

KfK 5114  
Mai 1993

**Analyse organischer  
Verbindungen mit  
Sekundär-Neutralteilchen-  
Massen-Spektrometrie (SNMS)  
und Sekundär-Ionen-Massen-  
Spektrometrie (SIMS)**

H.-P. Ewinger  
Institut für Radiochemie  
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Radiochemie  
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 5114

Analyse organischer Verbindungen mit  
Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS)  
und Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS)

Hans-Peter Ewinger

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit war die Untersuchung von Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS) und Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) als tiefenauflösende analytische Methoden für die Bestimmung organischer Bestandteile in festen Mikropartikeln aus der Umwelt.

Die erstmalige Anwendung von Plasma-SNMS auf organische Verbindungen ergab, daß die Spektren überwiegend aus Signalen der Atome aller beteiligten Elemente wie C, H, O, N, S, P und Cl zusammengesetzt sind. Daneben findet man Signale mehratomiger Cluster wie CH, C<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H und C<sub>3</sub> sowie für organische Verbindungen mit Heteroelementen zusätzlich Signale wie OH, NH und CN. Deren Intensität nimmt mit steigender Anzahl von Atomen sehr stark ab. Unter den Signalen biatomarer Cluster sind diejenigen aus Elementen mit großer Massendifferenz am intensivsten.

Für die Quantifizierung der Elemente wurden relative Elementdetektionsfaktoren  $D_C(X)$  bestimmt. Die ermittelten relativen Elementdetektionsfaktoren stimmen gut mit relativen atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten überein. Das bedeutet, daß die Signalintensitäten der Atome tatsächlich überwiegend durch die Nachionisation von emittierten neutralen Atomen verursacht werden. Die relativen Elementdetektionsfaktoren für O, N, S und Na in organischen Verbindungen sind im Mittel um  $\pm 30\%$  verbindungsabhängig. Die Abweichungen vom Mittelwert lassen sich durch nichtatomare Emission von Elementen oder von Teilchen mit thermischer Energie erklären. Bei vier Verbindungen waren ionenbeschußinduzierte chemische Reaktionen bzw. von den Photonen des Plasmas verursachte Photodesorption für Nachweisdefizite verantwortlich.

Zur exklusiven Quantifizierung des Wasserstoffs organischer Verbindungen wurde ein Verfahren auf der Basis des CH/C-

Signalintensitätsverhältnisses ausgearbeitet. Man erhält eine lineare Abhängigkeit des CH/C-Verhältnisses von der H/C-Stöchiometrie. Die Abweichung der Werte des CH/C-Verhältnisses für organische Verbindungen von der Proportionalität beträgt im Mittel 15 %. Die Bildung von CH ergab sich als weitgehend unabhängig von der chemischen Struktur einer Verbindung. Da auch Verbindungen ohne C-H-Bindung (Harnstoff oder  $\text{NaHCO}_3$ ) ein C-H-Signal liefern, scheint eher eine statistische Atomkombination von C und H-Atomen als eine direkte Emission von CH, die Clusterbildung in der Einflußzone eines Sputterereignisses zu beherrschen.

Tiefenprofile von elektrisch isolierenden, geschlossenen organischen Schichten mit SNMS haben sich auch ohne Aufladungskompensation, bis zu Schichtdicken von  $0,3 \mu\text{m}$ , als meßbar erwiesen. Die Tiefenauflösung für organischen Kohlenstoff an der Grenze zu elementarem Silizium, beim Beschuß mit  $\text{Ar}^+$  von 400 eV und einer Primärionenstromdichte von  $0,6 \text{ mA/cm}^2$ , betrug 30 nm. Der Tiefenvorschub in den gemessenen organischen Schichten lag im Mittel bei  $0,54 \text{ nm/s}$ .

Zur Entwicklung weitergehender Analyseverfahren für organische Verbindungen mit Tiefenauflösung wurden bei substantiellem Materialabtrag SIMS Spektren aufgezeichnet und exemplarisch auf ihren Informationsgehalt für eine molekulare Charakterisierung geprüft. Die Untersuchung der Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster am Beispiel des Atrazins hat ergeben, daß mit steigender Primärionendosis der relative Anteil kleiner Cluster im Spektrum zunimmt. Bei den SIMSp-Spektren ist die Zunahme für das  $\text{C}^+$ -Signal am größten, während bei den SIMSn-Spektren vor allem die Zunahme des  $\text{C}_2^-$ -Signals dominiert. Bei dynamischen SIMSp-Spektren weisen besonders das  $\text{CH}_3^+/\text{NH}^+$ -Signal auf das Gerüst und das  $\text{HCN}^+/\text{C}_2\text{H}_3^+$ -Signal auf organische Stickstoffverbindungen hin. Bei dynamischen SIMSn-Spektren weist das  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{CN}^-$ -Signalmuster im allgemeinen auf organische Verbindungen hin. Stickstoffhaltige organische Verbindungen können durch

Vergleich der  $C_2^-$ ,  $CN^-/C_2H_2^-$ ,  $HCN^-/C_2H_3^-$  und  $HCN^+/C_2H_3^+$ -Signalintensitäten bzw. deren Muster ermittelt werden.

Die Analyse von Aerosolpartikeln aus der Außenluft mit SNMS hat gezeigt, daß diese im wesentlichen die Elemente C, O, N und S enthalten. Signale wie NH, SO, CH und CN deuten auf Ammoniumsulfat und organische Verbindungen als Hauptkomponenten hin. Sauerstoffhaltige Verbindungen wie das Ammoniumsulfat befinden sich eher im Kern der Aerosolpartikel, während organische Verbindungen bis zu einer Tiefe von ca.  $0,15 \mu m$  im Oberflächenbereich angereichert sind. Mit dem CH/C-Signalintensitätsverhältnis ergab sich für die organischen Bestandteile der  $0,1 - 0,3 \mu m$  Aerosolpartikel, über die gesamte Tiefe, ein rußtypischer aromatischer Charakter. Bei den  $0,3 - 0,8 \mu m$  Aerosolpartikeln dominieren im Kern wasserstoffreiche Kohlenstoffverbindungen, während im Oberflächenbereich aromatische organische Verbindungen angereichert sind.

Die Anwendung von Plasma-SNMS auf organische Verbindungen hat gezeigt, daß mit Ausnahme störender Ionenbeschußinduzierter chemischer Reaktionen und Photodesorption durch die Photonen des Plasmas, Elemente organischer Feststoffe tiefenaufgelöst analysiert werden können. Eine weitergehende molekulare Charakterisierung organischer Verbindungen kann mit SIMS an Hand mehratomiger Fragmente und durch Vergleich geeigneter Signalmuster erfolgen.

## Abstract

Analysis of organic compounds by secondary neutral mass spectrometry (SNMS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS)

This study is about the use of secondary neutral mass spectrometry (SNMS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) as analytical techniques with depth resolution in determining organic components in environmental solid microparticles.

The first application of plasma SNMS to organic compounds revealed the spectra to be composed mainly of signals from the atoms of all participating elements, such as C, H, O, N, S, P, and Cl. In addition, signals produced by multi-atomic clusters can be detected, such as CH, C<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, and C<sub>3</sub>, as well as signals indicating the presence of organic compounds with hetero elements, such as OH, NH, and CN. Their intensity decreases very markedly with increasing numbers of atoms. Among the signals from bi-atomic clusters, those coming from elements with large mass differences are most intense.

Relative element detection factors,  $D_C(X)$ , have been determined for quantification of the elements. The relative element detection factors determined are in good agreement with relative atomic ionization probabilities. This means that the signal intensities of the atoms in fact are caused mainly by subsequent ionization of neutral atoms emitted. The relative element detection factors for O, N, S, and Na in organic compounds depend on the compounds at an average rate of  $\pm 30\%$ . The deviations from the average can be explained by non-atomic emissions of elements or of particles with thermal energies. In four compounds, chemical reactions induced by ion bombardment and photodesorption caused by the

photons of the plasma, respectively, were the causes of deficits in detection.

A method based on the CH/C signal intensity ratio was worked out for exclusive quantification of the hydrogen from organic compounds. It provides a linear dependence of the CH/C ratio on the H/C stoichiometry. The values of the CH/C ratio for organic compounds differ from proportionality by an average of 15 %. The production of CH was seen to be largely independent of the chemical structure of a compound. As also compounds without C-H bonds (urea or  $\text{NaHCO}_3$ ) supply a C-H signal, it appears to be more likely that a random combination of C and H atoms, rather than a direct emission of CH, controls clustering in the sphere of influence of a sputtering event.

Depth profiles of electrically insulating, closed organic layers obtained by SNMS have been found to be measurable up to thicknesses of 0.3  $\mu\text{m}$  also without charge compensation. The depth resolution for organic carbon at the boundary to elemental silicon was 30 nm under bombardment with  $\text{Ar}^+$  of 400 eV and a primary ion current density of 0.6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . The rate of depth feed in the organic layers measured averaged 0.54 nm/s.

For the development of advanced analytical methods with depth resolution to be applied to organic compounds, SIMS spectra were recorded, accompanied by substantial material abrasion, and inspected randomly for the information they contained for molecular characterization. Examination of the dependence on the primary ion dose of the signal patterns are performed with atrazine as an example has shown that the relative fraction of small clusters in the spectrum increases with increasing primary ion dose. In the SIMSp spectra, the increase is the highest for the  $\text{C}^+$  signal, while the SIMSn spectra are dominated mainly by the increase in the  $\text{C}_2^-$  signal. In dynamic SIMSp spectra, especially the  $\text{CH}_3^+/\text{NH}^+$

signal is indicative of the skeleton, while the  $\text{HCN}^+/\text{C}_2\text{H}_3^+$  signal is indicative of organic nitrogen compounds. In dynamic SIMSn spectra, the  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{CN}^-$  signal patterns in general indicate the presence of organic compounds. Nitrogen-bearing organic compounds can be determined by comparison of the  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{CN}^-/\text{C}_2\text{H}_2^-$ ,  $\text{HCN}^-/\text{C}_2\text{H}_3^-$  and  $\text{HCN}^+/\text{C}_2\text{H}_3^+$  signal intensities and their patterns, respectively.

Analyses by SNMS of aerosol particles of outside air have shown these particles to contain chiefly the elements C, O, N, and S. Signals, such as NH, SO, CH, and CN, indicate the presence of ammonium sulfate and of organic compounds as the main components. Oxygen-bearing compounds, such as ammonium sulfate, are more likely to be contained in the nuclei of aerosol particles, while organic compounds are enriched in the surface region down to a depth of approx.  $0.15 \mu\text{m}$ . The CH/C ratio of signal intensities indicated an aromatic character typical of carbon black for the organic constituents of the  $0.1 - 0.3 \mu\text{m}$  aerosol particles over entire depth. In the  $0.3 - 0.8 \mu\text{m}$  aerosol particles hydrogen-rich carbon compounds dominate in the nuclei, while the surface regions show enrichments in aromatic organic compounds.

The use of plasma SNMS with organic compounds has shown that, except for spurious chemical reactions induced by ion bombardment and photodesorption by the photons of the plasma, it is possible to analyze with resolution in depth, elements of organic solids. A more detailed molecular characterization of organic compounds is possible by means of SIMS on the basis of multi-atomic fragments and by comparison with suitable signal patterns.

## Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Methoden	3
2.1.1 Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS)	4
2.1.1.1 Quantifizierung	5
2.1.1.2 Sputtergleichgewicht und Sputterausbeute	6
2.1.1.3 Relative Elementdetektionsfaktoren	7
2.1.1.4 Tiefenvorschub und Tiefenauflösung	9
2.1.2 Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS)	10
3. Experimentelles	13
3.1 Allgemeine Beschreibung der Apparatur	13
3.1.1 SNMS-Betrieb	16
3.1.2 SIMS-Betrieb	18
3.1.3 Betriebsparameter	19
3.1.4 Gasnachreinigung	22
3.2 Proben	25
3.2.1 Präparation	25
3.2.2 Modellsubstanzen	25
3.2.3 Schichtsysteme	27
3.2.4 Aerosolpartikel	29
3.3 Datenbehandlung	31

<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>33</b>
4.1 SNMS	33
4.1.1 Spektren organischer Verbindungen	33
4.1.1.1 Quantitative Elementbestimmung mit relativen Elementdetektionsfaktoren	38
4.1.1.2 Wasserstoffbestimmung durch das CH/C-Intensitätsverhältnis	42
4.1.1.3 Diskussion der Ergebnisse	49
4.1.2 Tiefenprofile	52
4.1.2.1 Anorganische Schichten	52
4.1.2.2 Organische Schichten	53
4.1.2.2.1 Dicke geschlossene Schicht	54
4.1.2.2.2 Schicht mit Mikrostruktur	54
4.1.2.2.3 Einschichtsystem	57
4.1.2.2.4 Mehrschichtsystem	59
4.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse	63
4.2 SIMS	66
4.2.1 Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster	66
4.2.2 Charakterisierung des Molekülaufbaus durch mehratomige Fragmente	72
4.2.2.1 Gerüstinformationen und funktionelle Gruppen	72
4.2.2.2 Nachweis stickstofforganischer Verbindungen durch das CN-Signal	75
4.2.3 Diskussion der Ergebnisse	75
4.3 Anwendung auf Aerosolpartikel aus der Außenluft	77
4.3.1 Diskussion der Ergebnisse	82
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>6. Literatur</b>	<b>87</b>

## 1. Einleitung

Aerosole spielen für die Atmosphärenchemie, den Schadstofftransport in der Luft und den Klimahaushalt eine wichtige Rolle [1], [2]. Atmosphärische Aerosole enthalten luftgetragene Partikel mit Durchmessern von ca. 0,1 - 10  $\mu\text{m}$  [3]. Diese Aerosolpartikel bilden komplexe Gemische, welche im wesentlichen aus anorganischen Salzen und Oxiden sowie einer Vielzahl organischer Verbindungen bestehen [4]. In dichtbesiedelten Gebieten, d. h. mit einem hohen Anteil anthropogener Emissionen, machen die organischen Verbindungen den Hauptbestandteil der Luftschadstoffe aus [5]. Die Wechselwirkung dieser Partikel mit der Umwelt findet im wesentlichen an deren Oberfläche statt. Verbindungen auf der Oberfläche haben direkten Kontakt zur Atmosphäre, können zum Beispiel mit Gasen unmittelbar reagieren, oder Gasreaktionen heterogen katalysieren und sind direkt der Photolyse ausgesetzt. Komponenten im Inneren des Partikels haben in dem Maße ein geringeres Reaktionspotential wie sie von der Oberfläche entfernt sind. Die Tiefenverteilung der Zusammensetzung ist daher von entscheidender Bedeutung. Die Charakterisierung solcher Mikropartikel [6] erfordert deshalb nicht nur eine qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente und Verbindungen sondern auch die Ermittlung der örtlichen Verteilung der einzelnen Komponenten.

Oberflächenanalytische Methoden in Kombination mit schichtweisem Materialabtrag durch Ionenbeschuß sind geeignet tiefenaufgelöste Analysen zu liefern. Unter den oberflächenanalytischen Methoden [7], [8], [9] eignen sich besonders die Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) [10] und die Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS) [11] sowie die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) [12]. Die massenspektrometrischen Methoden haben jedoch den Vorteil, daß sie eine höhere Empfindlichkeit besitzen und den für

organische Verbindungen wichtigen Wasserstoff nachweisen können.

Bei den massenspektrometrischen Methoden (SIMS, SNMS) werden durch den Beschuß der Festkörperoberfläche mit Ionen Sekundärteilchen aus einer Tiefe von wenigen Atomlagen emittiert und mit einem Massenspektrometer detektiert. Dies ermöglicht die Analyse der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe mit einer Tiefenauflösung im Submikrometerbereich. Obwohl SIMS für die weitergehende Charakterisierung einzelner organischer Verbindungen sehr hilfreich ist, ist die Interpretation von Spektren komplexer Mischungen wegen der Überlagerung von Signalen, besonders im höheren Massenbereich, nur begrenzt möglich. Da bei SIMS, im Gegensatz zu SNMS, die Ionisation im Festkörper erfolgt, ist die Elementempfindlichkeit von der chemischen Umgebung der Atome abhängig und variiert, je nach Matrix, über mehrere Größenordnungen. Aus diesem Grund eignet sich SIMS für die quantitative Analyse nur bedingt.

Untersuchungen an Metallen haben gezeigt, daß mit SNMS eine quantitative Elementanalyse mit extremer Tiefenauflösung möglich ist [13]. Da noch keine Untersuchungen mit SNMS an organischen Verbindungen durchgeführt waren, sollte mit dieser Arbeit untersucht werden, ob und wie organische Verbindungen mit SNMS analysiert werden können. Dabei wurde sowohl die Quantifizierung der Elemente, die Möglichkeiten der Verbindungscharakterisierung, als auch die Tiefenbestimmung untersucht. Schließlich sollte die Möglichkeit der weitergehenden Charakterisierung organischer Verbindungen mit SIMS, exemplarisch demonstriert werden.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Methoden

Wird ein Festkörper im Vakuum mit Primärteilchen beschossen, emittiert dieser folgende Sekundärteilchen:

- Sekundär-Neutralteilchen  $\circ$
- positive Sekundärionen  $\oplus$
- negative Sekundärionen  $\ominus$
- Sekundärelektronen  $e^{\ominus}$
- Photonen  $h \cdot \nu$

Dieser Vorgang, das beschußinduzierte Zerstäuben von Materie, wird als "Sputtern" bezeichnet.

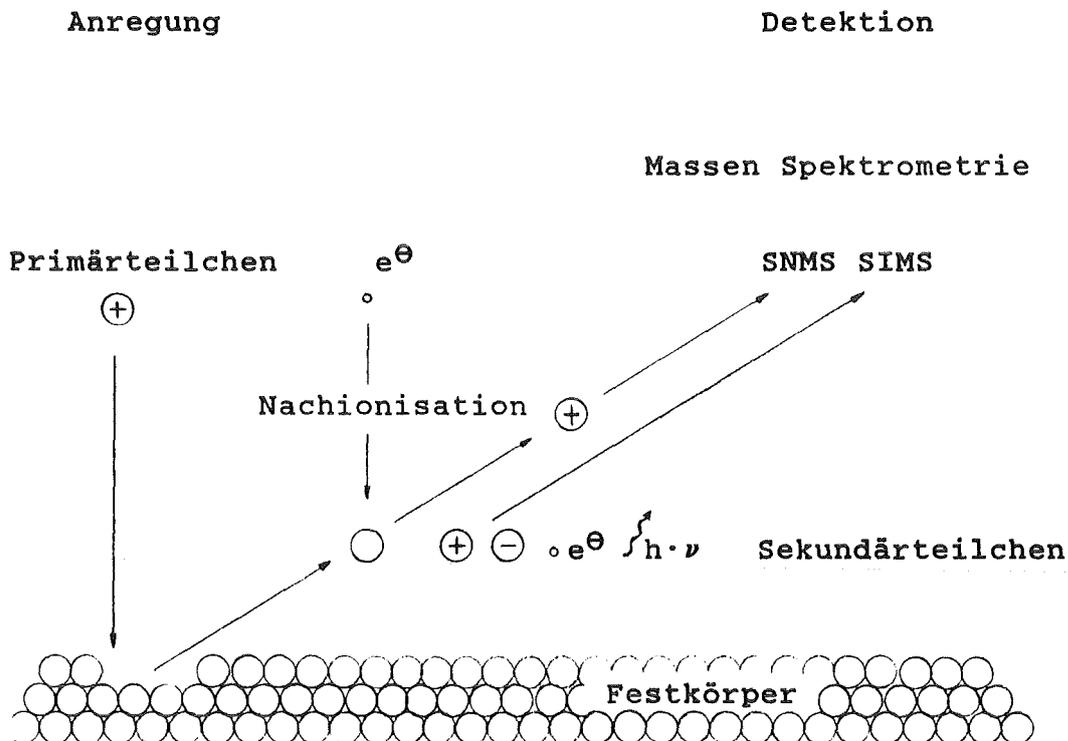


Abb. 1: Schematische Darstellung des Sputterprozesses

Werden die Sekundär-Neutralteilchen (SN) nachionisiert und mittels Massenspektrometrie (MS) nachgewiesen, so spricht man von Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS). Der direkte massenspektrometrische Nachweis der Sekundärionen (SI) wird als Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) bezeichnet.

