allem Ag-kationisierte Molekülionen beobachtet. Die Transformationswahrscheinlichkeit  $P(M \rightarrow (M + Ag)^+)$  liegt für die Peptide in diesem Massenbereich typisch bei  $10^{-4}$ . Entsprechend hoch sind die erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten (vgl. Abb. 13). Im Massenbereich  $m/z < 200$  findet man sowohl kleinere



Cyclosporin A:  $R = CH_2-CH_3$      $M = 1202$

Cyclosporin D:  $R = CH(CH_3)_2$      $M = 1216$

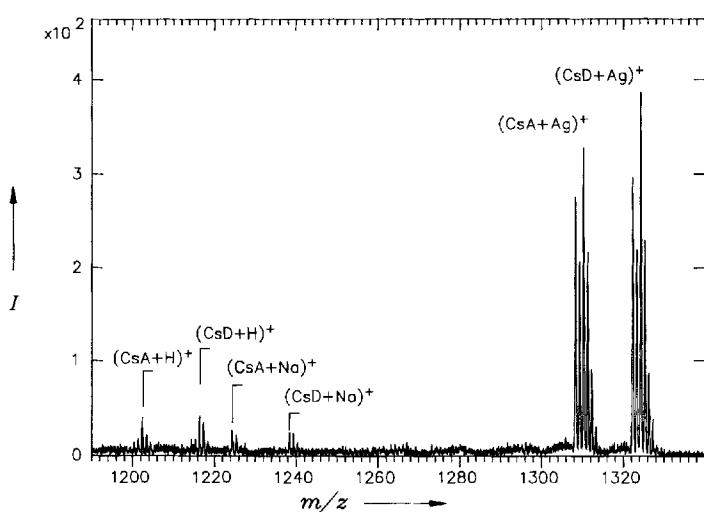


Abb. 12. Emission protonierter und kationisierter Quasimolekülionen von einer Monolage eines äquimolaren Gemisches von Cyclosporin A (CsA) und Cyclosporin D (CsD). Die Transformationswahrscheinlichkeit beträgt für die Ag-kationisierten Molekülionen  $10^{-4}$ .

Fragmente des Cyclosporins als auch Sekundärionen, die von Oberflächenkontaminationen stammen. Die Molekülionenausbeuten der Peptide hängen – ebenso wie die aller anderen organischen Moleküle – sowohl von der Größe und Primärstruktur des jeweiligen Moleküls als auch von seiner chemischen Umgebung ab.

Systematische Untersuchungen des Einflusses dieser Parameter auf die Sekundärionenemission kleiner Peptide haben ergeben, daß die höchsten Molekülionenausbeuten generell für Mono- oder Submonolagen auf Edelmetallsubstraten, insbesondere auf Ag, erreicht werden. Das gilt auch für alle anderen organischen Moleküle. Bei reaktiven Metallen sind die Molekülionenausbeuten stark verringert. Für Peptide mit höherer Molekülmasse ( $M > 3000$  u) eignet sich als Substrat Nitrocellulose besonders gut. Die Abbauprozesse  $\sigma$  steigen wie zu erwarten mit der Masse, d. h. der Größe der Moleküle an. Sie liegen für die Peptide typisch zwischen  $10^{-13}$  und  $10^{-12} \text{ cm}^2$ .

Bei hinreichend hoher Transformationswahrscheinlichkeit kann die Verteilung von Molekülen auf einer Oberfläche im

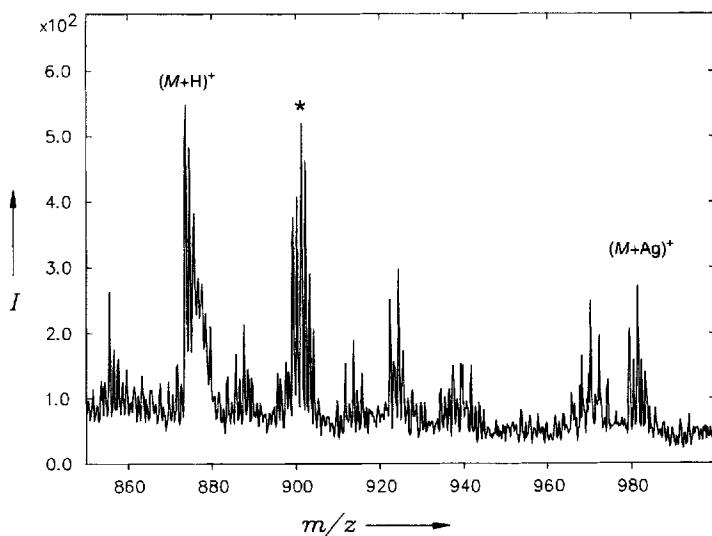
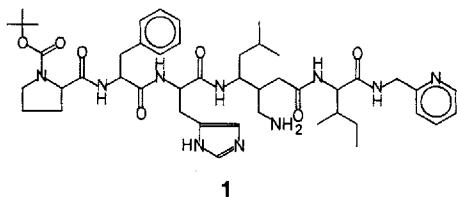


Abb. 13.  $(M + H)^+$ - und  $(M + Ag)^+$ -Emission des modifizierten Peptids 1 auf Ag. Die aufgebrachte Gesamtmenge an Peptid betrug  $10^{-14}$  mol. Die Probenmenge im analysierten Bereich (Primärionenstrahldurchmesser  $100 \mu\text{m}$ ) lag bei  $10^{-18}$  mol.

\*: Verunreinigung.

Detail bestimmt werden. Abbildung 14 zeigt das für Cyclosporin A auf einem Ag-Target.

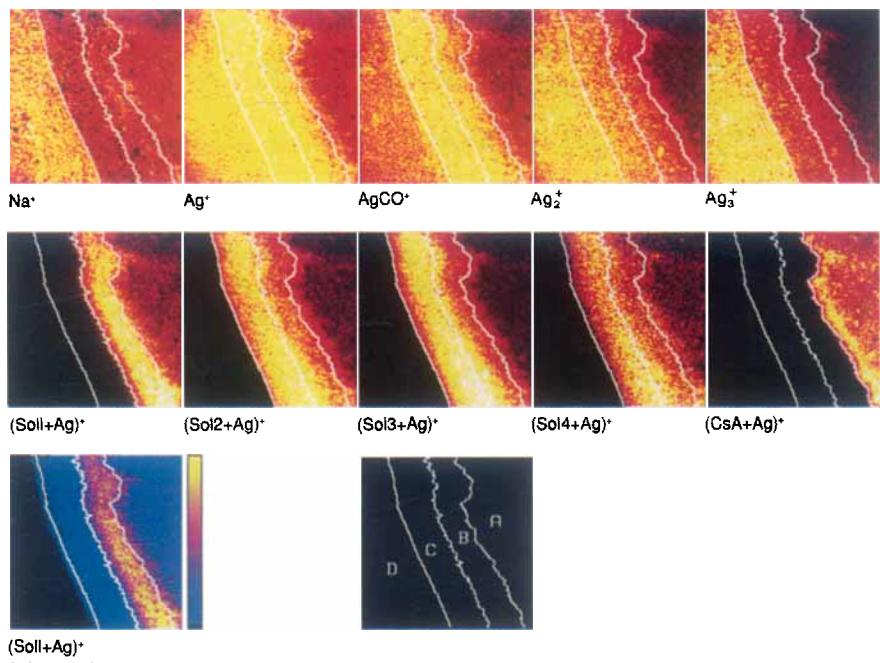


Abb. 14. Abbildung der Randzone ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , 1800 Pulse pro Pixel) eines Oberflächenbereichs von einigen mm Durchmesser, auf dem eine Lösung von Cyclosporin A in verschiedenen Ölen auf Ag deponiert wurde. Die Verteilung charakteristischer Quasimolekülien der Öle (Sol 1–4) sowie des Cyclosporins A (CsA) sind gezeigt. Beim Eintrocknen des Tropfens ist es zu einer Trennung der Komponenten gekommen (Chromatographieeffekt). A –  $(CsA + Ag)^+$ ; B – Sol 1; C – Sol 2, Sol 3, Sol 4; D – unbedeckte Ag-Oberfläche.

#### 4.2.2. Kleinere Moleküle

Die Sekundärionenemission kleinerer Moleküle ( $M < 500 \text{ u}$ ) wurde bereits vor der Entwicklung leistungsfähiger Flugzeit-Massenspektrometer mit Quadrupolgeräten eingehend untersucht<sup>[32, 33]</sup>. Für die Sekundärionenemission solcher Moleküle liegen daher umfangreiche Ergebnisse vor. Die ersten systematischen Untersuchungen zur Sekundärionenemission wurden für Aminosäuren durchgeführt<sup>[9]</sup>. Inzwischen gibt es umfangreiche Ergebnisse für viele andere Substanzklassen<sup>[20]</sup>.

#### 4.2.3. Quantifizierung mit internem Standard

Quantitative Analysen werden durch den Matrixeffekt erheblich erschwert. Die Sekundärionenemission ist zur Bedeckung mit einer bestimmten Oberflächenkomponente nur dann proportional, wenn diese Komponente einheitlich im gleichen Bindungszustand an der Oberfläche vorliegt. Bei der Lösungspräparation ist das nicht sichergestellt. Durch Zugabe eines geeigneten Standards bekannter Konzentration kann man aber eine Kalibrierung vornehmen. Durch den direkten Vergleich der Intensität entsprechender Quasimolekülien des Analyten und des in bekannter Konzentration auf der Oberfläche vorliegenden Standards sollte die Konzentration des Analyten in der Ausgangslösung bestimmt werden können. Analyt- und Standardmoleküle müssen sich dazu hinsichtlich Löslichkeit, Abscheidungsverhalten auf der Substratoberfläche beim Verdampfen des Lösungsmittels sowie bei der Zerstäubung von der Oberfläche und der Ionisierung gleich verhalten. Diese Voraussetzungen sind bei der Verwendung isotopenmarkierter Moleküle als Standards sichergestellt. Man kann eine hinreichende Gleichheit des Verhaltens aber auch dann erwarten, wenn man als Standard nur geringfügig modifizierte Analytmoleküle verwendet. Für Steroide konnten wir mit dieser Methode Genauigkeiten von 2% erreichen.

Zum direkten quantitativen Nachweis des therapeutisch wirksamen Cyclosporin A, das zur Unterdrückung von Immunreaktionen nach Organtransplantationen eingesetzt wird, wurde als Standard Cyclosporin D gewählt<sup>[34]</sup>. Es unterscheidet sich von Cyclosporin A nur durch eine zusätzliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe in einer der Seitenketten der zehn Aminosäuren. Für die direkte Bestimmung von Cyclosporin A im Blutserum wurden im therapeutisch wirksamen Bereich Genauigkeiten von 20% erreicht (Abb. 15).

Die Ergebnisse für Steroide und Cyclosporin zeigen, daß für viele Zwecke chemisch ähnliche Moleküle erfolgreich als molekularer SIMS-Standard verwendet werden können. Die Methode ist immer dann anwendbar, wenn bei der Synthese der zu analysierenden Oberfläche gleichzeitig mit dem nachzuweisenden Molekül das entsprechende Molek

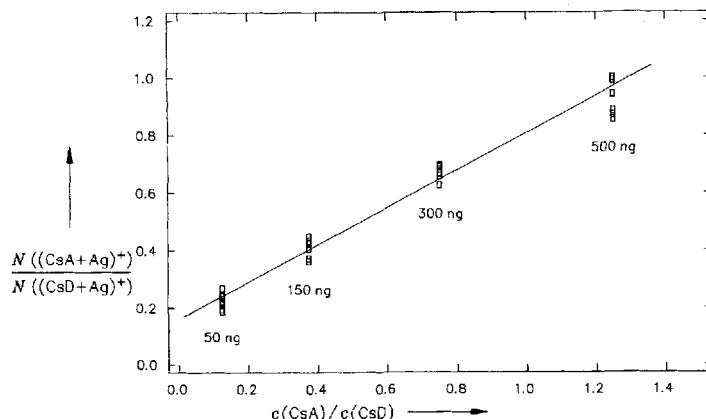


Abb. 15. Quantitative Bestimmung von Cyclosporin A in 1 mL Blutserum. Die Konzentration des Standards Cyclosporin D betrug  $400 \text{ ng mL}^{-1}$ .

kül des Standards in bekannter Konzentration in die Oberfläche eingebaut werden kann.

### 4.3. Synthetische Polymere

Synthetische Polymere sind eine besondere Herausforderung für die Oberflächenanalytik. Einerseits nimmt ihre technische Bedeutung mit immer vielseitigeren Materialentwicklungen und Oberflächenmodifizierungen, z.B. durch Einbau von Additiven, gezielte chemische Oberflächenreaktionen oder Plasmabehandlung, stetig zu. Andererseits liefern die elektronenspektroskopischen Standardverfahren AES und XPS nur sehr begrenzt Informationen über die chemische Zusammensetzung solcher Oberflächen<sup>[35]</sup>, da direkte Informationen über molekulare Bereiche fehlen und die Verfahren wenig empfindlich sind.

Sekundärionenspektren von Polymeren können eine außergewöhnliche Linienvielfalt häufig bis in den Massenbereich  $m/z > 10000$  zeigen. Zugleich sind die entsprechenden Abbau- und Schädigungsquerschnitte  $\sigma$  relativ groß (bis zu einigen  $10^{-12} \text{ cm}^2$ ). Die Möglichkeiten der Sekundärionen-Massenspektrometrie zur Polymeranalyse können daher nur mit Flugzeit-Massenspektrometern wirklich genutzt werden. Wegen des sehr unterschiedlichen Sekundärionenemissionsverhaltens ist es zweckmäßig, Monolagen von Polymeren auf Metallsubstraten und kompakte Polymere getrennt zu betrachten. Monolagen werden ausgehend von geeigneten Lösungen in der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Weise hergestellt. Für die Molekülionenausbeuten optimale Substrate sind hier, wie bei den organischen Molekülen, Edelmetalle, vor allem Ag. Kompakte Polymere sind fast ausnahmslos Isolatoren. Ihre störungsfreie und reproduzierbare Oberflächenanalyse mit SIMS wurde daher erst durch die Einführung der gepulsten Ladungskompensation möglich. Zur Vermeidung von Strahlenschäden ist hier die Verwendung niederenergetischer ( $< 20 \text{ eV}$ ) Elektronen besonders wichtig.

#### **4.3.1. Monolagen auf Metallsubstraten**

Die meisten Polymere lösen sich in geeigneten Flüssigkeiten hinreichend, um in der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Weise als Monolage präpariert werden zu können. Ein typisches Positiv-

Sekundärionenspektrum einer auf diese Weise präparierten Polymermonolage auf Ag zeigt Abbildung 16<sup>[36]</sup>. In dem linienreichen Spektrum können drei Bereiche unterschieden werden: der Oligomerbereich (Ia, Ib), der Fragmentbereich (II) und der Fingerprintbereich (III).

Der Oligomerbereich wird von Ag-kationisierten Molekülionen ( $M + Ag$ )<sup>+</sup> (Ia) und ( $M + 2Ag$ )<sup>2+</sup> (Ib) bestimmt. Sie entstehen durch Anlagerung von einem bzw. zwei Silber-Ionen an intakt emittierte Oligomermoleküle. Der sich zu niedrigeren Massen hin anschließende Fragmentbereich (II) wird von hochmolekularen Ag-kationisierten Fragmenten der Oligomere dominiert. Sie entstehen durch Einfach- oder Doppelbrüche bei der Zerstäubung. Je nach Lage der Bruchstellen im Molekül bestehen sie aus einer bestimmten Anzahl von Monomereinhei-

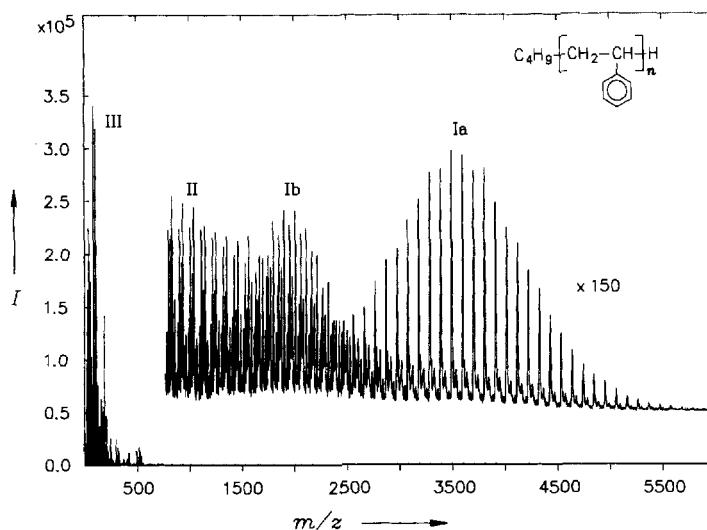
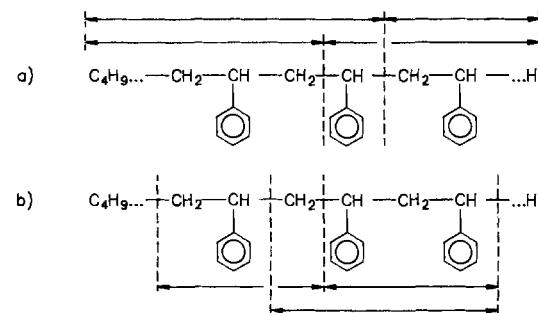


Abb. 16. Positiv-Sekundärionenspektrum von Polystyrol ( $M_n = 3770$  u) auf Ag (Erläuterungen siehe Text).

ten mit oder ohne eine der beiden Endgruppen. Schema 1 zeigt die Spaltungsmöglichkeiten. Der sich an den Fragmentbereich zu niedrigeren Massen hin anschließende Fingerprintbereich (III) wird von kleineren Fragment-Ionen gebildet. Diese treten mit relativ hoher Intensität auf.



Schema 1. Bruchstellen bei der Fragmentierung von Polystyrol.

Bei systematischen Untersuchungen der Monolagenspektren der verschiedensten Polymerklassen wurde das folgende allgemeine Sekundärionenemissionsverhalten gefunden<sup>[37, 38]</sup>: Fin-

gerprintspektren (III) erhält man bei allen Polymeren. Sie informieren über die Masse und die Struktur der Wiederholungseinheit sowie häufig auch über die Endgruppen<sup>[39]</sup>. Hochmolekulare Fragment-Ionen (II) treten bei den einzelnen Polymerklassen unterschiedlich ausgeprägt auf und weisen ebenfalls auf die Wiederholungseinheiten und die Endgruppen hin. Oligomerspektren (Ia, IIb) wurden im allgemeinen nur bei Molekülmassen < 10 000 u und hier auch nicht für alle untersuchten Polymerklassen gefunden. Oligomerspektren liefern direkte Aussagen über die Molekülmassenverteilung der Polymere.

Flugzeitspektrometer ermöglichen die Massenbestimmung der Sekundärionen mit einer Genauigkeit von einigen ppm. Abbildung 17 zeigt das anhand eines Ausschnittes des Positiv-Io-

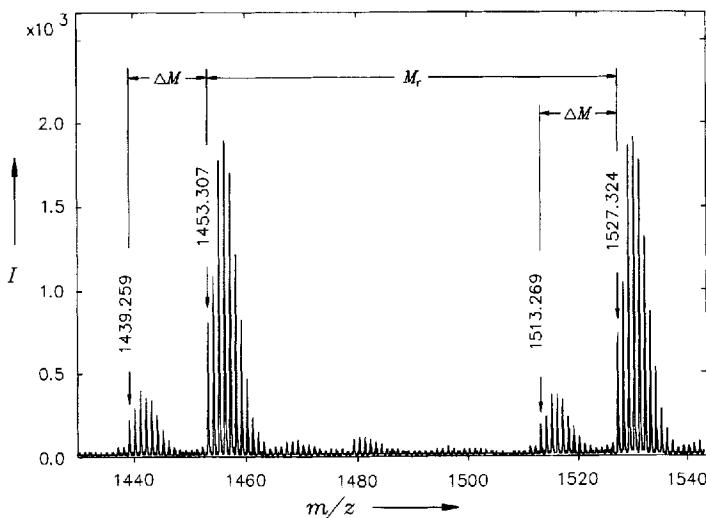


Abb. 17. Ausschnitt aus dem hochaufgelösten Positiv-Sekundärionenspektrum einer Polydimethylsiloxan-Monolage auf Ag.

nenspektrums von Polydimethylsiloxan. Im Oligomerspektrum treten zwei Serien mit unterschiedlicher Intensität auf. Die exakte Massenbestimmung ermöglicht die Aufstellung der Summenformeln für die Ionen beider Verteilungen. Daraus ergibt sich, daß die Hauptserie linearen Polymermolekülen und die intensitätsschwächere Nebenserie ringförmigen Polymermolekülen zuzuordnen ist.