Die geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper verbunden mit dem kontinuierlichen Materialabtrag durch die Primärionen ermöglichen nicht nur eine oberflächenempfindliche, sondern auch eine tiefenaufgelöste Analyse.

### 2.1.1 Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS)

Um Sekundär-Neutralteilchen überhaupt massenspektrometrisch nachweisen zu können, müssen diese nachionisiert werden. In der organischen Massenspektrometrie [14] benutzt man für die Ionisation meistens die Elektronen eines Elektronenstrahls (EI = electron impact) oder durch Elektronenstoß ionisierte Gasmoleküle wie z.B. Methan (CI = chemical ionisation).

Bei der von Oechsner und Mitarbeitern [15] entwickelten Methode des Plasma-SNMS werden dagegen die zur Nachionisation verwendeten Elektronen in einem Hochfrequenz-Niederdruck-Argon-Plasma durch Elektronen-Cyclotron-Wellen-Resonanz (ECWR) erzeugt. Das Argon-Plasma dient gleichzeitig auch als Lieferant für die zum Beschuß notwendigen Ionen. Durch Anlegen einer negativen Targetspannung werden positive Argon-Ionen aus dem Plasma auf die Probe beschleunigt.

Die Eindringtiefe der niederenergetischen Argon-Ionen in die Probenoberfläche beträgt, ähnlich wie die Austrittstiefe der emittierten Sekundärteilchen, nur wenige Atomlagen. Daraus resultiert die hervorragende Oberflächenempfindlichkeit und Tiefenauflösung, die für Metalloxid/Metall-Schichten 6 nm beträgt [16].

### 2.1.1.1 Quantifizierung

Der quantitative Nachweis eines Elementes X bzw. dessen Isotopes  $X_i$  wird durch die SNMS-Grundgleichung [17] beschrieben:

$$I(X) = \overset{\circ}{N}_P \cdot Y_X \cdot \underbrace{\alpha^{\circ}_X \cdot \beta^{\circ}_X \cdot g^{\circ}_X}_{D^{\circ}(X)} \quad (1)$$

$I(X)$  = Signalintensität der Atome X bzw. des Isotopes  $X_i$  [cps]

$\overset{\circ}{N}_P$  = Primärteilchenstrom [Teilchen/s]

$Y_X$  = partielle Sputterausbeute [Atome/Projektil]

$\alpha^{\circ}_X$  = Effektive atomare Nachionisierungswahrscheinlichkeit

$\beta^{\circ}_X$  = Anteil der atomaren Neutralteilchen am Sputterfluß  
des Elementes X

$g^{\circ}_X$  = Geometrie- und Transmissionsfaktor

$D^{\circ}(X) = \alpha^{\circ}_X \cdot \beta^{\circ}_X \cdot g^{\circ}_X$  = absoluter Elementdetektionsfaktor

Ein wesentlicher Vorteil von SNMS gegenüber SIMS besteht in der Quantifizierbarkeit. Da bei SNMS die Ionisation außerhalb des Festkörpers stattfindet und nicht von benachbarten Atomen der Matrix beeinflusst wird, ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit gleicher Atome im wesentlichen eine elementspezifische Konstante ( $\alpha^{\circ}_X = \text{const.}$ ). Bestehen die Sekundär-Neutralteilchen nur aus Atomen ( $\beta^{\circ}_X = 1$ ) gleicher Energie- und Winkelverteilung ( $g^{\circ}_X = \text{const.}$ ), so ist der Elementdetektionsfaktor konstant ( $D^{\circ}(X) = \text{const.}$ ) und von der Zusammensetzung der Probe unabhängig. Es wird also kein Matrixeffekt erwartet. Es wurde jedoch von Schmidt [18] an anorganischen Salzen gezeigt, daß die Elementdetektionsfaktoren je nach Verbindung im Mittel um 40 % von ihrem Mittelwert abweichen können.

### 2.1.1.2 Sputtergleichgewicht und Sputterausbeute

Als Maß für den Abtrag dient die Sputterausbeute  $Y$ , welche als die pro Primärteilchen zerstäubte Anzahl an Atomen definiert ist. Besteht ein Festkörper aus mehreren Elementen, läßt sich der abgetragene Teilchenstrom durch die Summe der partiellen Sputterausbeuten  $Y_X$  beschreiben.

$$Y_{\text{total}} = \sum Y_X \quad (2)$$

Die unterschiedlichen Sputterausbeuten der einzelnen Elemente führen zu Beginn des Sputterns zu einer Veränderung in der Oberflächzone. Elemente mit niedrigen Sputterausbeuten werden angereichert, solche mit hohen Sputterausbeuten abgereichert. Man bezeichnet dies als präferentielles Sputtern. In dieser Anfangsphase entspricht die Zusammensetzung des abgetragenen Teilchenstromes nicht der des Festkörpers. Nach dem Abtrag von 3 - 20 Atomlagen bei Metallen [19], wird schließlich ein stationärer Zustand, das sogenannte Sputtergleichgewicht [20], erreicht. Die Zusammensetzung des abgetragenen Teilchenstromes sollte dann der des Festkörpers entsprechen und es gilt:

$$Y_X = c_X \cdot Y_{\text{total}} \quad (3)$$

Die Sputterausbeute läßt sich einfach an Proben mit bekannter Schichtdicke bestimmen.

$$Y_X = \frac{\overset{\circ}{N}_S}{\overset{\circ}{N}_P} = \frac{\overset{\circ}{m} \cdot N_A \cdot e_0}{\bar{M} \cdot I_P} = \frac{\overset{\circ}{z} \cdot \rho \cdot A \cdot F}{\bar{M} \cdot I_P} \quad (4)$$

$$\overset{\circ}{N}_S = \frac{\overset{\circ}{m} \cdot N_A}{\bar{M}} = \text{Sekundärteilchenstrom [Teilchen/s]}$$

$$\overset{\circ}{N}_P = \frac{I_P}{e_0} = \text{Primärteilchenstrom [Teilchen/s]}$$

$\dot{m} = dm/dt = \dot{z} \cdot \rho \cdot A = \text{Massenstrom [g/s]}$

$\dot{z} = dz/dt = \text{Tiefenvorschub [nm/s]}$

$\rho = \text{Dichte [g/cm}^3]$

$A = \text{Grundfläche unter Ionenbeschuss (Sputterfleck) [cm}^2]$

$F = e_0 \cdot N_A = \text{Faraday-Konstante 96487 [A}\cdot\text{s/mol]}$

$e_0 = \text{Elementarladung } 1,603 \cdot 10^{-19} \text{ [A}\cdot\text{s]}$

$N_A = \text{Avogadro-Konstante } 6,023 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}]$

$\bar{M} = M/q = \text{mittleres Atomgewicht [g/Atom]}$

$M = \text{Molmasse [g/mol]}$

$q = \text{Anzahl der Atome eines Moleküls}$

$I_p = \text{Primärionenstrom [A]}$

Stehen keine Proben mit definierter Schichtdicke zur Verfügung, so kann nach einer von Schweiker [21] beschriebenen gravimetrischen Methode zunächst der Massenstrom und damit die Sputterausbeute bestimmt werden.

### 2.1.1.3 Relative Elementdetektionsfaktoren

Eine unbekannte Konzentration des Elementes X läßt sich aus Gleichung (1) und (3) bei bekannter Sputterausbeute mit Hilfe des absoluten Detektionsfaktors  $D^{\circ}(X)$  des Elementes X direkt berechnen. Dies ist jedoch unpraktikabel, da die absolute Nachweisempfindlichkeit z. B. durch den nicht vollkommen konstanten Plasmazustand veränderlich ist. Besser reproduzierbar sind relative Konzentrationen, die aus Intensitätsverhältnissen erhalten werden können. Zudem ist dafür die Kenntnis der Sputterausbeute nicht notwendig. Führt man eine Kalibrierungsmessung mit einer bekannten Verbindung CX durch, so kann nach Einstellung des Sputtergleichgewichts der relative Elementdetektionsfaktor  $D_C(X)$  wie folgt berechnet werden:

$$D_C(X) = \frac{D^{\circ}(X)}{D^{\circ}(C)} = \frac{I(X)}{I(C)} \cdot \frac{\nu(C)}{\nu(X)} \quad (5)$$

$\nu$  = stöchiometrischer Faktor

(z. B. für Tetracosan  $C_{24}H_{50}$ :  $\nu(C) = 24$  bzw.  $\nu(H) = 50$ )

Die relative Konzentration  $c_X$  eines Elementes X erhält man durch die Verknüpfung der beiden Gleichungen (1) und (5):

$$\frac{c_X}{c_C} = \frac{I(X)}{I(C)} \cdot \frac{1}{D_C(X)} \quad (6)$$

Die theoretischen relativen Detektionsfaktoren lassen sich auch aus den effektiven atomaren Nachionisierungswahrscheinlichkeiten  $\alpha^\circ$  nach Wucher [22] für die Ionisation von Atomen im Plasma berechnen. Unter der Voraussetzung, daß Neutralteilchen nur als Atome emittiert werden ( $\beta = 1$ ) und die Elemente X und C den gleichen Geometrie- und Transmissionsfaktor ( $g_X = g_C$ ) haben, gilt:

$$D_C(X) \text{ (theo.)} = \frac{\alpha^\circ_X}{\alpha^\circ_C} \quad (7)$$

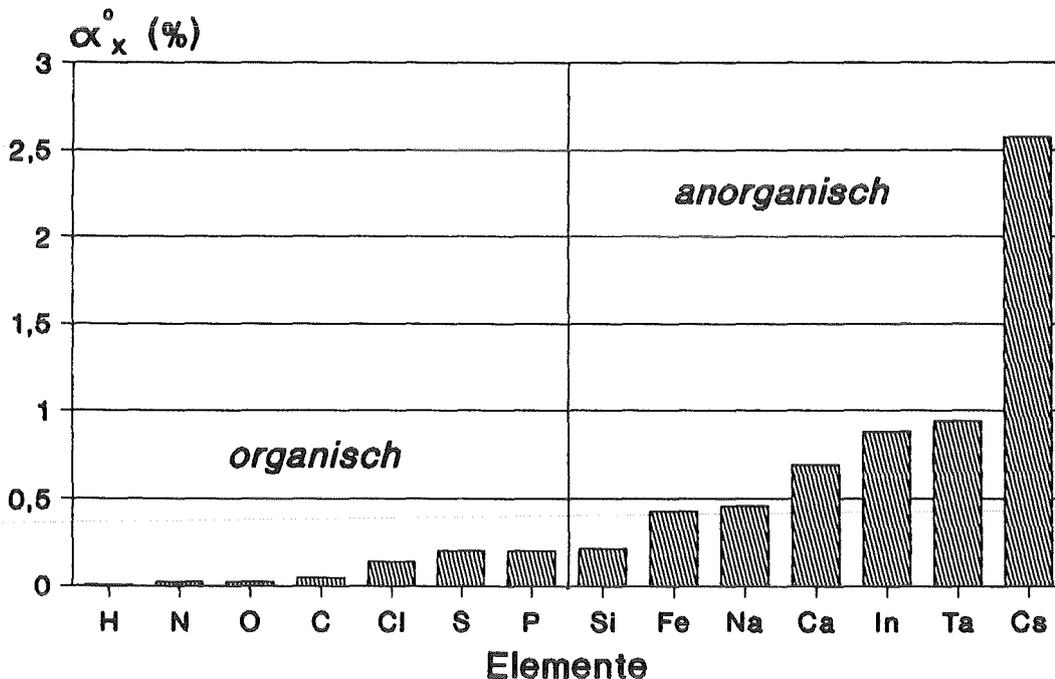


Abb. 2: Effektive atomare Ionisierungswahrscheinlichkeiten nach Wucher [22]

Zum Vergleich sind in Abbildung 2 die effektiven atomaren Nachionisierungswahrscheinlichkeiten von einigen Elementen dargestellt. Man sieht, daß Wasserstoff die kleinste effektive atomare Nachionisierungswahrscheinlichkeit besitzt. Allgemein sind die für organische Verbindungen typischen Elemente C, H, O, N, S und P relativ schlecht nachzuionisieren und dementsprechend nur mit geringer Empfindlichkeit nachweisbar. Die Nachweisgrenze für Kohlenstoff liegt bei 0,1 %.

#### 2.1.1.4 Tiefenvorschub und Tiefenauflösung

Der Tiefenvorschub  $\dot{z}$  ist als die in z-Richtung (Tiefe) durchgesputterte Tiefe pro Zeiteinheit definiert.

$$\dot{z} = dz/dt = \frac{\dot{m}}{\rho \cdot A} \quad (8)$$

Der Verlauf der Signalintensität kann durch eine integrierte Gauss'sche Fehlerfunktion beschrieben werden, die durch die Standardabweichung  $\sigma$  charakterisiert ist. Die Tiefenauflösung  $\Delta z$  wird meist durch die Differenz der z-Werte zwischen 84 % und 16 %, entsprechend  $2 \sigma$  der maximalen Intensität, definiert [23].

$$\Delta z = 2 \sigma \quad (9)$$

Voraussetzungen für eine hohe Tiefenauflösung sind ein homogener Primärteilchenstrom über die gesamte Probe und geringe Beschußenergien der Primärteilchen ( $< 500$  eV). Durch einen homogenen Primärteilchenstrom erhält man einen gleichmäßigen Abtrag der Probe und somit ein ideales Kraterprofil (siehe Kapitel 3.1.1). Durch geringe Beschußenergien der Primärteilchen vermeidet man eine allzu starke Durchmischung (atomic mixing) der Probe [24].

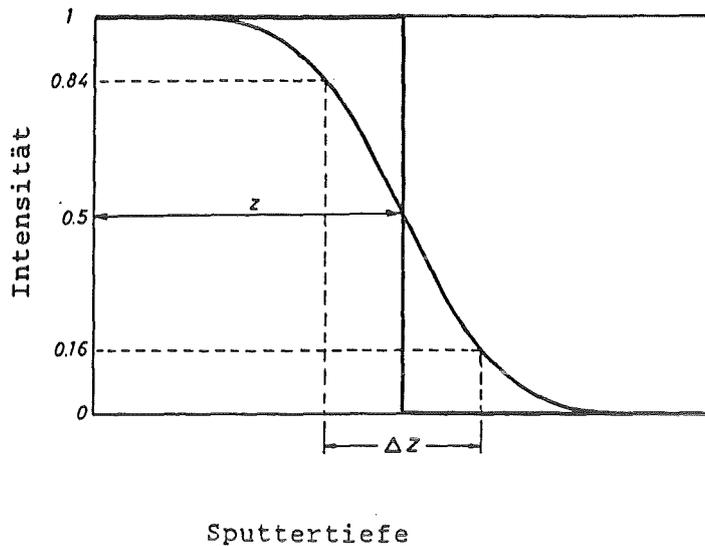


Abb. 3: Bestimmung der Tiefe und der Tiefenauflösung [23]

Die Tiefe  $z$  einer Schicht wird bei 50 % des Signalintensitätsunterschieds beim Durchlaufen der Grenzschicht abgelesen [23].

### 2.1.2 Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS)

Beim Beschuß einer Oberfläche mit Primärteilchen werden unter anderem positiv und negativ geladene Sekundärteilchen emittiert. Neben den vorherrschend atomaren Sekundärionen tritt ein erheblicher Anteil an mehratomigen Fragmentationen auf. Man findet aber auch Molekülionen. Die direkte massenspektrometrische Analyse der Sekundärionen bezeichnet man als SIMS. Da es sich bei den Sekundärionen schon um geladene Teilchen handelt, entfällt die Nachionisation z. B. durch das Elektronengas eines Plasmas. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Atome ist jedoch von der chemischen Umgebung abhängig. Da die Ionisierung im Festkörper stattfindet, schwanken die Detektionsfaktoren der Elemente je

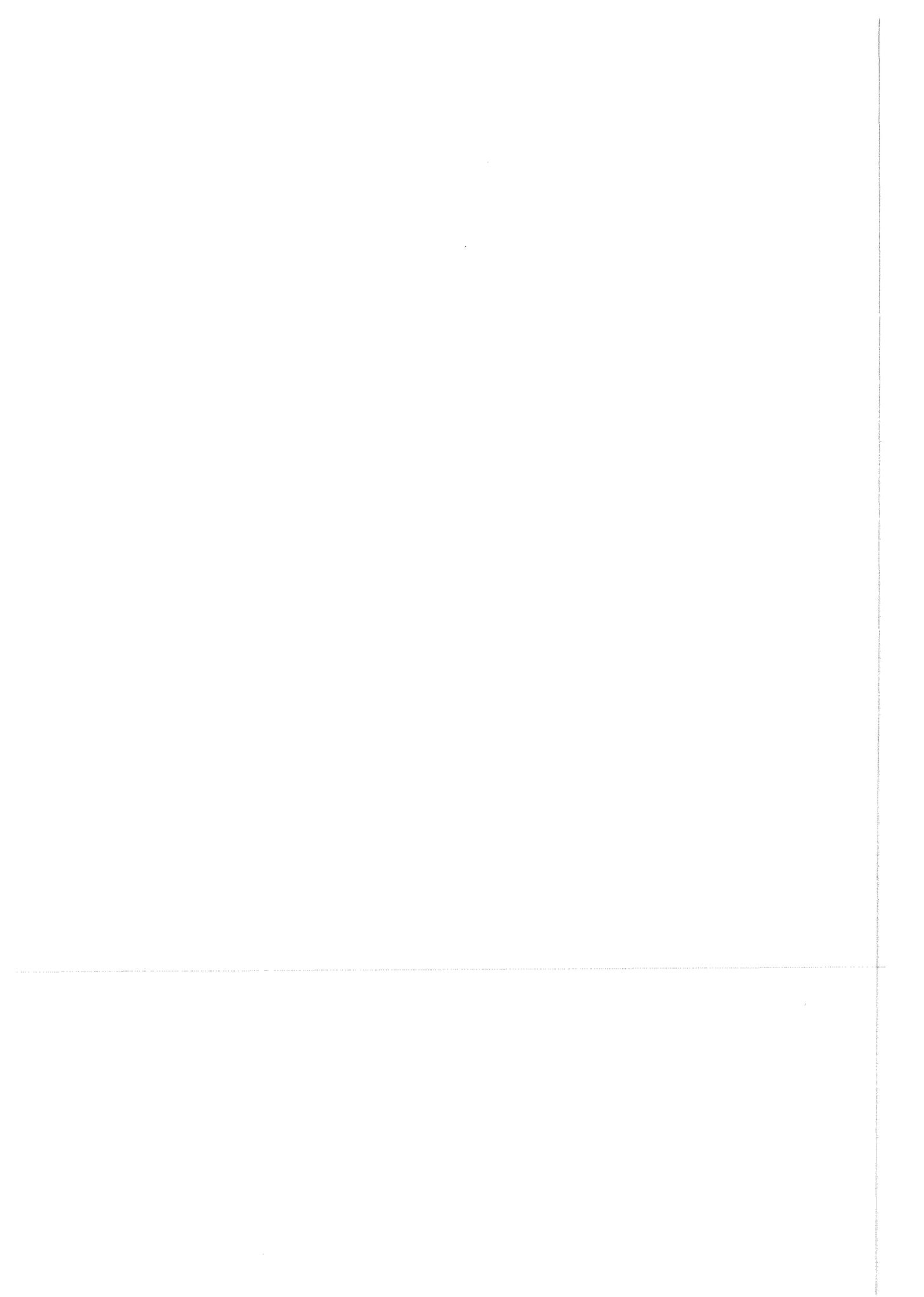
nach Matrix um mehrere Größenordnungen [9], weshalb sich SIMS nur bedingt zur quantitativen Elementanalyse eignet.

Der Vorteil von SIMS gegenüber SNMS liegt in der um ca. drei Größenordnungen höheren Empfindlichkeit [9]. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch die Emission mehratomiger Fragmentationen, ein Rückschluß auf die Bindungspartner eines Atoms möglich ist [25].

Ein Maximum an Molekülinformation erhält man, wenn die analysierten Sekundärionen aus Oberflächenbereichen stammen, die noch nicht von einem Projektil getroffen worden sind. Bei Einstellung dieser Analysebedingungen spricht man von statischer Betriebsweise (static SIMS). Entscheidend ist dabei die Dosis der Primärionenstromdichte. Man versucht bei statischem Betrieb die Dosis so gering zu halten, daß nach der Analyse höchstens 1 % der ca.  $5 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> einer Oberfläche vom Primärionenstrahl beeinflußt wurden [25]. Bei Analysenzeiten von 10<sup>3</sup> s und Primärionenenergien von einigen keV entspricht dies Primärionenstromdichten  $< 1$  nA/cm<sup>2</sup>. Das bedeutet aber, daß die Analyse nur die äußerste Oberfläche erfaßt und praktisch keine Tiefeninformation erhalten werden kann.

Soll das Volumen tiefenaufgelöst analysiert werden, muss man zum sogenannten dynamischen Betrieb (dynamic SIMS) übergehen. Um einen zeitlich akzeptablen Tiefenvorschub von ca. 1 nm/min zu erreichen, benötigt man unter sonst gleichen Bedingungen Primärionenstromdichten  $> 1$  µA/cm<sup>2</sup>. Der Gewinn an Tiefeninformation hat jedoch wegen des höheren Fragmentierungsgrads einen Verlust an Molekülinformation zur Folge.

Trotzdem kann man SIMS zur weitergehenden Charakterisierung von Verbindungen heranziehen. Allerdings sind komplexe Mischungen von Verbindungen wegen der Überlagerung der Atom- und Molekülsignale besonders in höheren Massenbereichen, sehr schwer oder überhaupt nicht mehr eindeutig interpretierbar.



### 3. Experimentelles

#### 3.1 Allgemeine Beschreibung der Apparatur

Für die SNMS und SIMS-Analysen wurde ein seit 1986 kommerziell verfügbares Gerät, der INA 3 (Ionen-Neutralteilchen-Analysator) der Firma Leybold-Heraeus (LH), der heutigen Leybold AG, Köln, Deutschland, verwendet.

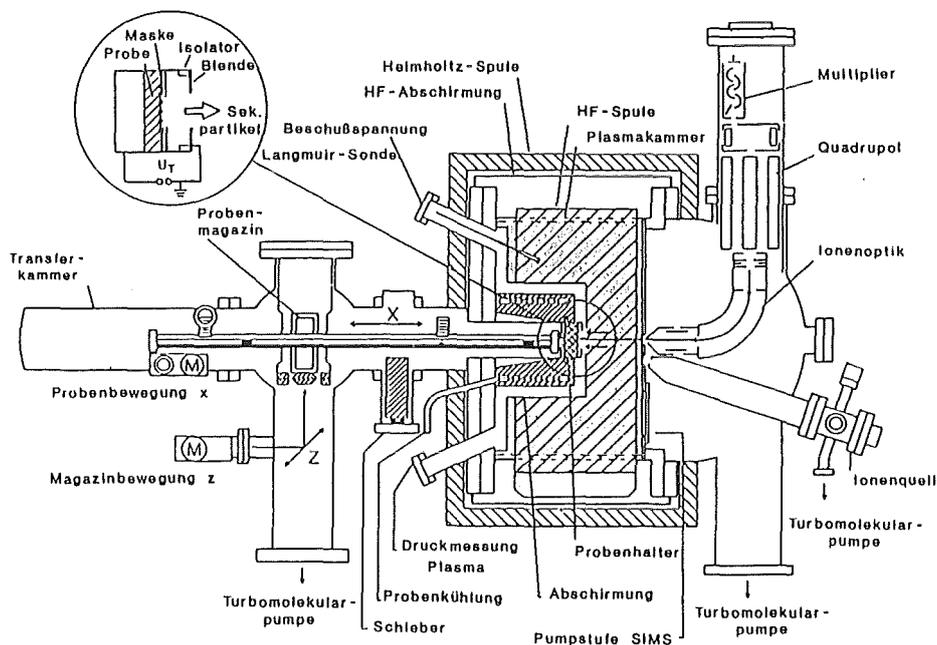


Abb. 4: Schematische Darstellung des UHV-Systems des INA 3

Die aus Edelstahl gefertigte Ultrahochvakuum (UHV) -Anlage umfaßt das automatische Probentransfersystem für fünf Proben, die Plasmakammer mit gekühlter Probenhalterung, die Analysenkammer mit Energiefilter (Ionenoptik), Massenfilter (Quadrupol) und Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher) sowie eine separate Ionenquelle. Die UHV-Anlage wird durch drei Turbomolekularpumpen gepumpt, deren Vorvakuum durch zwei Drehschieberpumpen aufrechterhalten wird.

Für den SNMS und SIMS-Betrieb wird das Vakuumsystem und der Probentransfer mit einer gemeinsamen Kontrolleinheit betrieben. Die Ionenoptik besteht aus einem simulierten Kugelkondensator sowie sieben elektrostatischen Blenden und dient hauptsächlich als Energiefilter, indem sie störende Ionen des Plasmagases bzw. andere thermische Teilchen diskriminiert. Die Einstelleinheit der Ionenoptik versorgt im SIMS-Betrieb auch die Probe mit der Beschleunigungsspannung. Ein Quadrupol (QHS 511, Balzers, Balzers, Liechtenstein) mit einer Massenauflösung von ca. 1 D (Dalton) und einer höchsten detektierbaren Masse von 512 D, dient als Massenseparator. Quadrupol-Massenfilter besitzen im Vergleich zu magnetischen Sektorfeld- oder Time-of-flight (TOF) -Geräten eine geringe Massenauflösung bzw. einen niedrigen m/e-Bereich. Der Vorteil der relativ robusten bzw. kompakten und preiswerten Geräte besteht jedoch darin, daß sie einen schnellen Massendurchlauf durchführen können. Ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) im Zählbetrieb wird als Detektor verwendet. Durch eine Totzeit im ns - Bereich ist die maximale Zählrate auf  $5 \cdot 10^7$  cps begrenzt. Bei einem Untergrund von ca. 10 cps liegt die Dynamik um  $5 \cdot 10^6$  cps. Die apparative Nachweisgrenze beträgt somit ca. 1 ppm. Die Daten werden mit einer Datenaquisitionseinheit gesammelt und über einen HPIB-Bus an den Prozeßrechner weitergegeben.

Für den SNMS-Betrieb wird das Plasma mit einem RF-Generator erzeugt und durch ein von zwei Helmholtz-Spulen gebildetes Magnetfeld stabil gehalten. Mit einer Kontrolleinheit wird die HF-Leistung, der Helmholtz-Spulen-Strom und der Plasmadruck eingestellt sowie die Targetspannung an die Probe angelegt. Zur Charakterisierung des Plasmazustandes wird eine Langmuir-Sonde benutzt. Mit ihr wird das Sondenpotential, als Maß für die Elektronentemperatur, sowie nach Anlegen einer Hilfsspannung der entsprechende Sondenstrom, als Maß für die Elektronendichte, gemessen.

Für den SIMS-Betrieb wird zur Erzeugung der Ionen eine separate Ionenquelle (IQE 12/38, Leybold) verwendet. Ein Steuergerät dient zur Einstellung der Primärionenenergie, der Primärionenstromdichte und zur Fokussierung des Ionenstrahls. Eine Raster- und Ablenkeinheit ermöglicht es den Ionenstrahl über die Probe zu rastern. Ein Dosierventil (UDV 135, Balzers) und die dazugehörige Regeleinheit (Thermovalve RVG 050 A, Balzers) gewährleisten die Versorgung der Ionenkanone mit einem konstanten Argon-Gasdruck.

Eine Gasanalyse ermöglicht ein zweites an der Analysenkammer angeflanshtes Massenspektrometer (Residual Gas Analyzer, RGA Quadrex 200, Inficon, East Syracuse, NY, USA), das die Detektion von Massen bis zu 200 D erlaubt.

Ein Thermostat (Kryo Thermat 650, Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland) versorgt die Turbomolekularpumpen mit Kühlwasser und ein Kompressor (Compressor Typ 6-X, Jun Air, Norresundby, Dänemark) die pneumatisch betriebenen Bauteile mit Druckluft.

Die Prozeßsteuerung der Anlage und die Erfassung bzw. Verarbeitung der Daten erfolgt mit einem Prozeßrechner (HP 1000 A, Modell 2436E, Hewlett-Packard, Cupertino, CA, USA). Für die Speicherung, Sicherung und Ausgabe der Daten stehen eine 150 MB-Festplatte (HP 7958B), ein 3 ½ "-Laufwerk (HP 9122S), ein Streamer (HP 7946) sowie ein Plotter (HP 7550 A) zur Verfügung.

Als Prozeßsteuerungs- bzw. Auswertungssoftware dient das Daten System 100 (DS 100 Rev. 89 A, Leybold).

Eine genauere Beschreibung der gesamten Anlage ist in der Literatur [26] zu finden.

### 3.1.1 SNMS-Betrieb

In der Analysenkammer wurde ohne Plasma ein Basisdruck von  $p < 10^{-8}$  mbar erreicht. Als Arbeitsgas wurde Argon (Ar 5.0, Messer-Griesheim, Düsseldorf, Deutschland) verwendet, dessen Reinheit von 99,999 % mit einer selbst eingebauten Gasreinigungsanlage (siehe Kapitel 3.1.4) noch verbessert werden konnte. Der genaue Arbeitsgasdruck des Plasmas kann nicht direkt durch ein Ionisationsmanometer bestimmt werden, da dieses durch das Plasma beeinträchtigt wird. Um die Meßröhre vor den Auswirkungen des Plasmas zu schützen, ist diese an einem um  $90^\circ$  abgewinkelten Rohr an der Plasmakammer angebracht. Da die Ionisationsmanometer außerdem auf Stickstoff und nicht auf Argon kalibriert sind, errechnet sich der in allen Fällen verwendete Arbeitsdruck aus der Anzeige des Ionisationsmanometers (Plasma) von  $3,8 \cdot 10^{-3}$  mbar, indem man diesen Wert durch den vom Hersteller angegebenen Korrekturfaktor [27] von 2,1 für die geometrische Anordnung und die spezifische Gasart teilt. Demzufolge betrug der Druck des Plasmagases in allen Fällen  $1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Die Plasmakammer ist mit einem Glaszylinder ausgekleidet der mit der Zeit durch Besputtern verunreinigt wird und etwa alle 3 - 4 Monate ausgewechselt und gereinigt werden muß. Je nach Zustand des Glaszylinders veränderte sich die Impedanz des zur Erzeugung des Plasmas verwendeten Schwingkreises, so daß für die Aufrechterhaltung von gleichen Plasmabedingungen unterschiedliche HF-Leistungen notwendig waren. Die über einen Schwingkreis induktiv eingekoppelte HF-Leistung betrug 170 - 240 W. Die Anregung des elektrodenlosen Hochfrequenz-Plasmas erfolgte mit einer Frequenz von 27,12 MHz. Der Strom der Helmholtzspulen zur Erzeugung des überlagerten Magnetfeldes betrug  $5,0 \pm 0,1$  A. Die Stärke des Magnetfeldes betrug ca. 2 mT. Die Elektronentemperatur  $T_e$  des Plasmas erreichte ca.  $10^5$  K, was einer mittleren kinetischen Energie der Elektronen (Maxwell-Boltzmann-Verteilung) von ca. 13 eV entspricht. Die Elektronendichte  $n_e$  betrug dabei etwa

$2 - 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [18]. Mit der Langmuir-Sonde wurde ein Sondenpotential  $U_S$  von  $9,0 \pm 1,0 \text{ V}$ , nach Anlegen einer Hilfsspannung von  $-80 \text{ V}$  ein Sondenstrom  $I_S$  von  $0,20 \pm 0,01 \text{ mA}$  gemessen. Der Plasmazustand wird durch diese beiden Größen eindeutig gekennzeichnet [28]. Es gelten folgende Proportionalitäten [29]:

$$U_S \sim T_e \quad (10)$$

$$I_S \sim n_e \cdot \sqrt{T_e} \quad (11)$$

Um identische Plasmazustände zu erhalten wurden die Plasmabedingungen immer so eingestellt, daß sich diese Sondenwerte ergaben.

Die Primärionenenergie wird durch das Plasmapotential  $U_{p1}$  von ca.  $40 \text{ V}$  [18] gegen Erdpotential und der an die Probe angelegten negativen Beschleunigungsspannung für die Primärionen (Targetspannung)  $U_T$  von  $-360 \text{ V}$  bestimmt. Die Primärionenenergie d. h. die kinetische Energie der Argon-Ionen betrug somit  $400 \text{ eV}$ .

Die Targetspannung, bei der man bei gegebener Probenanordnung ein ideales Kraterprofil d. h. einen ebenen Kraterboden mit dazu senkrechten Kraterwänden erhält, wird auch als Planspannung bezeichnet. Die Planspannung von  $-360 \text{ V}$  für die bei allen Messungen verwendete Probengeometrie wurde in ausführlichen Messungen ermittelt [21]. Der Abstand der Probe zur geerdeten Tantal-Blende ( $7 \text{ mm}$  Öffnungsdurchmesser) betrug dabei  $3,6 \text{ mm}$  (siehe Abbildung 4). Die Planspannung ist Voraussetzung für eine homogene Primärionenstromdichte über die gesamte Probenfläche und damit für eine hohe Tiefenauflösung. Die über den Massenabtrag an Kupferproben experimentell bestimmte Primärionenstromdichte  $i_p$  betrug  $0,6 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$  [21]. Eine direkte Bestimmung des Primärionenstroms durch die Messung des Probenstroms ist ungeeignet, da der Sekundärelektronenstrom in die Messung mit eingeht.

Für die Kühlung der Probe wurde flüssiger Stickstoff verwendet. Mit Kühlung wurden mit einem Thermowiderstand der sich am Übergang des Kühlkreises zum Probenhalter befindet, Temperaturen von ca.  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen. Da nach dem Ausschleusen Wasserdampf auf der Probenoberfläche kondensierte, muß die tatsächliche Temperatur der Probe zwischen  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelegen haben. Ohne Kühlung wurden je nach HF-Leistung bis zu  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen.

### 3.1.2 SIMS-Betrieb

Als Arbeitsgas für den Betrieb der Ionenkanone wurde Argon mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Ein Nadelventil dessen Regelung bei Temperaturschwankungen (z. B. Sonneneinstrahlung) zu driften begann, wurde durch ein Dosierventil mit dazugehöriger Regeleinheit ersetzt, um einen konstanten Arbeitsgasdruck zu gewährleisten. Der am Ionisationsmanometer der Ionenquelle abgelesene Arbeitsgasdruck betrug  $6,0 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Die separate Ionenquelle erzeugt die Primärionen durch Kollision von Argonatomen mit Elektronen, welche durch ein beheiztes Filament (Kathode) emittiert werden. Je nach Einstellung des Emissionsstromes der Kathode in sieben Stufen ( $0,01 - 10,0\text{ mA}$ ) betrug der Probenstrom  $0,008 - 0,4 \pm 0,1\text{ }\mu\text{A}$ . Die Primärionenenergie kann von  $0,5 - 5\text{ keV}$  variiert werden und betrug bei allen Messungen  $5\text{ keV}$ . Mit zwei elektrostatischen Linsen kann die Primärionenstrahlbreite verändert werden. Sind die an Fokus 1 und Fokus 2 angelegten Spannungen gleich groß, so erhält man einen sogenannten Feinstrahl mit einem Durchmesser von ca.  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Beträgt die an Fokus 2 eingestellte Spannung  $0\text{ V}$ , so erhält man einen sogenannten Breitstrahl, der bei allen Messungen verwendet wurde. Wegen der Anordnung der Ionenkanone in einem Winkel von  $60\text{ }^{\circ}$  zur Probe, hinterläßt dieser auf der Probe einen elliptischen Sputterfleck mit einer Fläche von ca.  $0,1\text{ cm}^2$ .

In einigen Fällen wurde der Ionenstrahl über die Probe gerastert. Der rautenförmige Sputterbereich hatte dann eine Fläche von ca.  $0,25 \text{ cm}^2$ . Die Primärionenstromdichte betrug je nach Strahldurchmesser  $0 - \text{ca. } 40 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ .

Um die Kondensation von Verunreinigungen wie z. B. Wasser zu vermeiden wurden die SIMS-Messungen ohne Probenkühlung durchgeführt. Da man bei der statischen Betriebsweise praktisch nur die oberste Atomlage einer Probe analysiert, führt schon eine Belegung mit einer Monolage an Verunreinigungen zu falschen Ergebnissen. Andererseits verursachen die geringen Primärionenströme keine nennenswerte Temperaturerhöhung der Probe.

### 3.1.3 Betriebsparameter

Für die Aufnahme von Spektren und Tiefenprofilen mit SNMS sollten Verunreinigungen im Plasma oder Kontaminationen der Probe und des Probenhalters möglichst minimiert oder vermieden werden. Um Verunreinigungen im Plasma des INA 3 zu messen wurde ein sehr reiner Si-Wafer als Probe verwendet, dessen Verunreinigungen  $< 5 \text{ ppm}$  waren [30]. Alle Signale außer Silizium (Probe) und Argon (Beschußgas) müssen daher durch Kontaminationen der Probe bzw. des Probenhalters oder vom Plasma selbst hervorgerufen werden. In Tabelle 1 sind die gemessenen Signalintensitäten nach zweistündiger Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff aufgeführt.

Da das Plasma ein Potential von ca.  $40 \text{ V}$  gegenüber der geerdeten Plasmakammer einnimmt, wird der Glaszylinder und die Plasmakammerwand von den Ionen des Plasmas dauernd gesputtert, was zum ständigen Materialeintrag ins Plasma führt. Besonders bei Kühlung der Probe werden daher bei längerem Aufenthalt im Plasma die Materialien des Glaszylinders und der Plasmakammerwand auf der Probe deponiert. Bei der anschließenden Messung werden diese

Verunreinigungen zusammen mit der Probe abgetragen und verursachen so die probenfremden Signale.