Die Abhängigkeit des Emissionsverhaltens von der Molekülmasse, von unterschiedlichen Seitengruppen, vom Substratmaterial etc. wurde für Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen glycol und Krytox systematisch untersucht. Dabei wurde unter anderem für alle untersuchten Polymere ein linearer Zusammenhang zwischen der Molekülmasse  $M$  und dem zugehörigen Abbauquerschnitt  $\sigma$  gefunden<sup>[40]</sup>.

Außer durch Präparation aus Lösungen konnten monolagenähnliche Schichten auch erfolgreich durch mechanisches Ablösen dickerer Polymerschichten von Metallsubstraten und durch Reiben einer kompakten Polymerprobe gegen eine Metalloberfläche hergestellt werden. Aufreiben ermöglicht auch dann die Herstellung monolagenähnlicher Schichten mit einem entsprechenden Emissionsverhalten, wenn das Ausgangsmaterial nicht löslich ist (z.B. Plasmapolymerisationsschichten).

#### 4.3.2. Kompakte Polymere

Man kann davon ausgehen, daß die Oligomermoleküle bei der Monolagenpräparation flach auf der Substratoberfläche liegen. Dafür spricht unter anderem, daß die Monolagenbedeckung eines Metallsubstrats unabhängig von der mittleren Molekülmasse eines Polymers immer bei der gleichen Anzahl von Monomereinheiten pro Flächeneinheit erreicht wird, daß der Abbauquerschnitt  $\sigma$  proportional zur Molekülmasse ansteigt und daß Ag-kationisierte Quasimolekülionen bis in den Bereich hoher Massen gefunden werden<sup>[40]</sup>. Im Gegensatz dazu sind die Moleküle im kompakten Polymermaterial mehr oder weniger stark verknäult, so daß es beim Ionenbeschuß nicht zur Emission kompletter Molekülionen, sondern nur kleinerer Bruchstücke kommen kann. Auch die Kationisierung als wichtiger Ionisierungsprozeß fällt im allgemeinen fort.

Tatsächlich findet man für kompakte Polymere, von einigen Ausnahmen abgesehen, Fragment-Ionen hauptsächlich im Massenbereich  $m/z < 500$ <sup>[41]</sup>. Häufig wird die Wiederholungseinheit als intensives Sekundärion emittiert. Entsprechende Fragment-Ionen informieren über die Struktur der Wiederholungseinheit. Typische Fragment-Ionen-Spektren im Bereich niedriger Massen zeigt Abbildung 18: Die Sekundärionen kön-

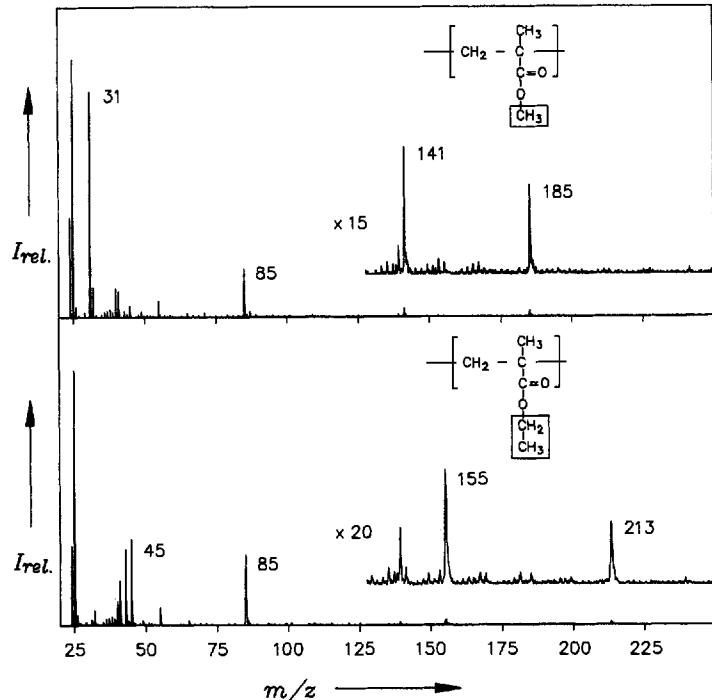
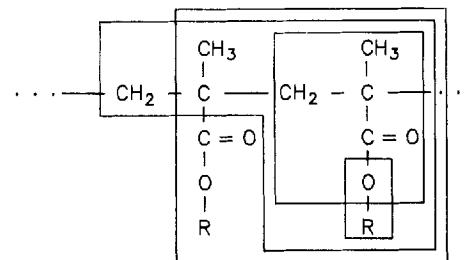


Abb. 18. Negativ-Fragment-Ionen-Spektren einer kompakten Polymethylmethacrylat- (oben) und Polyethylmethacrylatoberfläche (unten) im Fingerprintbereich. Die beobachteten Fragmente charakterisieren sowohl das Monomer als auch die Seitenketten (ganz oben angedeutet).

nen molekularen Bruchstücken zugeordnet werden, durch die sowohl die Monomereinheit wie auch charakteristische Seitengruppen identifiziert werden können. Ionisiert werden die Fragmente durch Protonierung, Deprotonierung oder durch Ladungsstabilisierung an Heteroatomen wie Sauerstoff- oder Halogenatomen. In Gegenwart geeigneter Kationen können auch die entsprechend kationisierten Fragment-Ionen gebildet werden. Die Signalintensität der Fragment-Ionen, die eine Endgruppe enthalten, nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Länge der Oligomermoleküle ab, während die Signalintensität derer, die eine solche Endgruppe nicht enthalten, von der Molekülmasse der Oligomermoleküle unabhängig ist. Aus dem Intensitätsverhältnis dieser beiden Fragment-Ionen-Arten lässt sich die mittlere Molekülmasse der Oligomere auch dann abschätzen, wenn intakte Quasimolekülionen im hohen Massenbereich nicht auftreten<sup>[42]</sup>. Größere negative Fragment-Ionen erhält man besonders bei Polymeren, die ladungsstabilisierende Sauerstoff- oder Halogenatome enthalten.

Unter dem Einfluß des Primärionenbeschusses werden auch die Moleküle kompakter Polymere zerstört oder abgetragen. Gleichzeitig kommt es zur massiven Strahlenschädigung der unter der ersten Monolage liegenden Schichten. Die Signalintensität charakteristischer Fragment-Ionen nimmt daher während des Beschusses ab. Typische Werte für die Abbauquerschnitte  $\sigma$  liegen für Fragment-Ionen niedriger Masse bei einigen  $10^{-12} \text{ cm}^2$ . Innerhalb einer Polymerklasse sind sie unabhängig von der mittleren Molekülmasse der Ausgangsmoleküle. Für die in Einzelfällen auftretenden hochmolekularen Fragment-Ionen findet man deutlich höhere Abbauquerschnitte bis zu  $10^{-11} \text{ cm}^2$ . Ein Anstieg der Emission charakteristischer Sekundärionen mit zunehmendem Primärionenbeschuß wird beobachtet, wenn dieser zur Bildung von an der Oberfläche verbleibenden Bruchstücken führt, aus denen diese Sekundärionen mit höherer Transformationswahrscheinlichkeit als aus den Oligomermolekülen gebildet werden. Nach einem Anstieg der betreffenden Fragment-Ionen-Emission durch Erhöhung der Primärionendosis auf  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  nimmt sie dann mit den üblichen Abbauquerschnitten ab. Ein ausgeprägtes Verhalten dieser Art zeigt z.B. Teflon für die Fragment-Ionen  $(\text{CF}_2)_n^-$ <sup>[40]</sup>.

#### 4.3.3. Modifizierte Polymeroberflächen

Die Oberflächenzusammensetzung kompakter Polymere weicht im allgemeinen von ihrer Volumenzusammensetzung stark ab. Häufig kommt es z.B. zur Oberflächenanreicherung von Additiven (Abb. 19) oder Verunreinigungen (Abb. 20). Gezielte Oberflächenmodifizierungen durch chemische Reaktionen, Ionen- oder Elektronenbeschuß sowie durch Plasmabehandlung werden genutzt, um z.B. erwünschte Hafteigenschaften oder eine bestimmte Oberflächenreaktivität bei einem Polymermaterial zu erreichen, das diese Eigenschaften ursprünglich nicht besitzt. Mit der SIMS lassen sich solche molekularen Oberflächenmodifizierungen im Detail verfolgen. So kann die Modifizierung der Seitenkette von Polyhydroxyethylmethacrylat(PHEMA)-Oberflächenmolekülen bei ihrer Wechselwirkung mit Propionylchlorid über die Änderung der Emission charakteristischer Fragment-Ionen im Fingerprint-

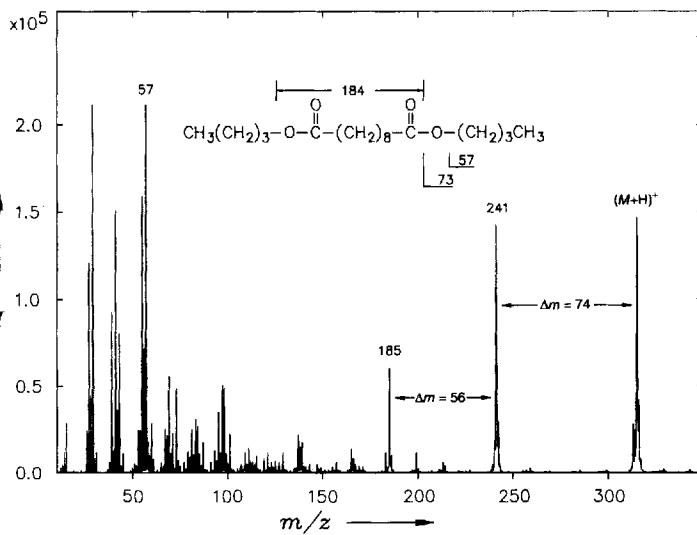


Abb. 19. Nachweis und Identifizierung eines Additivs (Sebacinsäure-dibutylester) auf Polyvinylchlorid. Primärionendosis:  $3 \times 10^6$ , Positiv-Ionenspektrum.