---

B	55 cps	
C	22 cps	
CH	15 cps	
N	175 cps	Si <sup>2+</sup>
O	180 cps	
Si	112000 cps	Probe: Si-Wafer
Ar	35000 cps	Beschußgas: Argon
Cr	120 cps	
Fe	4600 cps	
Ni	330 cps	

---

Tab. 1: Verunreinigungen im Plasma des INA 3

Hauptursachen für Verunreinigungen im Plasma des INA 3 sind:

- Glaszylinder (Si, O, B, ...)
- Plasmakammer (Edelstahl) (Fe, Cr, Ni, C, ...)

Um die Abhängigkeit der Plasmadeposition von der bis zur Messung verstrichenen Kühldauer bei - 40 °C (fl. Stickstoffkühlung) zu untersuchen wurden Proben nach 5 min, 15 min, 30 min und 2 h gemessen. In Abb. 5 sind am Beispiel des Eisens die Tiefenprofile für die vier verschiedenen Kühlzeiten bis zur Messung aufgetragen.

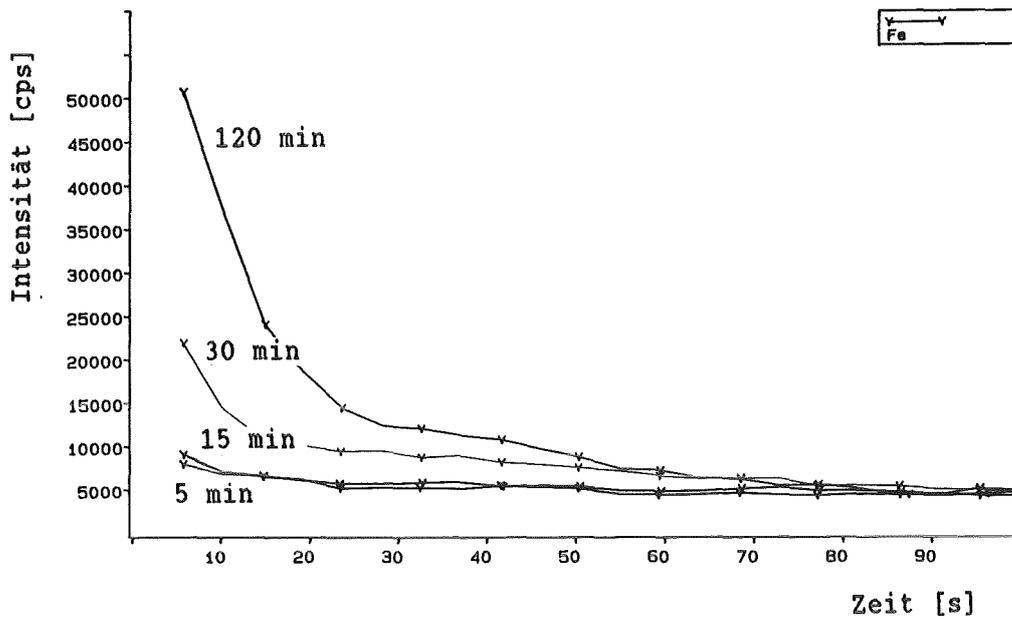


Abb. 5: Zeitprofile von Fe nach verschiedenen Abkühlzeiten bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Man sieht, daß bei einer Abkühldauer von 2 h die Deposition aus dem Plasma am höchsten ist. Die Intensität für Fe nimmt mit anfangs über 50.000 cps beachtliche Werte an. Die Abkühldauer der Probe sollte also möglichst kurz sein. Ein Unterschied im Intensitätsverlauf für die Abkühlzeiten von 5 bzw. 15 Minuten ist fast nicht zu erkennen. Um einen ausreichenden Wärmeübergang zu gewährleisten, wurde für alle Proben eine Abkühlzeit von 15 Minuten gewählt, bevor sie gemessen wurden.

Um Störungen, die durch Deposition der Elemente der Edelstahl-Plasmakammerwand (Fe, Cr, Ni) verursacht werden zu vermeiden, kann die Plasmakammer mit einem Tantal-Blech ausgekleidet werden. Zu Bedenken ist aber dabei, daß Tantal relativ große Haftkoeffizienten für Sauerstoff und Kohlenstoff aufweist. Besonders bei der Analyse von organischen Verbindungen wird sich viel  $\text{TaO}_2$  bzw.  $\text{TaC}$  bilden. Dies verursacht bei späteren Messungen wiederum einen erhöhten Untergrund an Sauerstoff und Kohlenstoff. Wie groß

dieser Memoryeffekt sein wird, müssen Beobachtungen über einen längeren Zeitraum ergeben.

### 3.1.4 Gasnachreinigung

Für den SNMS-Betrieb wurde eine Gasnachreinigung eingebaut. Damit konnte die Reinheit des Argons (Messer-Griesheim) von 99,999 % (5.0) noch verbessert werden. Dies war erforderlich weil speziell bei der Analyse organischer Verbindungen alle Verunreinigungen, die die Elemente C, O, H, N, S enthalten, stören.

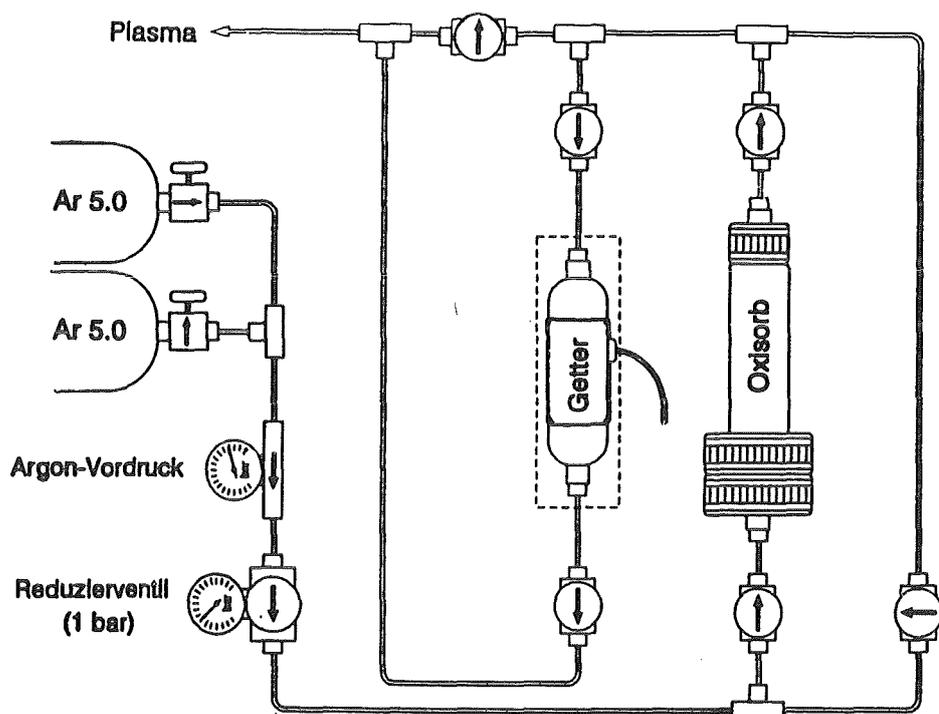


Abb. 6: Gasnachreinigungsanlage

Die Gasnachreinigung ist so konzipiert, daß jederzeit eine Komponente, z. B. zum Auswechseln der Oxisorb-Patrone bzw.

des Getters, oder auch die gesamte Anlage abgeschaltet werden kann, ohne den laufenden Betrieb zu unterbrechen.

Die verwendeten 1 l Argon Druckgasflaschen (Messer-Griesheim) liefern bei geöffnetem Regulierventil (Messer-Griesheim) einen Vordruck von 12 atm, der an einem Manometer (DruVa, Eppelheim, Deutschland) abgelesen werden kann. Der anstehende Vordruck wird mit einem Druckminderer (AGA, Düsseldorf, Deutschland) auf 1 atm gemindert. Eine Glaspatrone mit Oxisorb (Messer-Griesheim) reinigt das Argon zunächst vor, indem hauptsächlich Sauerstoff und Wasser entzogen wird. Danach befreit ein Getter (Modell 150 R, SAES, Mailand, Italien), der mit einer Heizmanschette (Dickersbach, Köln, Deutschland) beheizt und einem Temperaturregler (LAN T Typ TROt-96/k,di, Jumo, Fulda, Deutschland) ständig auf 400 °C gehalten wird, das Argon weiter von Verunreinigungen. Das Gettermaterial besteht aus einer Zr-V-Fe-Legierung und ist in der Lage alle Edelgase von H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sowie von NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> und leichten Kohlenwasserstoffen zu reinigen. Der Hersteller garantiert bei einer Gesamtverunreinigung des Gases von 10 ppm die Befreiung jeder einzelnen Verunreinigung bis auf weniger als 10 ppb. Als Absperrventile wurden Faltenbalg-Ventile (Nupro, Willoughby, OH, USA) verwendet. Die Edelstahl-Rohrleitungen hatten einen Durchmesser von 6 mm und wurden durch Klemmring-Verschraubungen (Swagelok, Solon, OH, USA) miteinander verbunden.

---

N <sub>2</sub>	< 5 vpm
H <sub>2</sub> O	< 3 vpm
O <sub>2</sub>	< 2 vpm
CO <sub>2</sub>	< 0,1 vpm
KW	< 0,1 vpm

---

Tab. 2: Hauptverunreinigungen des verwendeten Argons

In Abbildung 7 sind zwei mit dem Gasanalysator aufgenommene Spektren ohne und mit Gasnachreinigung dargestellt.

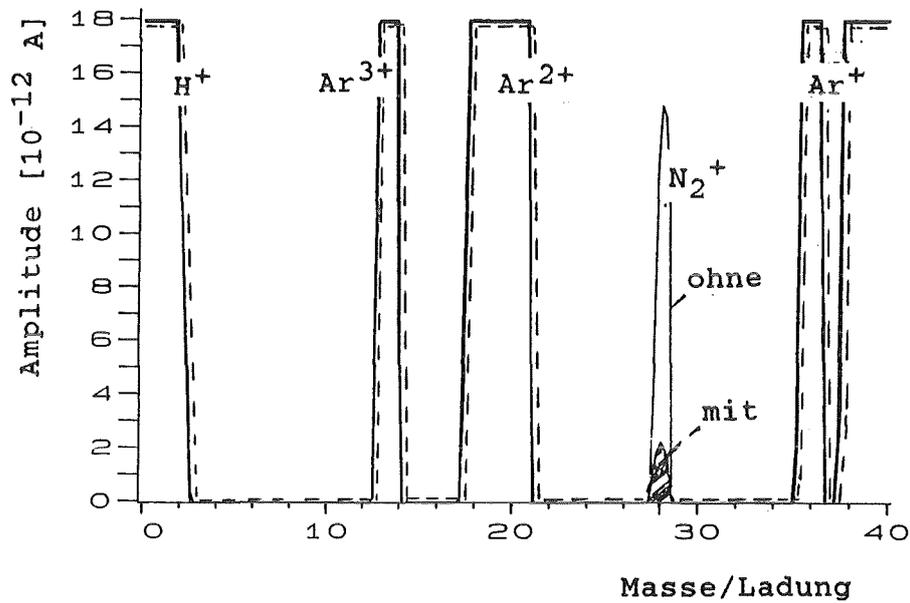


Abb. 7: Gas-Massenspektren ohne und mit Gasnachreinigung

Man sieht, daß die Reinheit des Argons klar verbessert werden konnte. Am deutlichsten wird dies beim Signal der Masse 28 D, bei dem es sich vermutlich um das Molekülsignal von N<sub>2</sub> handelt. Hier konnte die Reinheit um das 7-fache gesteigert werden.

## 3.2 Proben

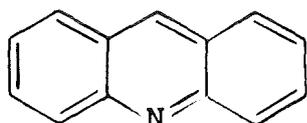
### 3.2.1 Präparation

Mit Ausnahme von Di-Octyl-Phthalat (DOP), das eine zähe Flüssigkeit ist, waren alle Proben Festkörper. Die pulverförmigen Festkörper wurden in Indium-Folie (Demetron, Hanau, Deutschland) gepresst. Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit werden durch den Ionenbeschuß aufgeladen. Der Bedeckungsgrad wurde deshalb < 50 % gehalten [21]. Die In-Folie besaß eine Reinheit von 99,99 % und eine Dicke von 0,2 mm. Alle Spektren der verwendeten Modellsubstanzen wurden mit einem Tantal-Gitter (Eyring, Karlsruhe, Deutschland) zur Aufladungskompensation der elektrisch nicht leitenden Proben aufgenommen. Das Ta-Gitter besaß eine Reinheit von 99,92 %. Die Maschenweite betrug 0,16 mm, die Drahtstärke 0,10 mm und die Transmission ca. 37 %.

### 3.2.2 Modellsubstanzen

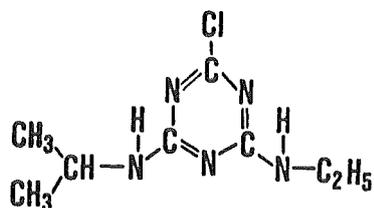
In Tabelle 3 sind die verwendeten Modellsubstanzen in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Als Kriterium für die Auswahl der Verbindungen diente zum einen ein möglichst geringer Dampfdruck, damit die Verbindungen im Vakuum nicht merklich abgepumpt werden. Zum anderen sollte die chemische Struktur der umweltrelevanten Verbindungen verschiedenartig sein, was sich auch in der H/C-Stöchiometrie widerspiegeln sollte.

Acridin, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N, Merck, Darmstadt, Deutschland



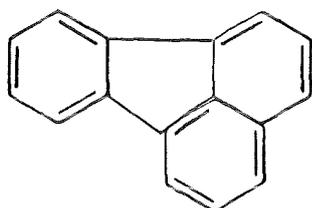
Anthracen,  $C_{14}H_{10}$ , Aldrich, Steinheim, Deutschland

Atrazin,  $C_8H_{14}N_5Cl$ , Riedel-de Haen, Seelze, Deutschland



Di-octyl-phthalat (DOP),  $C_{24}H_{38}O_4$ , (Aldrich)

Fluoranthen,  $C_{16}H_{10}$ , (Aldrich)



Harnstoff,  $CH_4N_2O$ , (Merck)

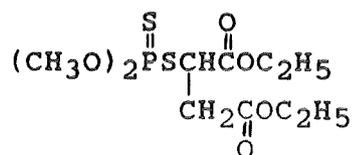
KCN, (Merck)

Na-Laurylsulfonsäure (LAS),  $C_{18}H_{29}SO_3Na$ , (Aldrich)

Lindan,  $C_6H_6Cl_6$ , (Riedel-de Haen)

Naphthalin,  $C_{10}H_8$ , (Fluka, Buchs, Schweiz)

Malathion,  $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ , (Riedel-de Haen)



$Na_2CO_3$ , (Merck)

$NaHCO_3$ , (Merck)

Na-Stearat,  $C_{18}H_{35}O_2Na$ , (Fluka)

Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , (Fluka)

Tetracosan,  $C_{24}H_{50}$ , (Fluka)

Tetraphenylarsoniumchlorid (TPAC),  $C_{24}H_{20}AsCl \cdot H_2O$ , (Aldrich)

Tab. 3: Modellsubstanzen

Die Reinheit der Verbindungen war in allen Fällen größer als 98 %.

### 3.2.3 Schichtsysteme

Es wurden insgesamt fünf verschiedene Schichtsysteme gemessen. Dabei handelte es sich um ein anorganisches und vier organische Schichtsysteme.

Alle Schichtsysteme waren auf ca. 1 mm dicken Si-Wafern aufgebracht. Die Verwendung von Wafern als Substrat hat im wesentlichen zwei Vorteile. Zum einen waren die verwendeten Si-Wafer sehr eben, was eine gute Tiefenauflösung ermöglicht. Zum anderen ist Silicium elektrisch leitend, was keine Aufladungsprobleme erwarten lässt.

Die genaue Beschreibung der einzelnen Schichtsysteme erfolgt im nächsten Abschnitt.

#### Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:

Ein Si-Wafer (Wacker, Burghausen, Deutschland) war mit einer Schicht aus 30 nm Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und 70 nm Siliciumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bedeckt. Die Dicke der Schicht verursacht eine tiefblaue Färbung.

#### Si/SiO<sub>2</sub>/Photolack, dick:

Auf einen Si(100)-Wafer mit einer 1992 nm dicken SiO<sub>2</sub> Schicht wurde zunächst ca. eine Monolage 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) als Haftvermittler aufgetragen. Dann wurde mit einer Aufschleuderapparatur (spin-coater) ein Ethoxyethylacetat-Lack (HPR 204, Olin Hunt, Sint Niklaas, Belgien) aufgebracht und anschließend ca. 90 sec auf 120 °C erwärmt. Die ellipsometrisch bestimmte Dicke der Lackschicht betrug ca. 1,6 µm. Diese und die nachfolgend beschriebene Probe wurden im Institut für Mikroelektronik Stuttgart (IMS) hergestellt.

## Si/Photolack (Mikrostruktur):

Auf einen Si(100)-Wafer wurden ca. 1,6  $\mu\text{m}$  HPR 204 aufgeschleudert. Dann wurden zwei Masken über den Wafer gelegt und der Lack belichtet. Mit einem Ätzverfahren wurden die belichteten Bereiche an Organik herausgeätzt. Eine rautenförmige Gitterstruktur aus ca. 1,6  $\mu\text{m}$  Lack blieb auf dem Wafer zurück. Die Struktur des Wafers ist in Kapitel 4.1.2.2.2 abgebildet.

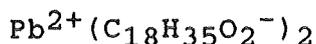
## Si/Photolack, dünn:

Als Substrat wurde, weil kurzfristig nicht anders verfügbar, ein ursprünglich titanbeschichteter Si-Wafer verwendet, dessen Titanschicht durch Ätzen wieder entfernt wurde. Danach erfolgte die eigentliche Präparation, nämlich das Aufschleudern einer Resistmischung. Ein Lack (AZ 1350 ST, Novolack, Hoechst, Frankfurt, Deutschland) und Verdünner (AZ 1500, Ethoxyethylacetat, Hoechst) wurden im Verhältnis 1:2 gemischt und bei 1000 U/min. 60 sec aufgeschleudert. Zuletzt wurde der Lack 30 Minuten bei 170 °C ausgehärtet. Die Schichtdicke sollte aufgrund von Kalibrierkurven für das Aufschleuderverfahren zwischen 100 - 200 nm liegen [31]. Die Probe wurde im Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Kernforschungszentrums Karlsruhe hergestellt.

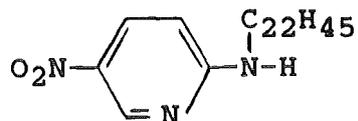
## Si/Langmuir-Blodgett-Mehrschichtsystem:

Aus einem Si-Wafer wurden zunächst Rechtecke mit einer Größe von ca. 4 x 1 cm hergestellt. Dann wurden mit einer Langmuir-Blodgett-Filmwaage 5 Schichten aus jeweils mehreren Monolagen  $\text{Pb}^{2+}$ -Stearat abwechselnd mit 2-Docosylamino-5-Nitropyridin (DCANP) aufgezogen, so daß ein Mehrschichtsystem (Multilayer) erhalten wurde.

## Blei-stearat:



2-Docosylamino-5-Nitropyridin (DCANP):



Der Aufbau des Langmuir-Blodgett-Mehrschichtsystems ist im folgenden dargestellt:

28	Monolagen	Pb <sup>2+</sup> -Stearat	à 25 Å = 700 Å	} 3254 Å = 325 nm
28	"	DCANP	à 22 Å = 616 Å	
24	"	Pb <sup>2+</sup> -Stearat	à 25 Å = 600 Å	
30	"	DCANP	à 22 Å = 663 Å	
27	"	Pb <sup>2+</sup> -Stearat	à 25 Å = 675 Å	

---

Si-Wafer (Substrat)

Die Gesamtschichtdicke des Langmuir-Blodgett-Multilayers betrug somit 325 nm [32]. Die Herstellung der Langmuir-Blodgett-Filme erfolgte am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz.

### 3.2.4 Aerosolpartikel

Die Aerosolpartikel wurden am 14.08.91 von 15<sup>00</sup> - 21<sup>00</sup> Uhr bzw. am 15.08.91 von 5<sup>00</sup> - 15<sup>00</sup> Uhr mit einem 5-stufigen Berner-Impaktor [33] gesammelt. Die Sammelkampagne erfolgte in Absprache mit der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) und der Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH (UMEG) auf dem Dach der Meßstation Vogesenbrücke (Karlsruhe West). Pro Stufe wurden 8 Träger aus Indium-Folie (Ø 10 mm) mit Aerosolpartikeln bedeckt. Der Volumenstrom des Kaskaden-Impaktors betrug 150 l/min.

In Abb. 8 ist die durch Wägung bestimmte Menge der abgeschiedenen Aerosolpartikel für die einzelnen Impaktorstufen d. h. Größenklassen aufgetragen.

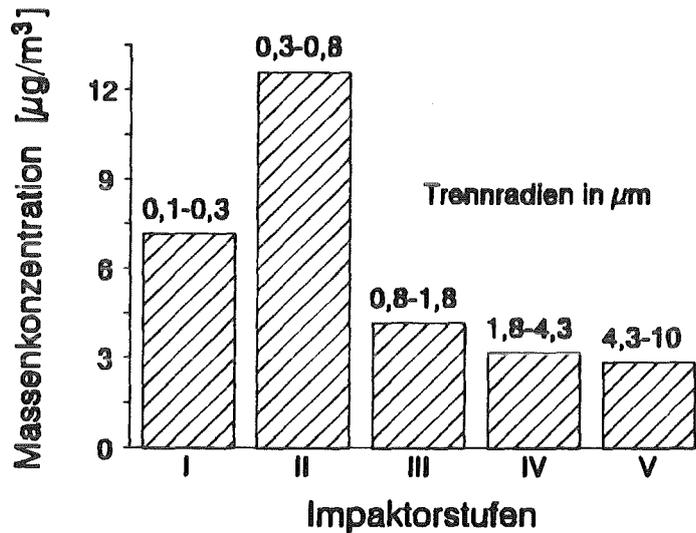


Abb. 8: Gemessene Gesamtstaubkonzentration in der Umgebungsluft der Meßstation Karlsruhe West

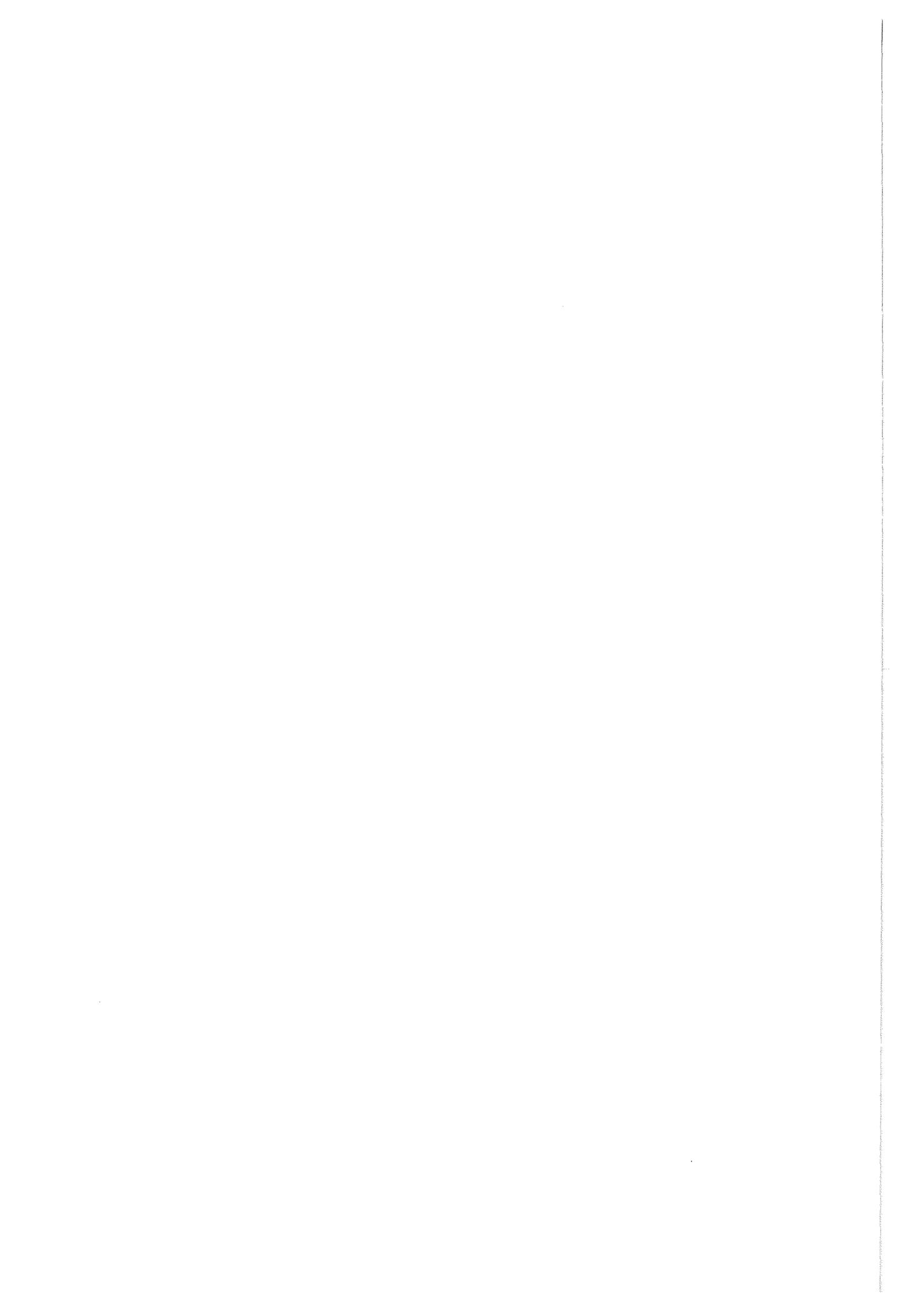
Die insgesamt 16 h Sammelzeit lagen in einer sehr heißen Schönwetterperiode, während der es nicht geregnet hat. Für die Messungen wurden die beiden am meisten belegten Stufen (Stufe 1 und Stufe 2) verwendet.

### 3.3 Datenbehandlung

Spektren und Zeitprofile wurden mit dem Programmpaket DS 100 (Leybold) aufgezeichnet und ausgewertet.

Die Signalintensitäten der Massenspektren wurden mit der Auswerteroutine CALCO [34] des DS 100 bestimmt. Die Peakerkennung erfolgt über die Anpassung einer Parabel an die logarithmierte Intensitätskurve eines Signals. Die Signale haben nahezu die Form einer Gauss-Verteilung und werden durch die Logarithmierung parabelähnlich. Das Maximum des Peaks wird durch die Lage des Scheitelpunktes der Parabel über einer bestimmten Masse definiert. Danach wird die Intensität eines Elements unter Verwendung der natürlichen Isotopenverteilung aus der Summe der Zählraten aller Isotopenkombinationen berechnet. Das Isotopenmuster wird dabei so in eine Peakgruppe eingepaßt, daß die Einzelintensitäten nicht größer als die gemessenen Intensitäten und die Gesamtintensität maximal wird. Der Untergrund wurde ermittelt, indem eine Gerade parallel zur Masse/Ladung-Achse bis zu einem Niveau unter dem sich 10 % der Meßwerte befinden, gelegt wurde. In einigen Fällen wurde der Untergrund von den Signalintensitäten abgezogen. Die Signalintensitäten wurden unter Vorgabe relativer Detektionsfaktoren (Reziprokwerte) in Atom- oder Gewichtsprozent umgerechnet.

Zeitprofile wurden durch die Eingabe des Tiefenvorschubs in entsprechende Tiefenprofile umgerechnet. Für die Glättung (smooth) von Zeitprofilen wurde ein Algorithmus, der auf der Methode von Savitzky und Golay [35] basiert und von Proctor und Sherwood [36] erweitert wurde, verwendet. Danach sind die geglätteten Werte das Ergebnis der Summe aus den Abstandsquadraten eines Polynoms zweiter Ordnung für jeden Datenpunkt. Die Anzahl der für die Anpassungsprozedur benutzten Datenpunkte wird über das Glättungsintervall definiert. Zusätzlich wurden größere z. B. durch die Elektronik verursachte Ausreißer eliminiert (spike removal).



## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 SNMS

#### 4.1.1 Spektren organischer Verbindungen

Da bisher noch keine organischen Verbindungen mit SNMS untersucht wurden, mußten zunächst anhand strukturell verschiedenartiger organischer Verbindungen grundlegende Eigenschaften des Massenspektrums von Sekundärneutralteilchen studiert werden. Untersucht wurden aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, ein chlorierter Kohlenwasserstoff, sauerstoff-, stickstoff-, schwefel- und phosphorhaltige org. Verbindungen, Heterocyclen sowie Salze organischer Verbindungen. Daneben wurden zum Vergleich anorganische Verbindungen gemessen. Die ausgewählten Substanzen haben alle einen so niedrigen Dampfdruck, daß sie während der Messung nicht merklich abgepumpt wurden. Bei einigen handelt es sich um umweltrelevante Verbindungen [37], die mögliche Bestandteile von Aerosolpartikeln [38], [39], [40] sind.

Zur Einstellung stationärer Verhältnisse, d. h. Einstellung des Sputtergleichgewichts und Entfernung eventuell vorhandener Kontaminationen der Oberfläche, wurden alle Spektren nach einer Vorsputterzeit von 250 s aufgenommen. Die Meßzeit im Anschluß an das Vorsputtern betrug 1000 s.

Der Massenbereich wurde bei den ersten Messungen bis zu 500 D (Dalton) gewählt, um eventuell vorhandene Molekülpeaks zu erfassen. Es wurden jedoch in keinem Fall Molekülpeaks gefunden. Aus diesem Grund wurde im folgenden nur bis zu einer Masse von 250 D gemessen. Dadurch werden alle Elemente auch vom Träger- (Indium), Blenden- und Maskenmaterial (Tantal) noch erfaßt.

In Abbildung 9 ist als Beispiel für einen Kohlenwasserstoff das SNMS-Spektrum von Anthracen dargestellt. Abbildung 10 zeigt als Beispiel für das Salz einer organischen Verbindung das SNMS-Spektrum von Na-Stearat.

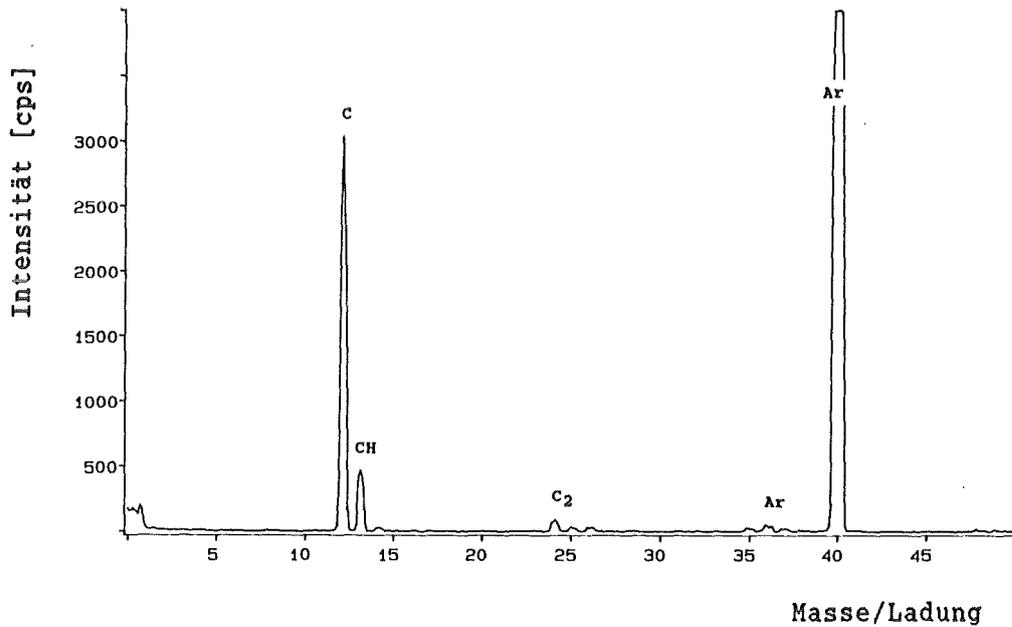


Abb. 9: SNMS-Spektrum von Anthracen

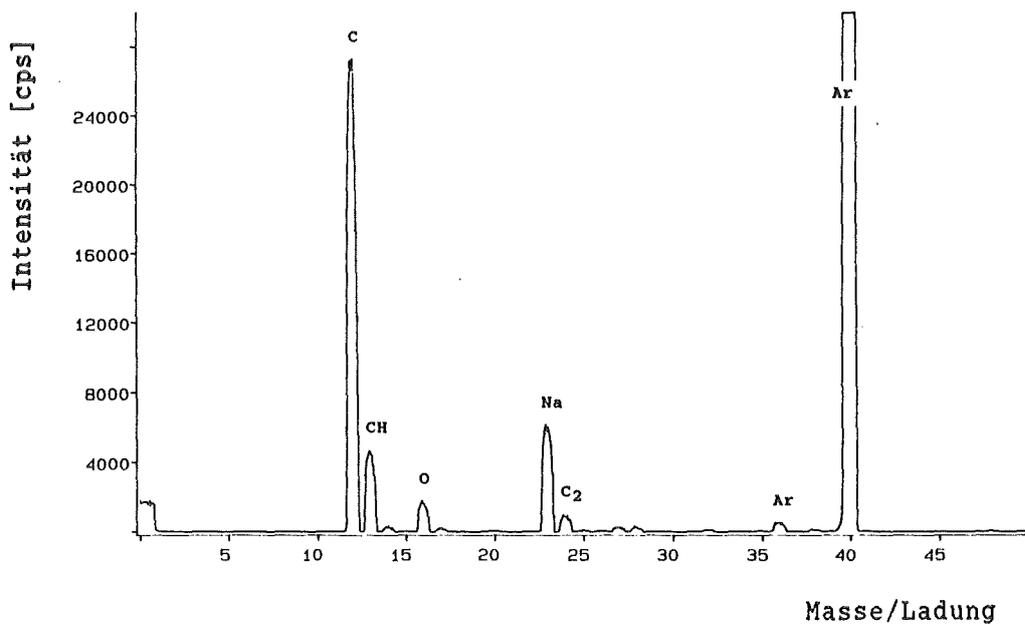


Abb. 10: SNMS-Spektrum von Na-Stearat

Die Spektren der org. Verbindungen in Abbildung 9 und 10 sind nur bis zu 50 D abgebildet, da keine Probensignale über 50 D gefunden wurden. Zusätzlich zu den Signalen der Probe erhielt man immer Signale vom Beschußgas Argon (40 D, 38 D und 36 D), von den Materialien der Plasmakammerwand wie z. B. Fe, Cr, Ni (Edelstahl) bzw. Si, O (Glas) und je nach Reinheit, von diversen Verunreinigungen wie z. B. Na und Cl. Die Verunreinigungen waren im allgemeinen nicht größer als 5 % der Gesamtintensität. Signale über 50 D stammten von der Indium-Trägerfolie, der Tantal-Maske bzw. der Tantal-Blende. Da Tantal eine relativ große Tendenz zur Aufnahme der Elemente O, C und N hat [41], wurden auch Mischsignale wie z. B. TaC aus den Elementen der Probe und dem Masken- bzw. Blendenmaterial gefunden. Die Signalintensität von TaC relativ zu Ta lag im Mittel bei 2 %. Mischsignale der Indium-Trägerfolie mit Elementen der Probe wie z. B. InC, wurden nicht gefunden.

Wie die Beispiele zeigen, werden die Spektren org. Verbindungen von atomaren Signalen, d. h. Signalen der Elemente dominiert. Bei der Analyse von reinen Kohlenwasserstoffen ist die Intensität des Kohlenstoffs immer am höchsten. Mit Ausnahme von Wasserstoff wurde von allen Elementen atomare Signale erhalten. Der Wasserstoff bzw. die Wasserstoffbestimmung stellt ein eigenes Problem dar und wird in Kapitel 4.1.1.2 gesondert behandelt. Neben den atomaren Signalen erhält man bei organischen Verbindungen zusätzlich Signale von  $C_nH_m$ -Clustern. Die Intensität der Cluster ist im Vergleich zum Mittel aus anorganischen Verbindungen (Alkalihalogeniden) um ein bis zwei Größenordnungen höher [42] und nimmt mit steigender Anzahl an Atomen sehr stark ab. Das nach dem Kohlenstoff zweitintensivste Signal ist das CH-Signal, das 10 - 20 % des C-Signals ausmacht. Danach folgt das  $C_2$ -Signal mit 3 - 4 % der Kohlenstoffintensität. Die dreiatomigen Cluster  $C_2H$ ,  $CH_2$  und  $C_3$  repräsentieren weniger als 1 % der Kohlenstoffintensität. Vernachlässigbar sind Signale von Clustern die aus insgesamt vier Atomen,  $C_3H$ ,

$C_2H_2$ ,  $CH_3$  und  $C_4$ , bestehen. Bei vergleichbaren Messungen an NiW und NiMo-Legierungen [43] wurden für vieratomige Cluster ebenfalls vernachlässigbare Intensitäten gefunden.

In Abbildung 11 sind die Größenordnungen der Intensitäten der  $C_nH_m$ -Signale für die benutzten Meßbedingungen aufgetragen.