spektrum im Detail verfolgt werden (Abb. 21). Wichtig ist in vielen Fällen, z.B. bei Sauerstoffeinbau, die hohe Massenauflösung im Fingerprintbereich. So führt die Behandlung einer Poly-

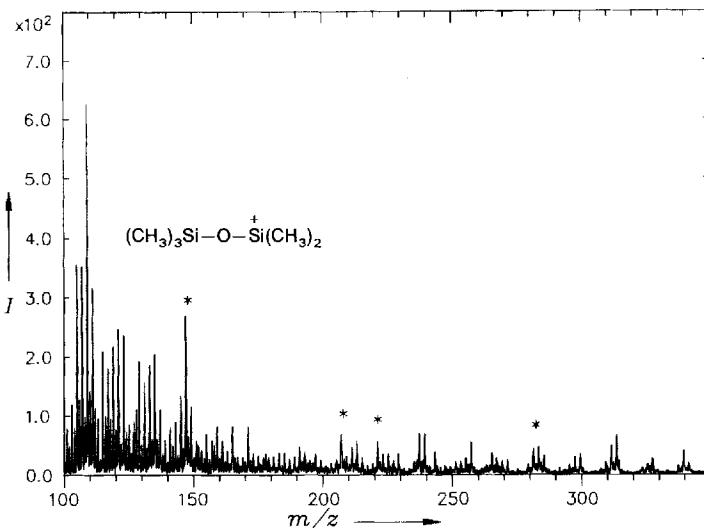


Abb. 20. Nachweis von Siliconölverunreinigungen auf einer Polycarbonat-oberfläche. Die für die Verunreinigung charakteristischen Sekundärionen sind mit \* gekennzeichnet. Primärionendosis  $7.8 \times 10^8$ , Positiv-Ionenspektrum.

styroloberfläche mit einem Sauerstoff- oder einem Stickstoffplasma zum Einbau von Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen in die molekularen Oberflächenstrukturen. Dieser Einbau kann über die Intensitätsänderungen entsprechender Sekundärionenemissionen nur dann verfolgt werden, wenn die Massenauflösung hoch genug ist, um Ionen gleicher Massenzahl, die ein oder mehrere Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome enthalten, zu trennen<sup>[43]</sup>.

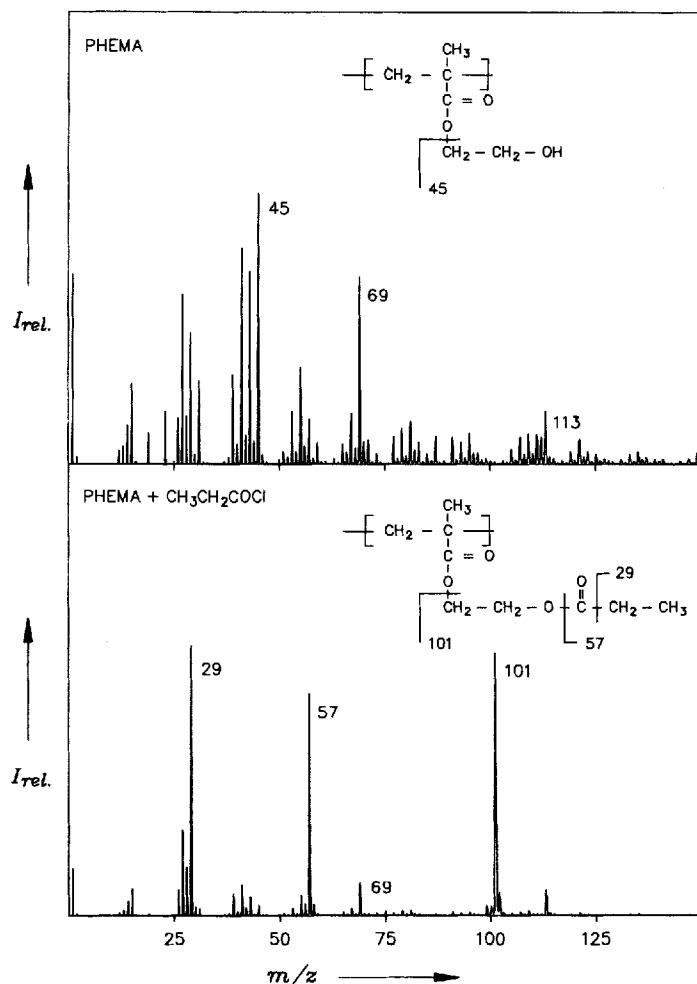


Abb. 21. Chemische Modifizierung einer Polymeroberfläche. Nach der Modifizierung der Seitenkette von Polyhydroxyethylmethacrylat (PHEMA) durch Wechselwirkung mit gasförmigem Propionylchlorid zeigt das Fingerprintspektrum die für die modifizierte Seitenkette charakteristischen Sekundärionen. Positiv-Ionenspektrum.

Über die Lateralverteilung bestimmter molekularer Komponenten kann die Oberflächenabbildung von Polymeren informieren. Abbildung 22 zeigt die Verteilung von Lotader-Einschlüssen in Polypropylen, Abbildung 23 die Lokalisierung eines Teflonpartikels in einem Tintenfleck auf Papier.

Molekulare Tiefenprofile können wegen der großen Strahlenschäden nicht mit einem Schichtabbau durch Ionenbeschluß realisiert werden. Indirekt können solche molekularen Tiefenprofile aber durch Abilden entsprechender Polymerschnitte in Verbindung mit Bildverarbeitungsverfahren bestimmt werden.

#### 4.4. Synthetisierte molekulare Oberflächenschichten

Synthetisierte molekulare Oberflächenschichten gewinnen zunehmend Bedeutung

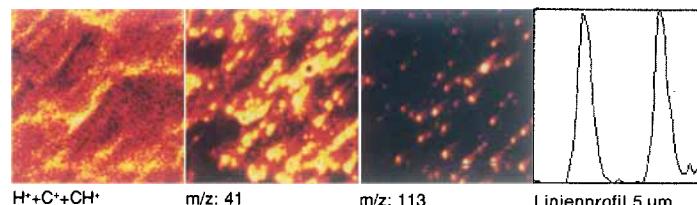


Abb. 22. Abbildung einer Polymeroberfläche ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ , 200 Pulse pro Pixel). Lotader-Einschlüsse in Polypropylen. Der Line Scan zeigt die Lateralauflösung von ca.  $0.2 \mu\text{m}$ . Die Masse  $m/z = 113$  entspricht einem Fragment-Ion des Lotader.

als Passivschichten, als Komponenten von Sensoren und optoelektronischen Bauelementen, als Haftvermittler, bei der Modifizierung von Membranen, bei der Entwicklung von Katalysatoren, für die Biokompatibilität von Oberflächen etc. Die Entwicklung und Herstellung sowie der technische Einsatz solcher Schichtsysteme erfordert eine leistungsfähige molekulare Oberflächenanalytik zur Kontrolle der Schichtqualität (Zusammensetzung, Homogenität, Geschlossenheit, Kontaminationen) und -stabilität z.B. bei höherer Temperatur oder bei der Lagerung in einer aggressiven Umgebung sowie von Diffusionsprozessen bei heterogenen Multischichtsystemen etc. TOF-SIMS-Untersuchungen an Langmuir-Blodgett(LB)- und selbstorganisierten (SA) Schichten, an kovalent gebundenen Aminosäuren und Peptiden auf Polymeren sowie an kovalent oxidgebundenen Organosiliciumverbindungen haben gezeigt, daß TOF-TIMS hier Informationen liefert, die mit keinem anderen analytischen Verfahren zu erhalten sind.

#### 4.4.1. Langmuir-Blodgett-Schichten

Bestimmte Polymere bilden sehr stabile und daher für den technischen Einsatz besonders interessante LB-Schichten. Die Emissionstiefe der Sekundärionen liegt hier bei 1–2 Monolagen<sup>[44, 45]</sup>. SIMS eignet sich daher z.B. sehr gut zur Untersu-

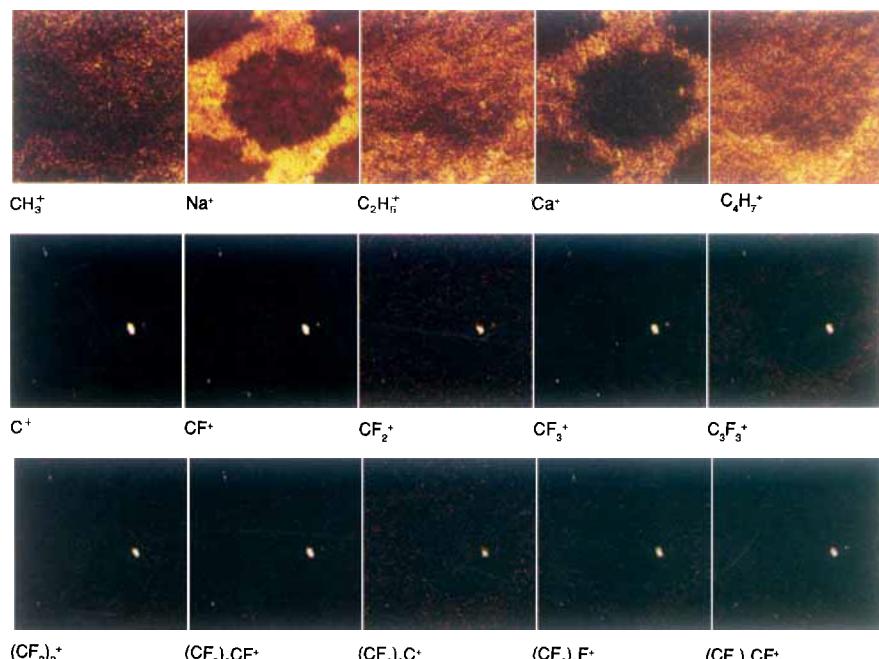


Abb. 23. Identifizierung eines Teflonpartikels in einem Tintenfleck auf Papier. Die Bilder ( $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ , 1500 Pulse pro Pixel) der zweiten und dritten Reihe sind die typischer Teflon-Fragment-Ionen.