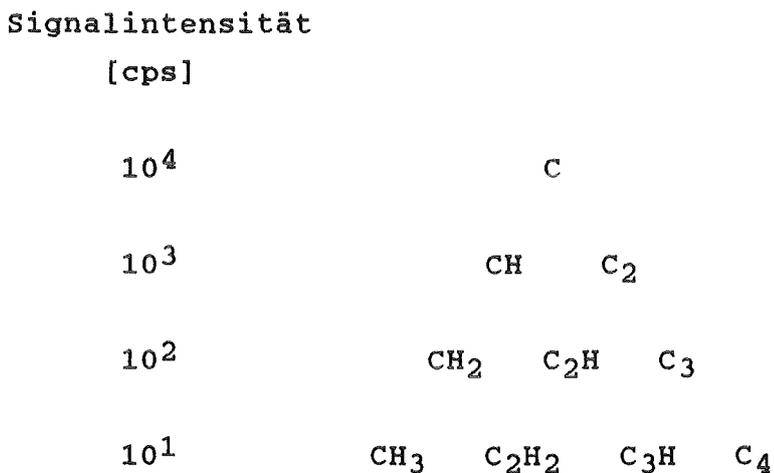


Abb. 11: Größenordnung der  $C_nH_m$ -SNMS-Signale organischer Verbindungen

Ein Vorteil bei der Interpretation der  $C_nH_m$ -Cluster wird durch Abbildung 12 deutlich. Die Identifizierung der Signale niederer Masse insbesondere der  $C_nH_m$ -Cluster ist vergleichsweise einfach, da Überlagerungen kaum möglich oder falls es die Intensitäten erlauben, durch Analyse der Isotopenmuster entflechtbar sind. Die Signale von C bzw. CH mit den Massen 12 D bzw. 13 D werden nicht durch Isotope anderer Elemente gestört. Folgende Störungen der Massen 12 bzw. 13 durch Molekülfragmente sind theoretisch möglich:  $Li_2$ , BH und  $BH_2$ . Da es sich um zwei- bzw. dreiatomige Fragmente handelt, ist deren Intensität sehr gering und somit von untergeordneter Bedeutung.

Masse	Fragment	Störung
12	C	BH
13	CH	Li <sub>2</sub> , BH <sub>2</sub>
14	CH <sub>2</sub>	N
15	CH <sub>3</sub>	NH
24	C <sub>2</sub>	Mg
25	C <sub>2</sub> H	Mg
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Mg, CN
36	C <sub>3</sub>	Ar, HCl
37	C <sub>3</sub> H	Cl, NaN
48	C <sub>4</sub>	Ti, Mg <sub>2</sub> , SO, etc.

Abb. 12: Mögliche Störung der C<sub>n</sub>H<sub>m</sub><sup>-</sup> Signale durch andere Fragmente

Dies ist in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Zum einen dient C bei der Bestimmung der relativen Elementdetektionsfaktoren und des Wasserstoffs als Bezugselement, zum anderen wird das CH-Signal zur Bestimmung des Wasserstoffs durch das CH/C-Intensitätsverhältnis verwendet. Bei Elementen und Clustern mit Massen bis zu etwa 36 D (C<sub>3</sub>) ist die Anzahl der möglichen Interferenzen noch überschaubar. Eine Ausnahme bildet hier die Masse 28. Es kann sich entweder um Si, aber auch um CO, N<sub>2</sub> oder zweifachgeladenes Fe handeln. Da Cluster mit vier oder mehr Atomen so gut wie nicht auftreten, sind Fälle wie CNH<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nur von theoretischem Interesse.

Für organische Verbindungen mit Heteroelementen wurden mit Ausnahme von CN, bei dem die Intensität im Falle des Acridins mit der des C<sub>2</sub>-Signals vergleichbar war, keine erheblichen Anteile mehratomiger Cluster aus Heteroatomen und Kohlenstoff gefunden. Sehr wahrscheinlich ist außerdem die Emission von CO. Eine eindeutige Zuordnung ist aber wegen der bereits

beschriebenen Signalüberlagerungen bei 28 D nicht in allen Fällen möglich. Die geringen Anteile mehratomiger Cluster mit Heteroelementen können durch die relativ geringe Anzahl von Heteroatomen pro Molekül und mit Ausnahme von Wasserstoff, durch die geringe Massendifferenz der Atome organischer Verbindungen (z. B. C, N, O, Na, P, S, Cl), erklärt werden. Für wasserstoffhaltige Verbindungen, Metalloxide [44] oder Carbide [45] ebenso wie für Salze [42] ist der relative Anteil dieser Cluster nur dann erheblich, wenn die beteiligten Atome eine größere Massendifferenz (z. B. OH, TaO, WC, LiJ etc.) aufweisen.

#### 4.1.1.1 Quantitative Elementbestimmung mit relativen Elementdetektionsfaktoren

Die Quantifizierung der Elemente organischer Verbindungen aus den atomaren Signalen der SNMS-Spektren kann mit Hilfe der relativen Elementdetektionsfaktoren durchgeführt werden. Diese wurden aus den Signalverhältnissen der gemessenen Verbindungen berechnet. Da alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, wurde C als Bezugselement gewählt. Der relative Elementdetektionsfaktor  $D_C(X)$  wurde aus den Verhältnissen der Atomsignale  $I(X)$  bzw.  $I(C)$  und den stöchiometrischen Faktoren  $\nu(X)$  bzw.  $\nu(C)$  nach Gleichung (5) berechnet:

$$D(\text{exp.}) = D_C(X) = \frac{D^{\circ}(X)}{D^{\circ}(C)} = \frac{I(X)}{I(C)} \cdot \frac{\nu(C)}{\nu(X)} \quad (5)$$

Die relative Konzentration  $c_X$  eines Elements X kann mit Hilfe des relativen Detektionsfaktors  $D_C(X)$  nach Gleichung (6) berechnet werden:

$$\frac{c_X}{c_C} = \frac{I(X)}{I(C)} \cdot \frac{1}{D_C(X)} \quad (6)$$

In Abbildung 13 sind die experimentellen (Gleichung 5) und die theoretischen (Gleichung 7) relativen Elementdetektionsfaktoren aufgetragen. Die theoretischen relativen Elementdetektionsfaktoren wurden aus den effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten  $\alpha$  nach Wucher [22], gültig für typische INA 3 - Bedingungen, berechnet.

$$D(\text{theo.}) = \frac{\alpha_X}{\alpha_C} \quad (7)$$

Sind die experimentellen relativen Detektionsfaktoren proportional zu den aus den effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten berechneten, theoretischen relativen Detektionsfaktoren, so geben die Signalintensitäten der Atome tatsächlich die Ionisation von Atomen wieder und werden nicht durch eine elektronenstoßinduzierte Dissoziation verursacht. Dabei wird die geringe Massenabhängigkeit der Transmission des Quadrupols vernachlässigt.

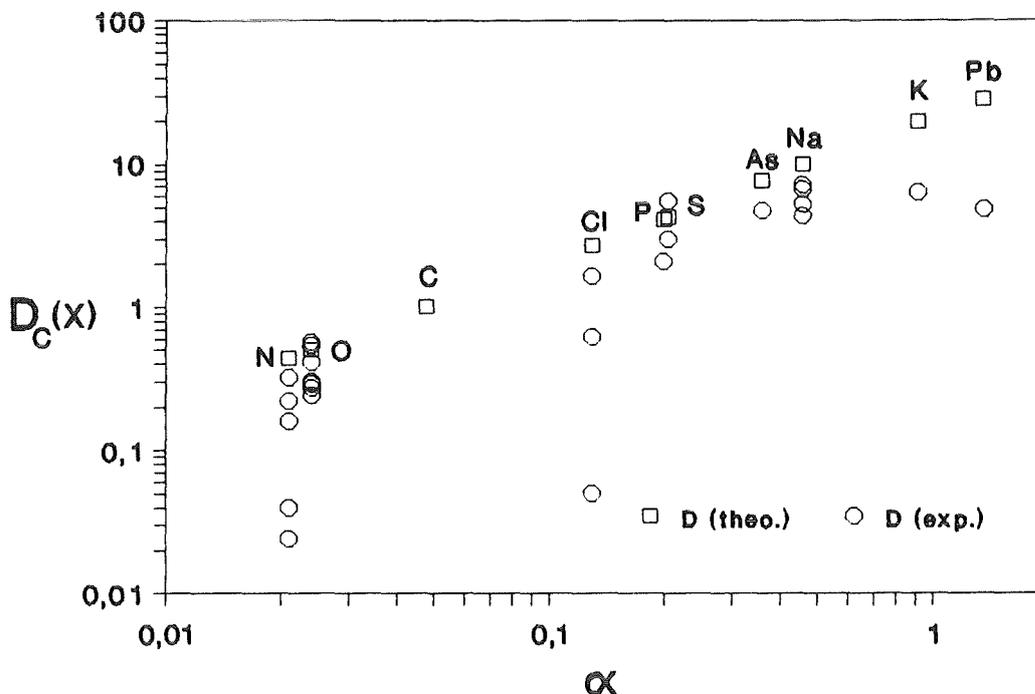


Abb. 13: Vergleich theoretischer mit experimentellen relativen Elementdetektionsfaktoren  $D_C(X)$

Berücksichtigt man ~ 20 % experimentelle Ungenauigkeit und wie von Wucher angegeben ~ 40 % für die theoretischen relativen Elementdetektionsfaktoren, so findet man für die meisten Elemente eine gute Übereinstimmung. Die Voraussetzung für geringe Matrixabhängigkeit bei der Quantifizierung der Elemente, nämlich die überwiegende Emission von atomaren Neutralteilchen, scheint im allgemeinen erfüllt zu sein. Würde der gesamte Erosionsfluß nur aus atomaren Neutralteilchen bestehen ( $\beta = 1$ ) die immer mit gleicher Energie- und Winkelverteilung ( $g = \text{const.}$ ) den Festkörper verlassen, so wäre der Idealfall verbindungsunabhängiger Nachweisempfindlichkeit gegeben.

Element	$D_C(X)_{\text{th.}}$	$\bar{D}_C(X)_{\text{ex.}}$	$D_C(X)_{\text{ex.}}$
N	0,44	0,23 ±35 %	0,02 Atrazin*
			0,16 KCN
			0,32 DCANP
O	0,50	0,36 ±36 %	0,24 Stearinsäure
			0,28 Malathion
			0,30 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
			0,54 Na-Stearat
Cl	2,7		0,05 Lindan*
			1,6 TPAC
P	4,2		2,1 Malathion
S	4,3	4,0	3,0 Malathion
As	7,7		4,8 TPAC
Na	10,0	5,9 ±22 %	4,3 NaHCO <sub>3</sub>
			6,8 LAS
K	19,6		6,4 KCN
Pb	28,3		4,8 Pb-Stearat*

Tab. 3: Theoretische und experimentelle relative Elementdetektionsfaktoren  $D_C(X)$

\*bei  $\bar{D}_C(X)_{\text{ex.}}$  unberücksichtigt, (Starke Abweichungen)

Tatsächlich variieren die relativen Elementdetektionsfaktoren von Verbindung zu Verbindung, wie z. B. für Sauerstoff unter  $\pm 36\%$ , was gut mit der Schwankungsbreite übereinstimmt, die für Legierungen unter gleichen Beschußenergien gefunden wurde [46].

Der Matrixeffekt für organische Verbindungen, berechnet aus den Standardabweichungen der relativen Elementdetektionsfaktoren für N, O, S und Na, beträgt etwa  $\pm 30\%$ . Starke Abweichungen der experimentellen von den theoretischen relativen Detektionsfaktoren wurden, wie in Tabelle 3 aufgeführt, z. B. für Stickstoff, Chlor und Blei in den Verbindungen Atrazin, Acridin, Lindan und Pb-Stearat gefunden. Da die relativen Elementdetektionsfaktoren aller anderer Elemente auf Kohlenstoff basieren und gut mit den effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten übereinstimmen, scheinen die starken Abweichungen nicht vom Kohlenstoff verursacht zu werden. Die Emission von mehratomigen kohlenstoffhaltigen Neutralteilchen macht höchstens 25 % der Gesamtintensität des Kohlenstoffs aus. Zu berücksichtigen ist jedoch die unterschiedliche Nachweisempfindlichkeit dieser Cluster aufgrund der ersten Ionisierungspotentiale (CH 11,1 eV, C<sub>2</sub> 12,0 eV, CN 14,3 eV und CO 14,0 eV) im Vergleich zu Kohlenstoff (C 11,3 eV) [47]. Für unterschiedliche Verbindungen variieren die relativen Elementdetektionsfaktoren für Stickstoff und Chlor besonders stark. Wahrscheinlich werden bei diesen Verbindungen erhebliche Mengen von Stickstoff, Chlor und Blei nicht detektiert. Entweder sie verlassen die Probe nicht als neutrale Atome oder sie werden als thermische Teilchen emittiert und durch das Energiefilter der Ionenoptik diskriminiert. Änderungen der Energie- und Winkelverteilung der emittierten, zerstäubten, atomaren Neutralteilchen sind nicht so groß, daß damit die starken Abweichungen der experimentellen von den theoretischen Detektionsfaktoren erklärt werden können [18], zumal bei pulverförmigen Proben die Änderung der Winkelverteilung kaum eine Rolle spielt

[21]. Für die starken Abweichungen der experimentellen von den theoretischen relativen Elementdetektionsfaktoren beim Stickstoff könnte die Emission zweiatomiger Cluster wie CN, N<sub>2</sub> und NH eine Rolle spielen, zumal deren Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu Kohlenstoff, wegen der schlechteren Ionisierungswahrscheinlichkeit (CN 14,3 eV, N<sub>2</sub> 15,6 eV und NH 13,1 eV) [47], relativ gering ist. Denkbar wäre auch die Emission von Teilchen mit thermischer Energie, wie z. B. N<sub>2</sub>. Beim Chlor fällt auf, daß nur die relativen Elementdetektionsfaktoren für kovalent gebundenes Chlor (z. B. Lindan) stark von den theoretischen Werten abweichen. Diese Abweichungen können nicht durch die Emission eines negativen Chlorions, das mit SNMS nicht detektiert würde, erklärt werden. Selbst Chlor aus NaCl wird hauptsächlich als neutrales Atom und nicht als negativ geladenes Ion emittiert [48]. Schließlich stimmt das Verhältnis aus dem relativen Elementdetektionsfaktor für ionisches Chlor (TPAC) und dem Mittelwert der relativen Elementdetektionsfaktoren für Na, gut mit den theoretischen Werten und dem Verhältnis  $D_C(\text{Na})/D_C(\text{Cl})$  das aus Alkalihalogeniden berechnet wurde [42], überein. Die Art des Gegenions scheint dabei keine Rolle zu spielen [49]. Im Falle des Bleis liegen die Ursachen wahrscheinlich in der Wechselwirkung der untersuchten Blei-Verbindung mit dem Licht des Plasmas (siehe Kap. 4.1.2.2.4).

#### 4.1.1.2 Wasserstoffbestimmung durch das CH/C-Intensitätsverhältnis

Die Bestimmung des Wasserstoffs kann auf Grund der Eigenschaften des Quadrupol-Massenfilters nicht direkt erfolgen. Wird ein Quadrupol unter Aufrechterhaltung der Massenauflösung im oberen Massenbereich auf Durchlaß kleinster Massen, wie z. B. von Wasserstoffatomen, eingestellt, gehen HF- und Gleichspannung der Pole gegen Null. Das Quadrupol hat dann nur noch eine verminderte Trennwirkung und es wird ein Strom gemessen, der erhebliche

Anteile sämtlicher Massen die das Quadrupol nicht mehr auflösen kann, beinhaltet. Dieser Strom wird als "zero blast" [50] bezeichnet. Signale mit  $m/e$ -Verhältnissen von 1 und 2 interferieren mit dem "zero blast" und sind somit nicht mehr quantifizierbar.

Um dennoch eine Aussage über den Wasserstoffgehalt organischer Verbindungen machen zu können, wurde das CH/C-Signalintensitätsverhältnis benutzt. Wasserstoff besitzt die schlechteste aller effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten (0,004 %). Der Nachweis von Kohlenstoff ist rund 12 mal besser (0,048 %) als der von Wasserstoff. Das erste Ionisierungspotential von C mit 11,3 eV ist vergleichbar zu CH mit 11,1 eV [47]. Da das CH-Signal ca. 10 - 20 % des Kohlenstoffs ausmacht, sollte der Nachweis von Wasserstoff über das CH-Signal theoretisch genauso gut wie der des atomaren Wasserstoffs sein.

Trägt man, wie in Abbildung 14 geschehen, das CH/C-Signalintensitätsverhältnis über der Stöchiometrie von Wasserstoff zu Kohlenstoff (Anzahl der H-Atome geteilt durch die Anzahl der C-Atome einer Verbindung) auf, so ergibt sich in guter Näherung eine lineare Beziehung. Der Wasserstoffgehalt einer organischen Verbindung ist somit proportional zum CH-Signal und kann durch das CH/C-Signalintensitätsverhältnis bestimmt werden. Die Quantifizierung des Wasserstoffs der unterschiedlichsten org. Verbindungen über das CH/C-Signalintensitätsverhältnis ist, wie Abbildung 14 zeigt, von deren chemischer Struktur weitgehend unabhängig. Die Bildung des CH-Signals setzt nicht einmal das Vorhandensein einer C-H-Bindung voraus, wie die Spektren von  $\text{NaHCO}_3$  und Harnstoff beweisen. Das CH-Cluster wird offenbar durch statistische Atomkombination in dem Anregungsbereich des einzelnen Projektils [43] erzeugt.

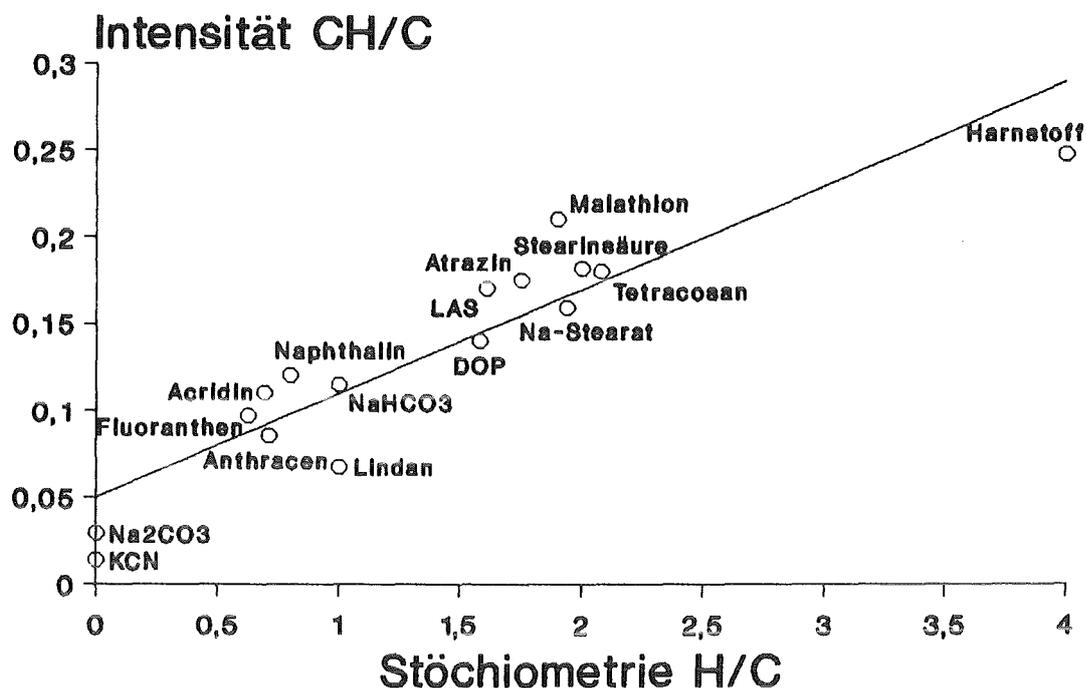


Abb. 14: CH/C-Signalintensitätsverhältnis als Funktion der H/C-Stöchiometrie

Das Primärion gibt seine kinetische Energie an die Moleküle der Probe ab und es stellt sich ein lokales thermisches Equilibrium (LTE) [51] ein. In diesem Zustand ist die Bildung von Clustern über einen Abstand von ca. 5 Atomen möglich [52]. Gegen eine Kombination von Atomen aus unterschiedlichen Kollisionskaskaden spricht die mittlere Lebensdauer einer Kaskade, welche viel kürzer als die Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Sputterereignissen ist. Es findet also keine Überlappung, der im Durchmesser etwa 100 Å großen Einflußzonen, durch unabhängige Sputterereignisse statt [53]. Gegen eine Atomkombination außerhalb des Festkörpers sprechen die mittleren freien Weglängen der emittierten C- bzw. H-Atome. Auf dem 3 cm langen Weg von der Probenoberfläche bis zum Eintritt in die Ionenoptik ist die Clusterbildung durch Stöße der einzelnen Atome so gut wie ausgeschlossen [54].

Größere Abweichungen des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses organischer Verbindungen von der Geraden zeigen Lindan, Harnstoff und Malathion. Im Falle des Lindans weicht auch der experimentelle relative Elementdetektionsfaktor des Chlors stark vom theoretischen Wert ab. Möglicherweise wird durch den Primärteilchenbeschuß die Eliminierung von HCl und Cl<sub>2</sub> induziert. Die Moleküle werden dann mit thermischer Energie emittiert und deshalb nicht vom Nachweissystem erfaßt. Im Falle des Harnstoffs wird ein erheblicher Teil des Wasserstoffs nicht als CH, sondern auch als NH und OH emittiert. Das Verhältnis der Signalintensitäten CH : NH : OH für Harnstoff beträgt 1 : 0,16̄ : 0,6̄. Die ersten Ionisierungspotentiale für die wasserstoffhaltigen Moleküle sind sehr unterschiedlich und betragen für CH 11,3 eV, für NH 13,1 eV und für OH 13,6 eV [47]. Aus diesem Grund können für die Bilanzierung des Wasserstoffs die einzelnen Signalintensitäten nicht einfach addiert werden. Im Falle des Malathions könnte eine chemische Veränderung, z. B. Hydrolyse während der Probenpräparation, für die Abweichung des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses von der Geraden verantwortlich sein. Die Abweichung der organischen Verbindungen von der CH/C-Geraden beträgt im Mittel 15 %. Anhand des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses können z. B. Aromaten und Aliphaten eindeutig voneinander unterschieden werden.

Theoretisch sollte die Gerade in Abbildung 14 durch den Ursprung gehen. Die Gerade hat jedoch einen Offset bei einem CH/C-Intensitätsverhältnis von 0,05. Der von Messreihe zu Messreihe schwankende Offset wird auch von Verbindungen die keinen Wasserstoff enthalten und deshalb auch kein CH-Signal liefern sollten (z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCN), erzeugt. Das CH-Cluster wird offenbar durch Kombination des Kohlenstoffs der Probe mit Wasserstoff erzeugt, da man bei Vergleichsmessungen mit hochreiner Indium-Folie die keinen Kohlenstoff enthält, kein CH-Signal erhält. Der Wasserstoff wird vermutlich durch die Wände der verwendeten Apparatur, welche hauptsächlich aus

Edelstahl bestehen, emittiert oder durch Feuchtigkeit eingebracht.

Die Steigung der Geraden beträgt 0,05, d. h. die Empfindlichkeit der Wasserstoffquantifizierung relativ zum Kohlenstoff durch das CH/C-Signalintensitätsverhältnis beträgt 5 %. Könnte man den Wasserstoff mit einem Quadrupol direkt nachweisen, so würde die theoretisch erreichbare Empfindlichkeit relativ zu Kohlenstoff ca. 8 % betragen, d. h. sie wäre etwa gleich groß.

Im Gegensatz zum CH-Signal bleibt das C<sub>2</sub>-Signal aller untersuchten organischen Verbindungen, die über mindestens eine C-C-Bindung verfügen, relativ zum C-Signal nahezu konstant (Abbildung 15).

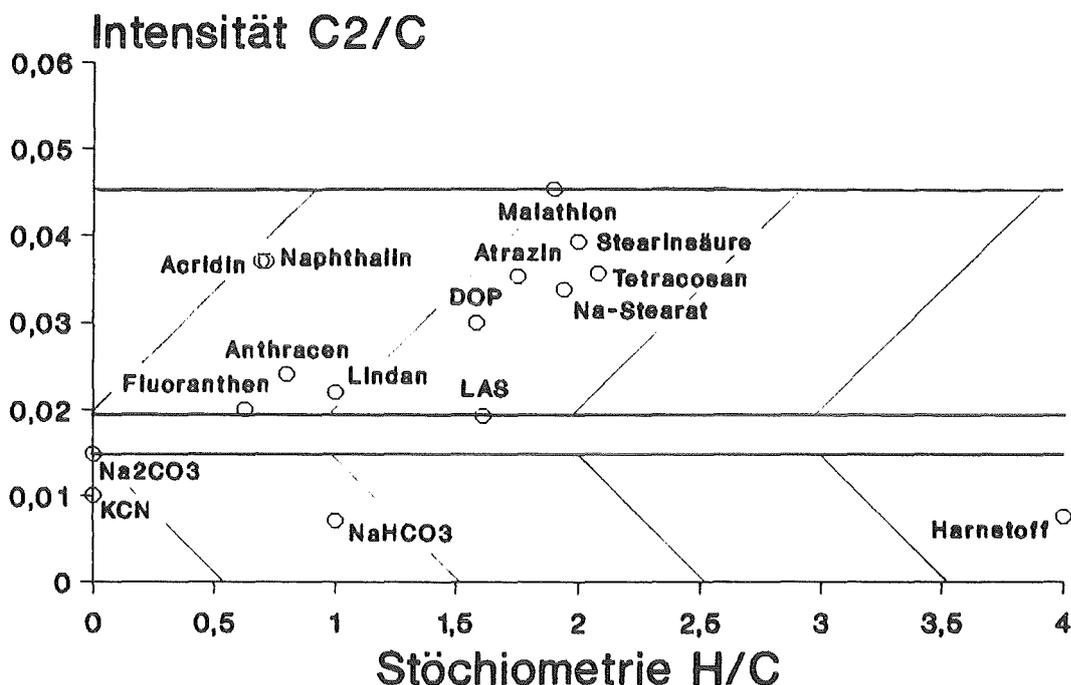


Abb. 15: C<sub>2</sub>/C-Signalintensitätsverhältnis als Funktion der H/C-Stöchiometrie

Das  $C_2/C$ -Signalintensitätsverhältnis beträgt im Mittel  $0,032 \pm 30\%$ . Demnach ist das  $C_2$ -Signal zur Bestimmung der Struktur des organischen Kohlenstoffs ungeeignet. Das  $C_2/C$ -Signalintensitätsverhältnis aller untersuchten anorganischen Verbindungen, die keine C-C-Bindung besitzen und nur ein Kohlenstoffatom enthalten (KCN,  $Na_2CO_3$  und  $NaHCO_3$ ) beträgt  $0,008 \pm 30\%$ . Mit Ausnahme von organischen Festkörpern ohne C-C-Bindung (z. B. Harnstoff) und anorganischen Verbindungen mit C-C-Bindung (z. B.  $CaC_2$ , Diamant) kann man, aufgrund des  $C_2/C$ -Signalintensitätsverhältnisses, den organischen Kohlenstoff vom anorganischen Kohlenstoff unterscheiden.

Die Signalintensität des Gesamtkohlenstoffs  $I(C)$  setzt sich aus der Summe der Konzentrationen des organischen Kohlenstoffs und des anorganischen Kohlenstoffs zusammen.

$$I(C) \sim c_C = c(C \text{ org.}) + c(C \text{ anorg.}) \quad (12)$$

Die Signalintensität des CH-Signals  $I(CH)$  bzw. des  $C_2$ -Signals  $I(C_2)$  organischer Verbindungen kann als das Produkt der jeweiligen Konzentrationen an der Oberfläche beschrieben werden [55], da die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von CH bzw.  $C_2$  proportional zu der Anzahl der nächsten H bzw. C-Atome um ein C-Atom ist.

$$I(CH) \sim c(C \text{ org.}) \cdot c(H \text{ org.}) \quad (13)$$

$$I(C_2) \sim c(C \text{ org.}) \cdot c(C \text{ org.}) \quad (14)$$

Der Wasserstoff organischer Verbindungen läßt sich näherungsweise aus dem CH/C-Signalintensitätsverhältnis bestimmen:

$$\frac{I(CH)}{I(C)} \sim \frac{c(C \text{ org.}) \cdot c(H \text{ org.})}{c(C \text{ org.}) + c(C \text{ anorg.})} = \frac{c(H \text{ org.})}{1 + \frac{c(C \text{ anorg.})}{c(C \text{ org.})}} \quad (15)$$

Der Anteil von organischem Kohlenstoff in einer Mischung aus organischem und anorganischem Kohlenstoff lässt sich näherungsweise aus dem  $C_2/C$ -Signalintensitätsverhältnis bestimmen:

$$\frac{I(C_2)}{I(C)} = \frac{c(C \text{ org.})}{1 + \frac{c(C \text{ anorg.})}{c(C \text{ org.})}} \quad (16)$$

Eine organische Verbindung kann somit theoretisch auch in einer Mischung mit Verbindungen die singulären Kohlenstoff enthalten durch das  $I(CH)/I(C_2)$ -Signalintensitätsverhältnis bestimmt werden:

$$\frac{I(CH)}{I(C_2)} = \frac{c(H \text{ org.})}{c(C \text{ org.})} \quad (16)$$

Da die absoluten Signalintensitäten für das CH-Signal (10 - 20 % von  $I(C)$ ) und das  $C_2$ -Signal (3 - 4 % von  $I(C)$ ) sehr gering sind, eignet sich das Verfahren praktisch nur bei optimalen Zählraten, d. h. bei relativ hohen Konzentrationen.

Bei jeder Messung schlägt sich außerdem zerstäubtes Probenmaterial auf den Wänden der Plasmakammer nieder. Bei darauffolgenden Messungen findet man diese Verunreinigungen teilweise im Plasma wieder, weshalb man auch von einem Memoryeffekt spricht. Die genannten Verunreinigungen können selbst durch längeres Ausheizen der Anlage nicht vollständig entfernt werden. Für C und O wird deshalb in der Literatur eine Nachweisgrenze von 10 ppm für Halbleiter- und Metallproben sowie von 100 - 200 ppm für Gettermaterialien (Ta, Nb, Zr) angegeben [41].

#### 4.1.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Spektren organischer Verbindungen sind überwiegend aus Signalen der Atome aller beteiligten Elemente zusammengesetzt. Dabei machen die Signale der Atome den Hauptteil der Signalintensitäten aus. Neben den atomaren Signalen erhält man zusätzlich auch Signale von  $C_nH_m$ -Clustern, deren Intensität mit steigender Anzahl an Atomen jedoch sehr stark abnimmt. Die gemessenen relativen Elementdetektionsfaktoren stimmen mit wenigen Ausnahmen (Atrazin, Acridin, Lindan und Pb-Stearat) gut mit den theoretischen, aus den effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten, berechneten Werten überein, d. h. die Signalintensitäten der Atome werden durch die Ionisation von atomaren Neutralteilchen verursacht. Die quantitative Elementbestimmung mit relativen Elementdetektionsfaktoren sollte daher weitgehend unabhängig von der Verbindung bzw. Matrix sein. Die gemessenen relativen Detektionsfaktoren weichen von den theoretischen Detektionsfaktoren für die meisten Elemente nach unten ab. Bindungspartner des Kohlenstoffs werden offensichtlich nicht vollständig entsprechend ihrer Stöchiometrie nachgewiesen. Abweichungen können entweder durch nichtatomare Emission von Elementen oder durch Emission von Teilchen mit thermischer Energie verursacht werden. Möglicherweise findet gerade bei den reaktionsfreudigen organischen Verbindungen, induziert durch den Ionenbeschuss oder das Licht des Plasmas, eine chemische Veränderung (z. B. Eliminierung von HCl bei Lindan) der Probe statt. Für derartige Veränderungen spricht im Falle des Lindans auch die Unterrepräsentation des Wasserstoffs bei der Bestimmung des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses.

Die Quantifizierung des Wasserstoffs organischer Verbindungen kann durch die Verwendung des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses erfolgen. Da Wasserstoff das leichteste aller Elemente ist, erhält man wegen der bevorzugten Bildung von Clustern aus Elementen mit relativ

großer Massendifferenz auch deutliche Signale von Wasserstoff mit anderen Elementen (z. B. OH und NH). In gleicher Weise kann durch die Bildung von Clustern aus Kohlenstoff mit anderen Elementen (z. B. CO und CN) das CH/C-Signalintensitätsverhältnis beeinflußt werden. Die einzelnen Signalintensitäten können aufgrund der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten nicht einfach addiert werden. Bei der Quantifizierung des Wasserstoffs org. Verbindungen mit relativ vielen Heteroatomen muß deshalb mit größeren Abweichungen gerechnet werden.

Die Genauigkeit des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses bei der Messung von Standards kann verbessert werden, wenn man zur Auswertung nicht Spektren sondern Zeitprofile verwendet. Man verfolgt ständig das C bzw. CH-Signal und bildet das Verhältnis der beiden Intensitäten zu verschiedenen Zeitpunkten. Erreicht das CH/C-Signalintensitätsverhältnis mit zunehmender Meßzeit den stationären Zustand, d. h. ändert sich das Verhältnis praktisch nicht mehr, wird dieser Wert als Meßergebnis benutzt. Man kann so den Verlauf des CH/C-Signalintensitätsverhältnisses direkt verfolgen und mögliche Änderungen besser erkennen, was bei der Messung bzw. durch die Integration von Spektren nicht direkt möglich ist.

Bei der Bildung von CH stellt sich die Frage, ob das CH ein echtes Fragment ist oder durch Atomkombination aus Kohlenstoff und Wasserstoff entstehen kann. Am Beispiel des Harnstoffs und von  $\text{NaHCO}_3$ , die ursprünglich keine CH-Bindung aufweisen, deren Spektren jedoch CH-Signale liefern, sieht man, daß zumindest die intramolekulare Bildung von CH möglich ist. Die Bildung von CH ist weitgehend unabhängig von der chemischen Struktur einer Verbindung. Man kann daher eher auf eine statistische Atomkombination in der Einflußzone eines Sputterereignisses schließen. Gegen eine Bildung von CH aus zwei gleichen Molekülen oder aus zwei verschiedenen Verbindungen, die nur Kohlenstoff bzw. nur Wasserstoff enthalten, sprechen zwei Gründe. Zum einen beeinflussen sich

unterschiedliche Sputterereignisse bzw. Anregungsbereiche nicht. Zum anderen ist wegen der relativ großen mittleren freien Weglänge der gesputterten Atome, die Bildung eines Moleküls durch Kollision zweier gesputterter Atome außerhalb des Festkörpers, theoretisch so gut wie ausgeschlossen.

Ein Problem stellt der Memoryeffekt dar. Durch längere Messungen schafft man sich selbst einen Untergrund aus Elementen der gemessenen Proben. Diese Verunreinigungen belegen die Wände der Anlage und lassen sich nicht vollständig durch Ausheizen entfernen. Man könnte jedoch vor jeder Messung eine Probe bekannter Zusammensetzung (z. B. In) sputtern. Bestehende Verunreinigungen auf den Wänden der Anlage werden dann durch Elemente bekannter Herkunft und Zusammensetzung abgedeckt. Natürlich sollten die Signale der vorausgehenden Probe nicht mit Signalen der Probe interferieren.

## 4.1.2 Tiefenprofile

### 4.1.2.1 Anorganische Schichten

An einem sehr gut definierten Schichtsystem wurde zunächst überprüft, welche Tiefenauflösung mit dem INA 3 - System im "Direct Bombardment Mode" (DBM) mit SNMS praktisch erreichbar ist. Das Schichtsystem bestand aus einer Silizium-Einkristallscheibe (Si-Wafer) der mit 30 nm  $\text{SiO}_2$  und 70 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichtet war. Das Tiefenprofil ist in Abbildung 16 dargestellt.

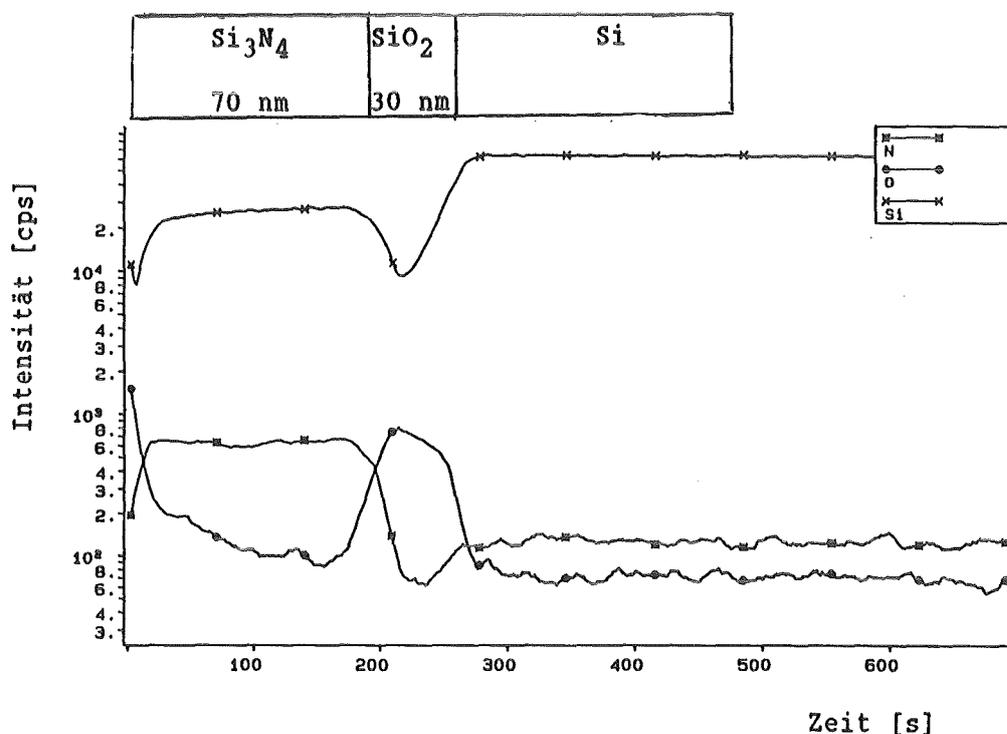


Abb. 16: SNMS-Tiefenprofil einer 70 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /30 nm  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf Si ( $E_p = 400$  eV,  $i_p = 0,6$  mA/cm<sup>2</sup>)

Das Tiefenprofil zeigt in der Anfangsphase den typischen Verlauf, der auf die Einstellung des Sputtergleichgewichts und den Abtrag von Oberflächenkontaminationen zurückzuführen

ist. Nach ca. 10 s hatte sich das Sputtergleichgewicht eingestellt und aus dem Plasma deponierte Verunreinigungen, zu denen auch Si und O gehören, waren abgetragen. Die 70 nm dicke  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht wurde über das Stickstoff-Signal verfolgt. Zu berücksichtigen ist dabei, daß das N-Signal bei 14 D, durch zweifach geladenes Si ( $\text{Si}^{2+}$ ) überlagert wird. Die Intensität von  $\text{Si}^{2+}$  relativ zu Si beträgt ca. 0,2 %. Die 30 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht wurde über das Sauerstoff-Signal verfolgt. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht war innerhalb von 185 s, die  $\text{SiO}_2$ -Schicht innerhalb von 57 s durchgesputtert. Dies entspricht einem Tiefenvorschub von 0,38 nm/s für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und 0,53 nm/s für  $\text{SiO}_2$  bzw. einem mittleren Tiefenvorschub für die gesamte Schicht von 0,41 nm/s. Damit wurde bei der verwendeten Probe, entsprechend der Definition in Kapitel 2.1.1.4, eine Tiefenauflösung von 9 nm ! erreicht.