chung der Querdiffusion von molekularen Komponenten, die nur in einer bestimmten Tiefe eines Mehrschichtsystems vorhanden sind. Dazu wird eine entsprechenden Komponenten enthaltende Schicht schrittweise mit einer zunehmenden Zahl monomolekularer Deckschichten belegt und nach jedem dieser Schritte die Intensität eines oder mehrerer der für die eingebaute Komponente charakteristischen Sekundärionensignale bestimmt. Solche Untersuchungen wurden z.B. für einen Farbstoff,  $\text{2} \cdot \text{ClO}_4^-$ , durchgeführt, der in hoher Konzentration (Mischungsverhältnis 1:1) in eine Polymethacrylat(PMA)-Schicht eingelagert war. Durch Abdecken dieser Schicht mit einer zunehmenden Anzahl von Polyamid(PA)-Schichten konnte die Diffusion des Farbstoffs durch diese Deckschichten bestimmt werden. Abbildung 24 zeigt den Intensitätsverlauf der Signale der positiven Farbstoff-Ionen, des negativen Gegenions sowie

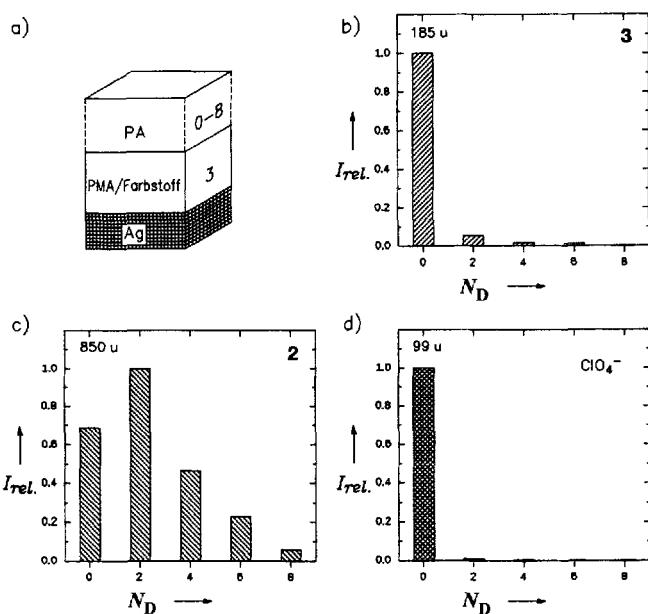
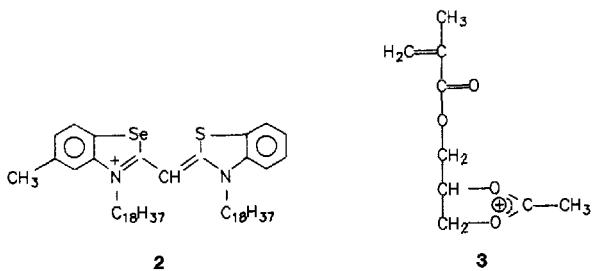


Abb. 24. Diffusion von Farbstoff-Ionen durch PA-LB-Schichten unterschiedlicher Dicke. a) Schichtfolge mit Zahl der Deckschichten (das Farbstoff-Ion liegt in der Ausgangsschicht im Molverhältnis 1:1 vor). Relative Intensitäten b) des PMA-Fragment-Kations 3, c) des Farbstoff-Kations 2, d) des Gegenions.  $N_D$  = Zahl der Deckschichten.

eines für das PMA charakteristischen positiven Sekundärions (3) bei zunehmender Dicke der aufgebrachten PA-Schicht<sup>[46]</sup>.



Das Gegenion  $\text{ClO}_4^-$  wird, ebenso wie das PMA-Ion, bereits von einer PA-Doppelschicht nahezu vollständig abgedeckt. Das Farbstoff-Ion ist demgegenüber auch nach Aufbringen von vier Doppelschichten noch gut nachweisbar.

Die Lokalisierung von molekularen Kontaminationen, die z.B. bei der Herstellung von LB-Schichten auftreten können, wird durch die Abbildung entsprechender Oberflächenbereiche möglich. So kann der Ort der Siliconölkontamination einer PMA-Schicht über die Lateralverteilung der kontaminationspezifischen Sekundärionen  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  und  $\text{Si}(\text{CH}_3)_5^+$  bestimmt werden (Abb. 25).

#### 4.4.2. Selbstorganisierte Schichten

Ähnliche Informationen wie für LB-Schichten liefert SIMS für SA-Schichten, z.B. für Butylbenzotriazol(BBT)-Monolagen auf Metallen. Solche Schichten sind bewährte Korrosionsinhibitoren für Kupfer und Nickel. Beim Kontakt einer wäßrigen BBT-Lösung mit der Metalloberfläche bildet sich eine geschlossene, passivierende BBT-Monolage. Die Bildung der Passivschicht hängt unter anderem ab vom Oxidationszustand der Metalloberfläche und von eventuell vorhandenen Kontaminationen. Die Abbildung einer BBT-behandelten Cu-Oberfläche gibt detaillierte Informationen über die Oberflächenverteilung komplexer molekularer Komponenten (Abb. 26).

TOF-SIMS-Untersuchungen wurden auch zur Adsorption organischer Thiole, Sulfide und Disulfide auf Goldsubstraten durchgeführt. Sie ermöglichen einen detaillierten Einblick in einige Oberflächenreaktionen. So konnte mit SIMS gezeigt werden, daß Disulfide unter Spaltung der S-S-Bindung als Monosulfide chemisorbiert werden. Auch die Optimierung der Adsorption von Streptavidin an einer sterisch optimierten Monolage von  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{12}\text{-Biotin}$  konnte über die entsprechende

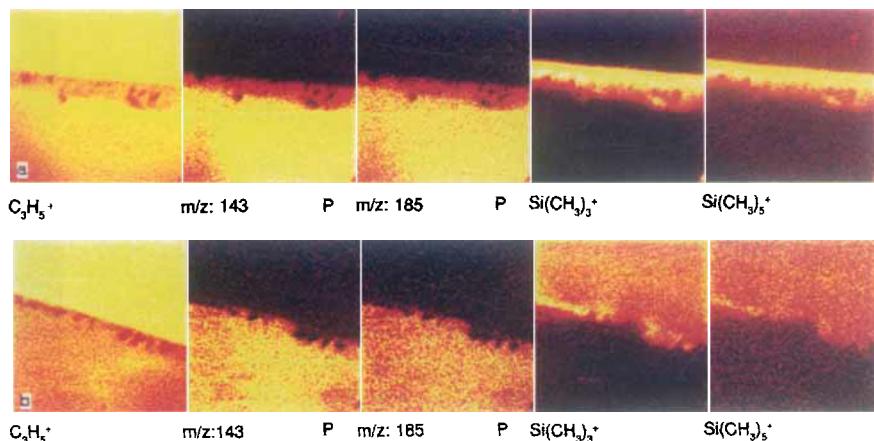


Abb. 25. Lokalisierung einer Siliconölverunreinigung in einer PMA-LB-Schicht. Die Massen  $m/z = 143$  und 185 entsprechen charakteristischen Sekundärionen des PMA. Die beiden Bildreihen (Oberflächenbereich  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ ) wurden nach unterschiedlichen Präparationsverfahren erhalten. Bei der oberen Bildreihe ist die Siliconölverunreinigung an der Grenze der die Oberfläche nur teilweise bedeckenden LB-Schicht lokalisiert, bei der unteren auf der gesamten unbeschrifteten Fläche verteilt.

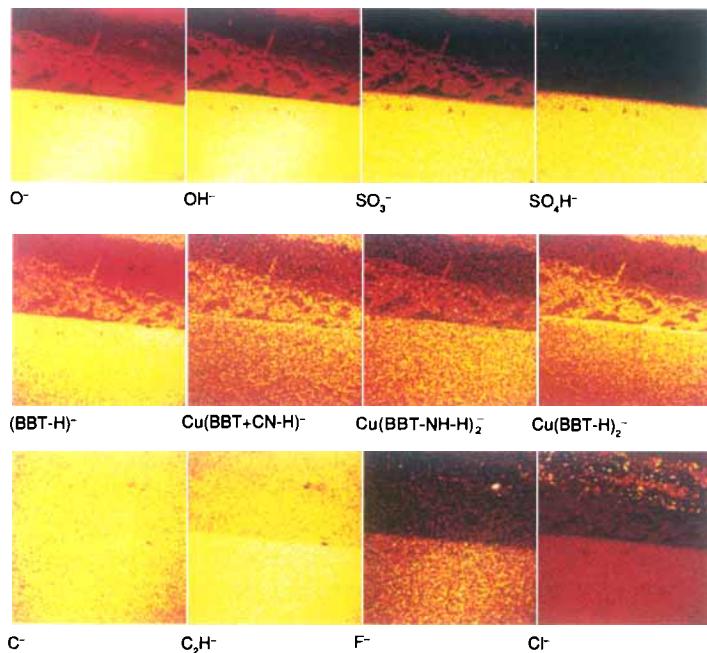


Abb. 26. Selbstorganisierte BBT-Monolage auf Kupfer. Nur der untere Teil der abgebildeten Fläche ( $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ , 1100 Pulse pro Pixel) ist mit der BBT-Lage bedeckt. Die unterschiedliche Lateralverteilung verschiedener Oberflächenkontaminationen (z.B. F, Cl, SO<sub>4</sub>) ist auf den entsprechenden Sekundärionenbildern ebenso zu erkennen wie das komplexe Verhalten der BBT-Moleküle im Bereich der Grenze zwischen bedeckter und unbedeckter Fläche.

Sekundärionenemission verfolgt werden<sup>[47]</sup>. Ausführlich mit SIMS untersucht wurde auch die Anbindung von Methyltriethoxysilanen an oxidische Oberflächen, insbesondere an SiO<sub>2</sub>. Die Struktur der sich dabei bildenden Schichten wird unter anderem durch das unerwartete Auftreten von Silsesquioxanen an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche charakterisiert<sup>[48]</sup>.

#### 4.4.3. Immobilisierte Aminosäuren und Peptide auf Polymeroberflächen

Mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie können die einzelnen Schritte bei der Immobilisierung von Aminosäuren und Peptiden an Oberflächen verfolgt werden. So wurde die Anbindung von Aminosäuren und Alkoholen an Polymeroberflächen, insbesondere an Vinylacetat-Copolymeren untersucht. Anhand des Auftretens und Verschwindens charakteristischer Sekundärionen konnte die Anreicherung der Acetatgruppen an der Oberfläche, die Verseifung dieser Gruppen, die Addition von Spacermolekülen sowie die Anbindung von Aminosäuren an diese Spacer verfolgt werden (Abb. 27)<sup>[49]</sup>.

#### 4.5. Partikel und Fasern

Die SIMS-Analyse setzt keine flachen oder glatten Oberflächen voraus. Mit fokussierten Primärionenstrahlen sind daher auch Partikel und Fasern bis zu Dimensionen im sub- $\mu\text{m}$ -Be reich der Analyse zugänglich.

Die in den vergangenen Jahren durchgeführten Partikel- und Faseranalysen umfassen die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung von Pulverkatalysatoren, der Element- und Isotopenzusammensetzung von Farbstoffträgern (Abb. 28) und

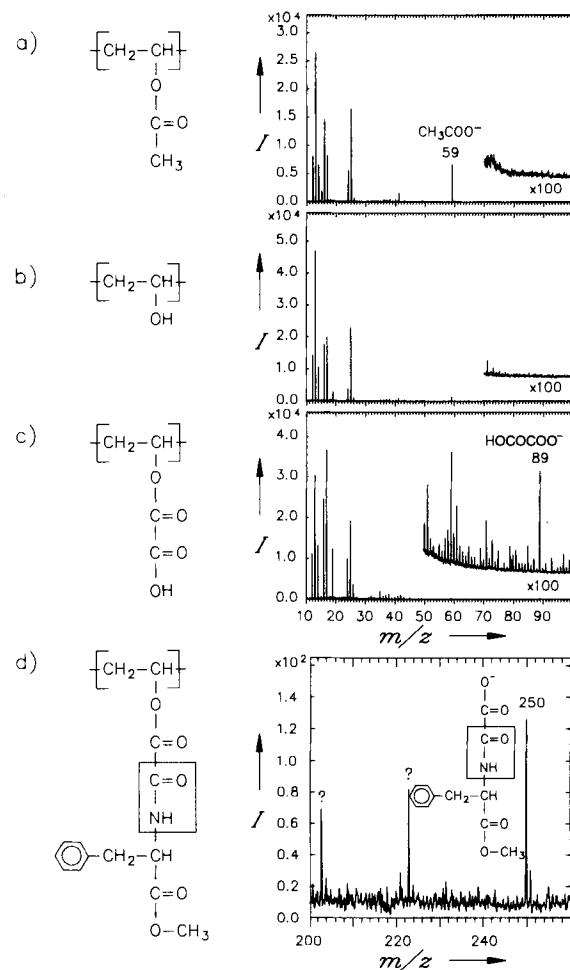


Abb. 27. Immobilisierung von Phenylalanin auf Polyvinylacetat. Die einzelnen Schritte können anhand der charakteristischen Sekundärionenemission von Oberflächenkomplexen identifiziert und kontrolliert werden: a) Anreicherung der Acetatgruppen; b) Verseifung; c) Addition von Spacermolekülen; d) Anbindung von Aminosäuren.

der Herkunft von Aerosolpartikeln (Abb. 29) sowie die direkte Identifizierung von Partikeln auf Si-Waferoberflächen, die Untersuchung von Polymerflecken auf Si-Wafern (vgl. Abb. 32), die Identifizierung molekularer Schichten auf Kohle-, Papier- (Abb. 30) und Textilfasern sowie auf Haaren, die Untersuchung

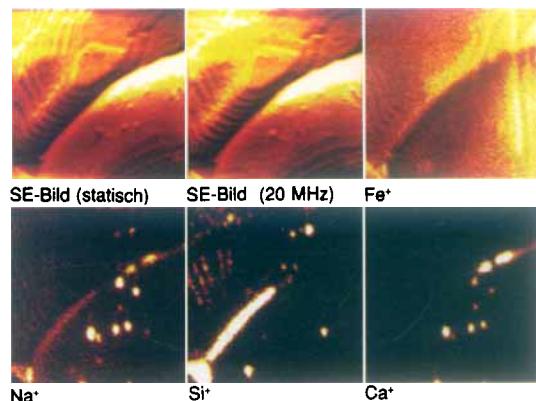


Abb. 28. Ioneninduzierte Sekundärelektronenbilder und Abbildungen der Fe<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, Si<sup>+</sup>- und Ca<sup>+</sup>-Emission von einem  $7.5 \times 7.5 \mu\text{m}^2$  großen Bildfeld auf der Oberfläche eines Farbstoffträgers. Primärionenstrom: 140 pA.

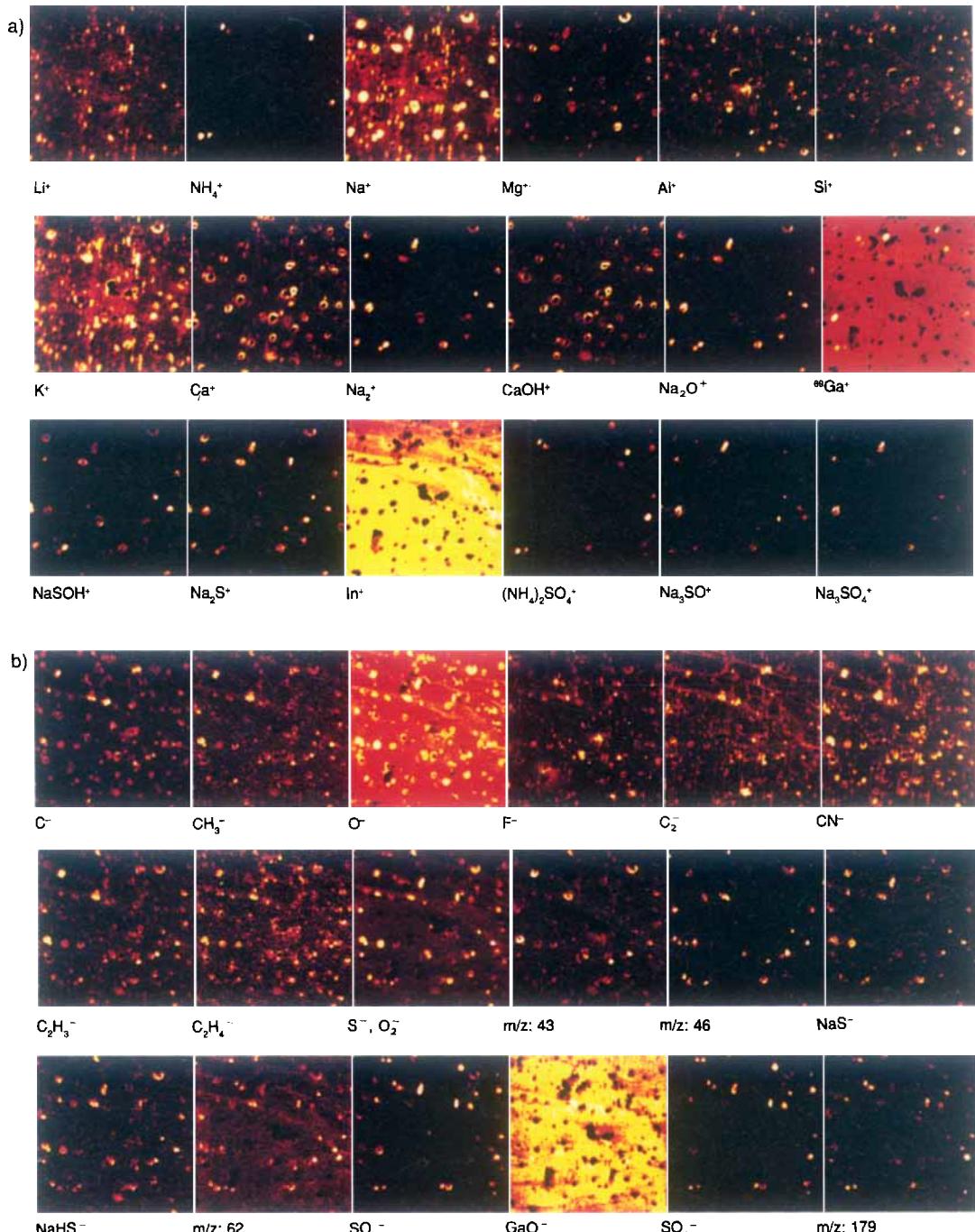


Abb. 29. Positiv- (a) und Negativ-Sekundärionenbilder (b) von Aerosolpartikeln auf einer Indiumfolie. Bildfläche:  $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ ; 500 Pulse pro Pixel.

der Einbettung von Glasfasern in Polymere etc. Bei der Partikel- und Faseranalyse sind Elektronen- und Gesamtionenbilder zur Orientierung besonders wichtig. Auch die elektronische Bildverarbeitung und die Identifizierung bestimmter Teilchenarten durch vergleichende Spektrenauswertung (Clusteranalyse) spielen hier eine wichtige Rolle<sup>[50]</sup>. Tiefenprofile für Teilchen und Fasern, auch für molekulare Komponenten, können grundsätzlich über die Abbildungen von Schnitten, gegebenenfalls nach Einbettung in eine geeignete Matrix, realisiert werden.

Mit SIMS können Isotopenverhältnisse ohne Störung durch den Matrixeffekt bestimmt werden, da dieser die Ionisierung aller Isotope eines Elements in der gleichen Weise beeinflusst. Zeitliche Schwankungen des Primäronenstroms spielen bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit Flugzeit-Massen-

spektrometern wegen der parallelen Registrierung aller Sekundärionen keine Rolle. Totzeiteffekte bei hohen Datenraten können durch geeignete Auswerteverfahren korrigiert werden. Die besten bisher mit TOF-SIMS erreichten Genauigkeiten liegen bei  $2 \times 10^{-3}$  (Ag-Isotope 107, 109<sup>[51]</sup>). Bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen für extrem kleine Substanzmengen (z.B. mikroskopische Einschlüsse, interplanetare Staubteilchen) führt der quasiparallele Nachweis aller Sekundärionen bei gleichzeitig hoher Massen- und Lateralauflösung sowie Empfindlichkeit zu einem erheblichen Vorteil von Flugzeitspektrometern gegenüber Sektorfeldgeräten.

Mesoskopische Teilchen mit Linearabmessungen im nm-Bereich sind der TOF-SIMS-Analyse als Einzelteilchen nicht direkt zugänglich. Bedecken sie jedoch mit hinreichender Dichte

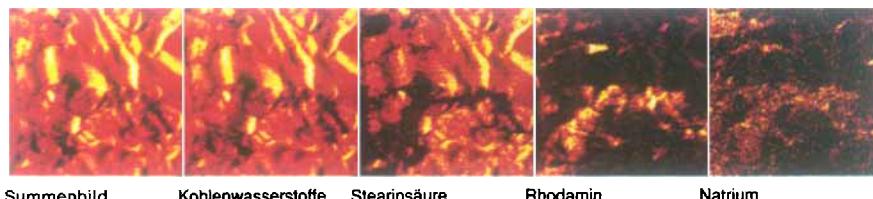


Abb. 30. Charakteristische Sekundärionenbilder ( $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ ; 1011 Pulse pro Pixel) einer mit einem Gemisch aus Rhodamin und Stearinsäure behandelten Papieroberfläche.

einen geeigneten Probenträger, liefern die Sekundärionenspektren wichtige Aussagen über die Zusammensetzung und Struktur dieser Teilchen. So kann man aus dem Negativ-Sekundärionenspektrum von Fullererenen direkt die Verteilung der Clustergrößen bestimmen. Für ligandenstabilisierte  $\text{Au}_{13}$ -Supercluster konnten Sekundärionen bis zur Masse  $m/z = 150\,000$  nachgewiesen und wichtige Aussagen zur Clusterstruktur gewonnen werden<sup>[52]</sup>. Eine systematischere Anwendung von TOF-SIMS auf mesoskopische Teilchen steht jedoch noch aus.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Fortschritte beim grundsätzlichen Verständnis ebenso wie bei den analytischen Anwendungen der Sekundärionenemission werden entscheidend von der sehr engen Wechselwirkung zwischen Grundlagenforschung, Geräteentwicklung und analytischer Anwendung bestimmt. So stimulieren etwa neue analytische Fragestellungen die Beschäftigung der Grundlagenforschung mit neuen Stoffsystemen und resultieren häufig in neuen Erkenntnissen zum Ionisierungsprozeß. Analytische Fragestellungen beeinflussen außerdem direkt die Geräteentwicklung. Das gilt z.B. für die Entwicklung der Oberflächenabbildung, die Verbesserungen von Transmission und Massenauflösung oder die Entwicklung der Ladungskompensation, Entwicklungen, die wiederum direkt der Grundlagenforschung zugute kommen. Abschließend sollen der Stand und einige absehbare Entwicklungen der Sekundärionen-Massenspektrometrie in diesen drei Bereichen – Grundlagen (d.h. hier Ionenerzeugung), Gerätetechnik und analytische Anwendungen – zusammengefaßt werden.

### 5.1. Ionenerzeugung

Wir verfügen heute über eine umfangreiche Kenntnis des Sekundärionenemissionsverhaltens vieler Elemente und Moleküle in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, z.B. von Metallen in verschiedenen Oxidationszuständen<sup>[12, 13]</sup> oder von organischen Molekülen auf verschiedenen Substratoberflächen<sup>[10]</sup>. Daraus ergeben sich für die Sekundärionenbildung eine Reihe gesicherter Aussagen, die allgemein oder für mehr oder weniger eng begrenzte Stoffklassen gelten. Die Befunde zu Zerstübungsraten, Sekundärionarten, Transformationswahrscheinlichkeiten, Sekundärionenausbeuten etc. sind aber in der Literatur verstreut und bedürfen dringend einer Zusammenfassung<sup>[52]</sup>. Die Steigerung der Metall-Ionen-Ausbeute um mehrere Zehnerpotenzen beim Übergang von einem Metall zu seinem Oxid sowie Transformationswahrscheinlichkeiten nahe 1 für die

Alkalimetalle, für Halogene und für viele Anionenkomplexe führten zur Vorstellung der Ladungsbeibehaltung bei der Sekundärionenemission. Dabei wird angenommen, daß Oberflächenteilchen bevorzugt in dem Ladungszustand emittiert werden, in dem sie an der Oberfläche vor ihrer Emission vorlagen. Ein solches „Vorläufermodell“ ist auch in Einklang mit der durchgängigen Beobachtung, daß protonierte oder deprotonierte Molekülionen nahezu ausschließlich als positive bzw. negative Sekundärionen beobachtet werden.

Die Emission eines Moleküions setzt voraus, daß es den Zerstübungssprozeß ohne Zerfall übersteht. Das wird durch eine schwache Bindung an die Oberfläche begünstigt. Beim Zerstäuben aus einer solchen schwachen Bindung nimmt das Molekül auch weniger Schwingungsenergie auf, so daß die Wahrscheinlichkeit für einen späteren Zerfall während der Flugzeit im Spektrometer ebenfalls gering ist. Für die Emission großer molekularer Sekundärteilchen, insbesondere von thermisch labilen, nicht verdampfbaren Substanzen, gibt es zur Zeit keine tragfähige Modellvorstellung. Das gilt sowohl für die Emission des intakten Moleküls und seiner Fragmente als auch für deren Ionisierung. Hier sind Grundlagenuntersuchungen an möglichst genau definierten molekularen Oberflächensystemen dringend erforderlich.

### 5.2. Gerätetechnik

Der Übergang von Sektorfeld- und Quadrupolinstrumenten zu Flugzeitspektrometern brachte für die oberflächenanalytische Anwendung der Sekundärionen-Massenspektrometrie einen Durchbruch. Der im Prinzip unbegrenzte Massenbereich, die hohe Massenauflösung und die Möglichkeit der genauen Massenbestimmung bei gleichzeitig hoher Transmission sowie die quasiparallele Ionenregistrierung und die daraus folgende Empfindlichkeitssteigerung um mehrere Zehnerpotenzen führten zu völlig neuen Möglichkeiten bei den Grundlagenuntersuchungen ebenso wie bei den Anwendungen auf analytische Fragestellungen. Besonders wichtig war hierbei die Entwicklung der gepulsten Ladungskompensation. Die Aufladung von Isolatoren ist ein ernsthaftes Problem für alle oberflächenanalytischen Verfahren, z.B. für XPS und AES. Die Ladungskompensation durch gepulste Elektroneninjektion in die Target-Umgebung hat dieses Problem für die Flugzeit-SIMS gelöst.

Die Kombination von Hochleistungs-Flugzeitmassenspektrometern mit feinfokussierten gepulsten Ionenstrahlen ermöglicht Oberflächenabbildungen mit Lateralauflösungen bis zu 50 nm. Zunehmende Bedeutung bekommt die Analyse der Massen von emittierten atomaren und molekularen Neutralteilchen. Sie erfordert deren Nachionisierung, die im Flugzeitmassenspektrometer effizient nur durch Laser-Photoionisierung gelingt<sup>[53]</sup>. Eine entsprechende Laserankopplung ist für modulare TOF-SIMS-Geräte leicht realisierbar (vgl. Abb. 4).

Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer wurden in den vergangenen zehn Jahren zu ausgereiften Geräten entwickelt. Heute bieten mehrere kommerzielle Hersteller leistungsfähige

Instrumente an. Zukünftige apparative Entwicklungen werden besonders auf die Verkürzung der Aufnahmezeiten für Spektren und Bilder, auf die Verbesserung der Lateral- und Massenauflösung sowie auf die Optimierung der Laser-Nachionisierung und die Entwicklung von MS/MS-Techniken gerichtet sein. Auch die verstärkte Kombination mit anderen Techniken, z.B. mit ESCA, AES, der Elektronenmikroskopie sowie der Rastertunnel- (STM) und Kraftmikroskopie (AFM), ist zu erwarten.

### 5.3. Analytische Anwendungen

Neben der hohen Empfindlichkeit und der detaillierten Informationen über molekulare Bereiche ist ein entscheidender Grund für die breite und zunehmende analytische Anwendung der TOF-SIMS ihre universelle Anwendbarkeit auf alle Probenarten. Die Anwendungen reichen heute von der Mikroelektronik über die Anorganische und Organische Chemie, die Materialentwicklung und die Umweltkontrolle bis zur Medizintechnik und Klinischen Analytik. Mit TOF-SIMS wurde erstmals eine Monolagenabbildung und die lokale Monolagenanalyse mit hoher Empfindlichkeit, molekularer und Elementinformation auch im Bereich hoher Massen und mit hoher Massen- und Lateralauflösung möglich. Umfangreiche Informationen über molekulare (organische) Schichtsysteme und molekulare (organische) Oberflächenmodifizierungen sind besonders wichtig, da sie bei der gezielten Entwicklung von physikalischen, chemischen und biologischen Oberflächeneigenschaften gegenüber den bisher überwiegend verwendeten Schichten (hauptsächlich Metalle und Oxide) allein schon wegen der Verbindungsvielfalt ein außergewöhnliches Innovationspotential besitzen und daher an Bedeutung gewinnen werden.

Quantitative SIMS-Analysen werden durch den Matrixeffekt erheblich erschwert. Sie erfordern unter Umständen aufwendige Vergleichsmessungen oder den Einsatz interner oder externer Standards. Die Verwendung nachionisierter zerstäubter Neutralteilchen kann entsprechende Kalibrierungen insbesondere für den Elementnachweis erheblich erleichtern<sup>[5,3]</sup> (Abb. 31). Mit UV-Kurzpulslasern (ps-Bereich) wurden kürzlich für Metallatome Transformationswahrscheinlichkeiten von 1 erreicht. Daraus ergeben sich für eine Lateralauflösung von 0.1 µm extrapolierte Grenzempfindlichkeiten von  $10^{-4}$  einer Monolage<sup>[54]</sup>. Auch die effiziente Nachionisierung molekularer Komponenten konnte für mehrere Stoffklassen erfolgreich realisiert werden<sup>[54–56]</sup> (Abb. 32).

Schwerpunkte künftiger analytischer TOF-SIMS-Anwendungen werden Grundlagenuntersuchungen (z.B. Wechselwirkung von großen Molekülen mit definierten Oberflächen), Teilchenanalysen (z.B. Umwelt und Boden), Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Materialien (z.B. Metall/Polymer, Biokompatibilität, immobilisierte Molekülschichten,

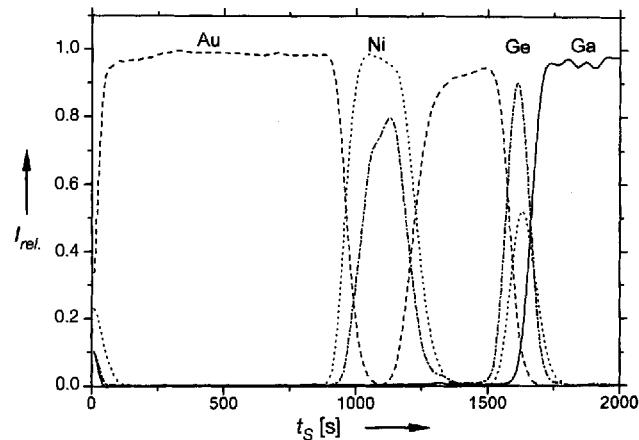


Abb. 31. Tiefenprofil eines Au-Kontakts auf einem mikroelektronischen Bauelement. Das Profil wurde durch Zerstäubungen (Sputterzeit  $t_s$ ) in einer Fläche von nur  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  durch einen gerasterten Primärionenstrahl von  $0.1 \mu\text{m}$  Durchmesser bestimmt. Zur Reduzierung von Matrixeffekten wurden zur Analyse Laser-ionisierte Neutralteilchen verwendet.

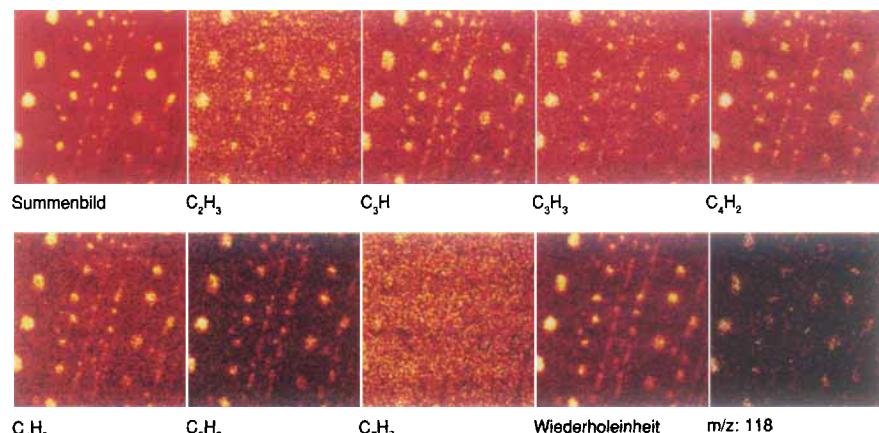


Abb. 32. Laser-Nachionisierung zerstäubter Neutralteilchen. Die abgebildeten Polystyrolflecken wurden aus einer Lösung auf Silicium abgeschieden. Vor der Massenanalyse wurden die zerstäubten Neutralteilchen mit einem UV-Laser ionisiert. – Oberflächenbereich:  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ ; Primärionendosisdichte:  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ; ca. 3500 Primärionen pro Puls;  $128 \times 128$  Pixel; 1 Cyclus pro Pixel.

kromechanik, Mikroelektronik, Sensorik) umfassen. Eine besondere Herausforderung für die abbildende molekulare Oberflächenmassenspektrometrie sind biologische Proben und Schnitte. Grundsätzlich eröffnet die Verfügbarkeit von Informationen über molekulare Bereiche hier völlig neue Anwendungsmöglichkeiten. Voraussetzung sind aber weitere verfahrenstechnische Fortschritte, z.B. bei der Herstellung SIMS-geeigneter Schnitte und der Entwicklung von Markierungstechniken.

Eingegangen am 11. Januar 1993,  
veränderte Fassung am 23. Dezember 1993 [A 937]

- [1] J. C. Rivière, *Surface Analytical Techniques*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [2] K. F. J. Heinrich, *Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
- [3] C. Hamsu, M. Hirtschold, *Raster-Tunnel-Mikraskopie*, Akademie Verlag, Berlin, 1991.

- [4] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York, 1987.
- [5] *Analysis of Organic and Biological Surfaces* (Hrsg.: P. J. Elving, J. D. Winefordner), *Chem. Anal. NY*, 1971.
- [6] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1987**, 5, 1243.
- [7] E. Niehuis in Lit. [20 b], S. 269.
- [8] *Sputtering by particle bombardment* (Hrsg.: R. Behrisch), Springer, Berlin, 1981.
- [9] A. Benninghoven, W. Sichtermann, *Org. Mass Spectrom.* **1977**, 12, 595.
- [10] A. Benninghoven, W. Sichtermann, *Anal. Chem.* **1978**, 50, 1180.
- [11] A. Benninghoven, A. Müller, *Thin Solid Films* **1972**, 12, 439.
- [12] A. Benninghoven, E. Löbach, N. Treitz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1972**, 9, 600.
- [13] K. H. Müller, P. Beckmann, M. Schemmer, A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **1979**, 80, 325.
- [14] A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **1975**, 53, 596.
- [15] C. Plog, L. Wiedmann, A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **1977**, 67, 565.
- [16] B. Hagenhoff, R. Kock, E. Niehuis, A. Benninghoven, C. Wünsche, H. Musche in Lit. [20 a], S. 371.
- [17] J. Schwieters, H. G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, 9, 2864.
- [18] B. Hagenhoff, D. van Leyen, E. Niehuis, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 3056.
- [19] J. Schwieters, J. F. Zehnpfenning, E. Niehuis, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 3752.
- [20] Übersichten über neuere Entwicklungen: a) *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VII* (Hrsg.: A. Benninghoven, C. A. Evans, K. D. McKeegau, H. A. Storms, H. W. Werner), Wiley, New York, 1990; b) *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VIII* (Hrsg.: A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tümpner, H. W. Werner), Wiley, New York, 1992; c) *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX* (Hrsg.: A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner), Wiley, New York, 1994.
- [21] M. Barber, R. S. Bordoli, G. J. Elliot, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *Anal. Chem.* **1982**, 54, 645.
- [22] *Analysis of Microelectronic Materials and Devices* (Hrsg.: M. Grasserbauer, H. W. Werner), Wiley, New York, 1991.
- [23] U. Jürgens, H. G. Cramer, T. Heller, E. Niehuis, Z. Zhang, A. Benninghoven in Lit. [20 b], S. 277.
- [24] E. Niehuis, T. Heller, U. Jürgens, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 512.
- [25] M. Terhorst, R. Möllers, A. Schnieders, A. Benninghoven in Lit. [20 c], im Druck.
- [26] A. Benninghoven, *Z. Naturforsch. A* **1969**, 24a, 895.
- [27] J. Schwieters, H. G. Cramer, U. Jürgens, E. Niehuis, H. Rulle, T. Heller, J. Zehnpfenning, A. Benninghoven in Lit. [20 b], S. 497.
- [28] *Chemical Surface Preparation, Passivation and Cleaning of Semiconductor Growth and Processing* (Hrsg.: R. J. Nemanich), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 259.
- [29] H. van der Wel, J. Lub, P. N. T. van Velzen, A. Benninghoven, *Mikrochim. Acta* **1990**, II, 3.
- [30] B. Hagenhoff, Dissertation, Universität Münster, Deutsche Universitätsverlag, Wiesbaden, 1994.
- [31] H. Feld, R. Rading, A. Leute, A. Benninghoven, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 841.
- [32] A. Benninghoven, D. Holtkampf, *Surf. Sci.* **1982**, 123, L 721.
- [33] A. Benninghoven, V. Anders, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, 19, 345.
- [34] K. Meyer, B. Hagenhoff, M. Deimel, A. Benninghoven, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 1148.
- [35] B. Beanson, A. Bunn, D. Briggs, *SIA Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 105.
- [36] D. van Leyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 1790.
- [37] J. Lub, A. Benninghoven, *Org. Mass Spectrom.* **1989**, 24, 164.
- [38] I. V. Bletsos, D. Hercules, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1953.
- [39] B. Hagenhoff, A. Benninghoven, H. Barthel, W. Zoller, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2466.
- [40] D. van Leyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 1790.
- [41] D. Briggs, *SIA Surf. Interfaces Anal.* **1986**, 9, 391.
- [42] D. E. Fowler, R. D. Johnson, D. van Leyen, A. Benninghoven, *SIA Surf. Interface Anal.* **1991**, 17, 125.
- [43] E. Niehuis, P. N. T. van Velzen, J. Lub, T. Heller, A. Benninghoven, *SIA Surf. Interface Anal.* **1989**, 14, 135.
- [44] G. Bolbach, J. C. Blaise in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VI* (Hrsg.: A. Benninghoven, A. M. Huber, H. W. Werner), Wiley, New York, 1988, S. 655.
- [45] B. Hagenhoff, A. Benninghoven, H. U. Siegmund, D. Holtkamp, *Thin Solid Films* **1992**, 210, 601.
- [46] B. Hagenhoff, M. Deimel, A. Benninghoven, H. U. Siegmund, D. Holtkamp, *J. Phys. D Appl. Phys.* **1992**, 25, 818.
- [47] B. Hagenhoff, A. Benninghoven, J. Spinke, M. Liley, W. Knoll, *Langmuir* **1993**, 9, 1622.
- [48] B. Hagenhoff, A. Benninghoven, K. Stoppek-Langner, J. Grobe, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 142.
- [49] A. Leute, Dissertation, Universität Münster, 1994.
- [50] J. Zehnpfenning, H. G. Cramer, T. Heller, E. Niehuis, H. Rulle, T. Stehpan, A. Benninghoven in Lit. [20 c], im Druck.
- [51] T. Stephan in Lit. [20 b], S. 115.
- [52] H. Feld, A. Leute, D. Rading, A. Benninghoven, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2088.
- [53] C. H. Becker, K. T. Gillen, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1671.
- [54] M. Terhorst, R. Möllers, E. Niehuis, A. Benninghoven, *SIA Surf. Interface Anal.* **1992**, 18, 824.
- [55] N. Winograd, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 622 A.
- [56] M. Terhorst, R. Möllers, E. Niehuis, A. Benninghoven in Lit. [20 c], im Druck.