Das SNMS-Tiefenprofil des gleichen Schichtsystems, wird in der Literatur [56] beschrieben. Mit der dort verwendeten Beschußspannung von 600 V bzw. einer mittleren Erosionsrate von 1,4 nm/s in der Si-N-Schicht, läßt sich anhand des abgebildeten Tiefenprofils eine Tiefenauflösung von ca. 12 nm berechnen. Die gemessene Tiefenauflösung von 9 nm wird durch den Vergleich mit dem Literaturwert bestätigt.

#### 4.1.2.2 Organische Schichten

Nachdem anhand des sehr gut definierten anorganischen Schichtsystems gezeigt worden ist, welche Tiefenauflösung mit SNMS praktisch erreichbar ist, sollte nun untersucht werden, ob für organische Schichtsysteme vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Im Gegensatz zu anorganischen Schichtsystemen die relativ leicht zu erhalten sind, erwies es sich als äußerst schwierig sehr gut definierte organische Schichtsysteme in vergleichbarer Qualität zu bekommen. Alle im folgenden beschriebenen organischen Schichtsysteme mußten eigens für die geplanten Untersuchungen hergestellt werden.

#### 4.1.2.2.1 Dicke geschlossene Schicht

Zunächst sollte eine 1,6  $\mu\text{m}$  dicke Ethoxyethylacetat-Schicht auf einem Si-Wafer, der mit einer ca. 2  $\mu\text{m}$  dicken Schicht  $\text{SiO}_2$  bedeckt war, untersucht werden. Da sich die Probe jedoch durch den Beschuß mit Argon-Ionen aufgeladen hat, erwies sich eine Messung ohne Aufladungskompensation als unmöglich. Eine Messung mit Aufladungskompensation z. B. durch ein Tantal-Gitter kann jedoch zu störenden Effekten wie Depositionen von Gittermaterial, Redepositionen und Interferenzen d. h. Überlagerungen im Massenspektrum führen. Vor allem würde man andere Sputterbedingungen als bei der Analyse von Mikropartikeln verwenden, da dort keine Aufladung beobachtet und deshalb ohne Gitter gearbeitet wird. Um dies auszuschließen, wurde ein anderer Weg beschritten. Es wurde eine Probe angefertigt, die das zur Aufladungskompensation notwendige Gitter, gewissermaßen schon enthielt. Diese Probe kann auch als idealisierte Partikelprobe verstanden werden.

#### 4.1.2.2.2 Schicht mit Mikrostruktur

Die 1,6  $\mu\text{m}$  dicke, mikrostrukturierte Schicht aus Ethoxyethylacetat besteht aus einer Vielzahl von Rauten verschiedener Größen. Die kleinste Raute hat Kantenlängen von 3,5  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ , die größte Raute hat Kantenlängen von 16  $\mu\text{m}$  und 23  $\mu\text{m}$ . Zwischen den Rauten erkennt man als Substrat den Si-Wafer. Die Kanäle zwischen den Rauten haben eine Breite von 2  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$ . Die dunkleren Bereiche aus Silizium wirken also wie ein in die organische Matrix eingeätztes Gitter. Abbildung 17 zeigt die mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) aufgenommene mikrostrukturierte organische Schicht vor dem Sputtern .

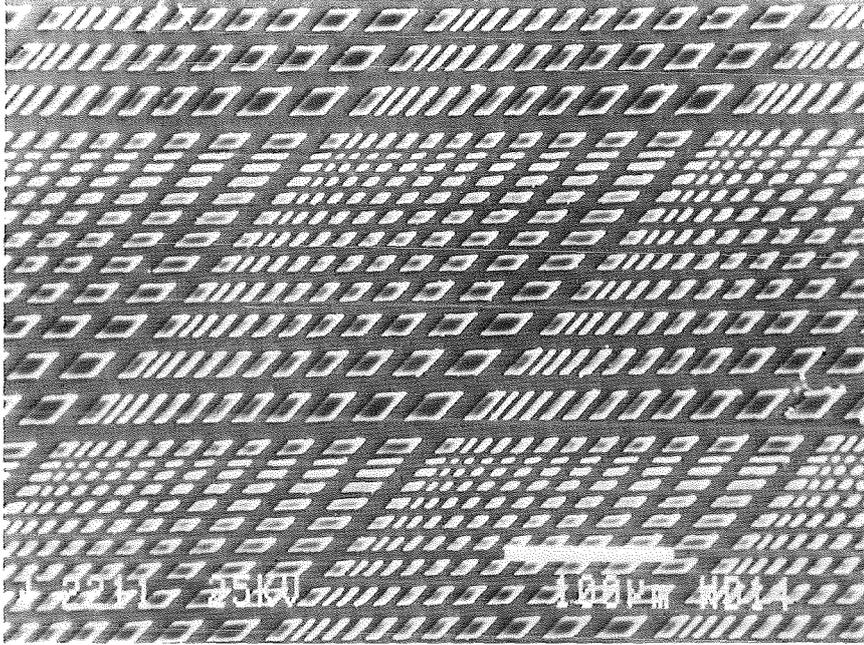


Abb. 17: Org. Mikrostruktur (Rauten) vor dem Sputtern

In Abbildung 18 ist das Tiefenprofil der organischen Schicht anhand des C-Signals dargestellt.

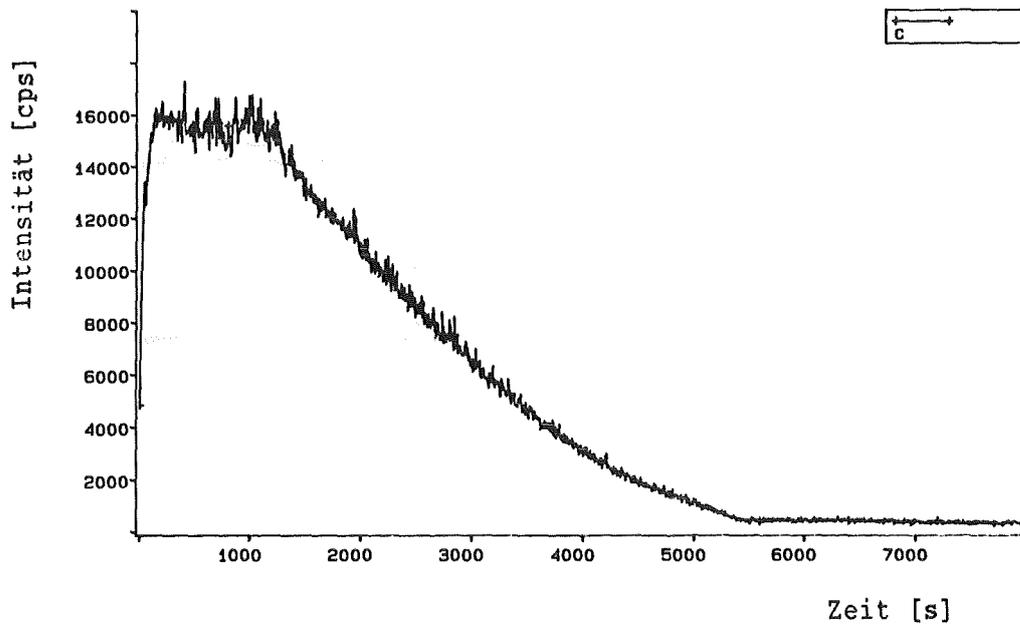


Abb. 18: SNMS-Zeitprofil des Kohlenstoffs einer org. Mikrostruktur (Rauten) auf einem Si-Wafer

Würde man den Abtrag der organischen Schicht durch das C-Signal verfolgen, erwartet man folgenden Signalverlauf. Zuerst sollte eine mögliche Kontaminationsschicht gesputtert werden. Nach einem kurzen steilen Anstieg sollte das C-Signal solange parallel zur Zeitachse verlaufen, bis die ganze mikrostrukturierte organische Schicht abgetragen ist. Danach sollte das C-Signal wieder steil abfallen und nach Erreichen des Untergrundes parallel zur Zeitachse verlaufen.

Tatsächlich hat das gemessene Tiefenprofil einen anderen Verlauf. Das C-Signal sinkt über eine viel zu lange Zeit fast stetig, bis nach 5600 s die Schicht scheinbar abgetragen ist und das C-Signal parallel zur Zeitachse verläuft. Für die abgetragene Schicht läßt sich ein mittlerer Tiefenvorschub von 0,58 nm/s berechnen.

Die Ursache für diesen unerwarteten Verlauf des Tiefenprofils kann durch Abbildung 19 veranschaulicht werden.

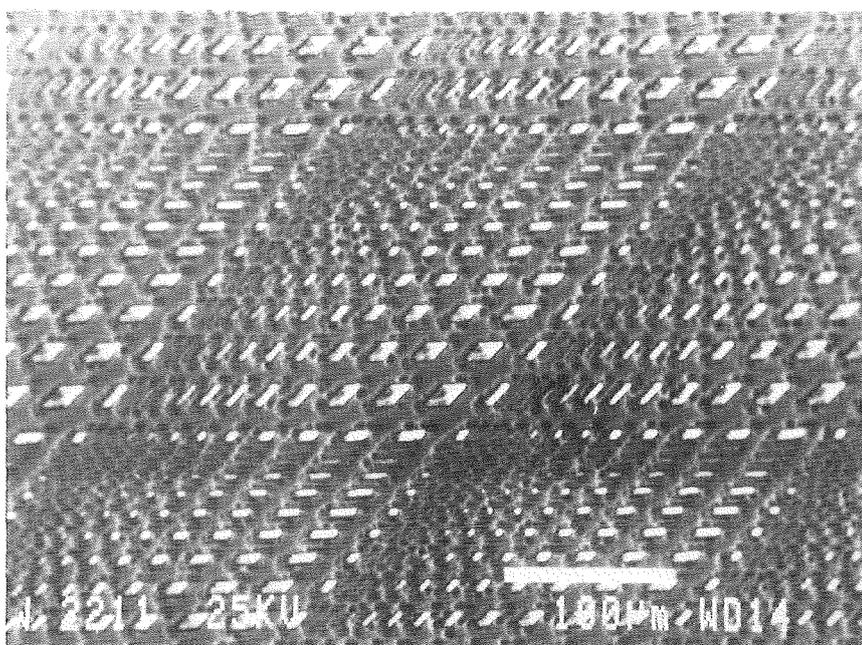


Abb. 19: Org. Mikrostruktur (Rauten) nach dem Sputtern

Sie zeigt als Vergleich zu Abbildung 17 die REM-Aufnahme der mikrostrukturierten organischen Schicht nach einer Sputterzeit von 2000 s. Man sieht sehr deutlich, daß die Rauten ungleichmäßig abgetragen werden. Während kleine Rauten nahezu vollständig abgetragen sind, kann man die größeren Rauten noch gut erkennen. Wahrscheinlich laden sich die großen Rauten auf und werden dann nur noch von den Rändern her abgetragen, weil dort die Ladungskompensation durch Sekundärelektronen des Substrates am wahrscheinlichsten ist. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 20 eine einzelne Raute nach dem Sputtern nochmals vergrößert dargestellt.

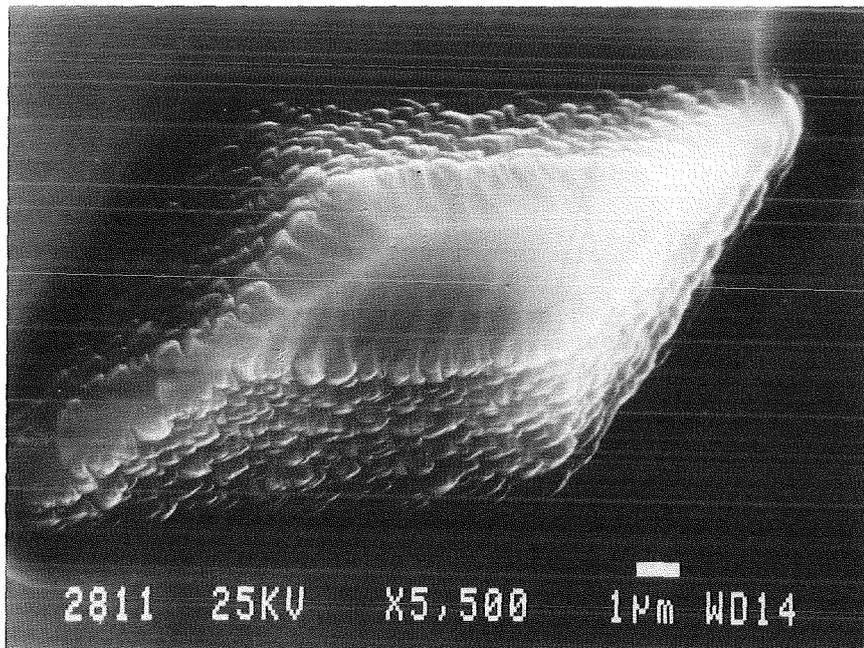


Abb. 20: Einzelne Raute nach dem Sputtern

#### 4.1.2.2.3 Einschichtsystem

An einer etwa 100 - 200 nm dicken organischen Schicht aus Novolack (Polykondensat von Phenol mit Formaldehyd) auf einem Si-Wafer sollte die Tiefenauflösung für organische Schichten

demonstriert werden. Die Schichtdicke der durch Aufschleudern hergestellten Probe wurde mittels einer REM-Aufnahme bestimmt. Anhand der hell dunkel Unterschiede an der Bruchkante des beschichteten Wafers wurde die Dicke der organischen Schicht auf ca. 150 nm  $\pm$  20 nm bestimmt. Dünne isolierende Schichten sind ohne Aufladungskompensation meßbar, wie das in Abbildung 21 dargestellte Zeitprofil zeigt.

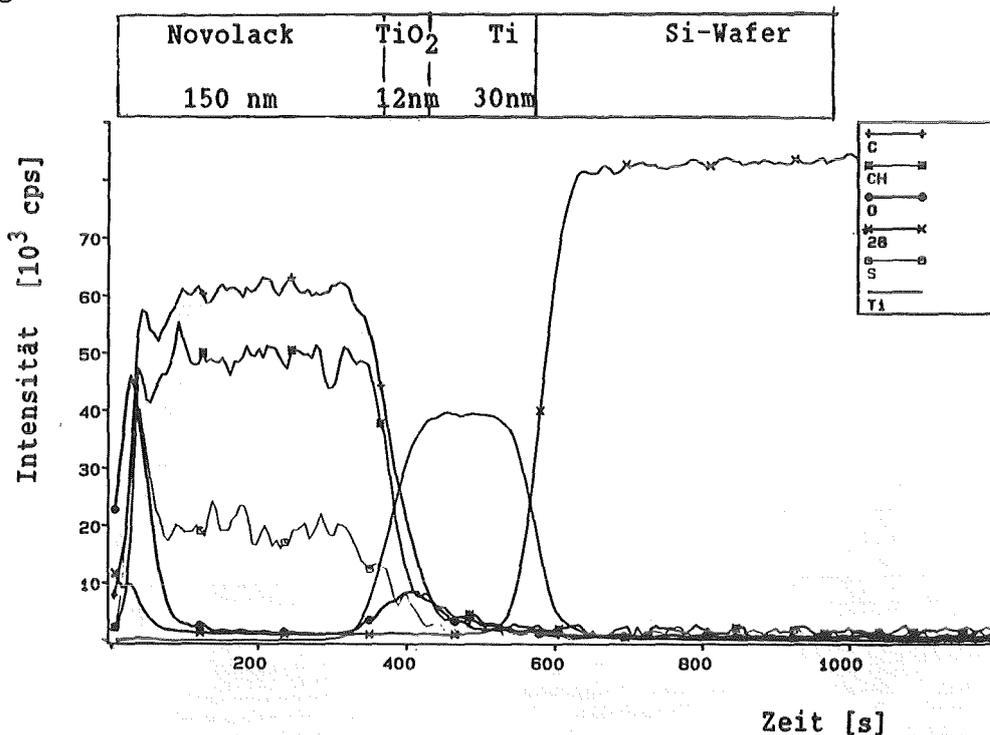


Abb. 21: SNMS-Zeitprofil einer organischen Schicht auf Si

Man erkennt sehr gut, daß sich nach 30 s stationäre Verhältnisse eingestellt haben. Die schwefelhaltige organische Schicht wurde nicht nur am C bzw. CH-Signal sondern auch am S-Signal verfolgt. Die organische Schicht verläuft, gemessen bei jeweils 50 % des Signalabfalls, von 30 s bis 386 s. Interessant ist noch der Verlauf des Sauerstoffs und des Titans. Nach vorliegenden Informationen sollte es sich um einen ursprünglich mit Titan besputterten Si-Wafer handeln, dessen Titan-Schicht durch Ätzen wieder entfernt

worden war und auf den dann die organische Schicht aufgeschleudert wurde. Man kann jedoch sehr gut erkennen, daß ein Rest der Titan-Schicht noch auf dem Si-Wafer verblieben ist. Das Tiefenprofil zeigt auch, daß die Titan-Schicht an der Oberfläche, d. h. in diesem Fall an der Grenzfläche zur organischen Schicht, mit einer Oxidschicht ( $\text{TiO}_2$ ) bedeckt war. Erkennlich ist dies am Verlauf des O-Signals und des Ti-Signals. Besser und eindringlicher kann die Leistungsfähigkeit von SNMS-Tiefenprofilen kaum demonstriert werden. Aus der Schichtdicke der organischen Schicht läßt sich ein Tiefenvorschub von 0,43 nm/s berechnen. Die Tiefenauflösung, gemessen aus dem Abfall des C-Signals nach der  $2\sigma$ -Definition, beträgt 34 nm. Mit Tiefenvorschüben von 0,13 nm/s für die  $\text{TiO}_2$ -Schicht bzw. 0,26 nm/s für die Ti-Schicht [21] wurden die Schichtdicken berechnet. Danach beträgt die Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht 12 nm und die Dicke der Ti-Schicht 30 nm.

#### 4.1.2.2.4 Mehrschichtsystem

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sich eine einzelne dünne org. Schicht mit SNMS gut verfolgen läßt, sollte bewiesen werden, daß sich auch mehrere abwechselnde organische Schichten gut voneinander unterscheiden lassen. Als Mehrschichtsystem wurde eine Probe verwendet, die aus insgesamt fünf Schichten bestand, welche durch Langmuir-Blodgett-Technik auf einen Si-Wafer aufgebracht worden waren. Jede einzelne dieser fünf Schichten bestand aus mehreren Monolagen Pb-Stearat bzw. 2-Docosylamino-5-Nitropyridin (DCANP). Die Abfolge der einzelnen Schichten und deren Dicke sind in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Die Pb-Stearat-Schicht wurde anhand des Isotops  $^{208}\text{Pb}$  verfolgt. Der Anteil des Isotops  $^{208}\text{Pb}$  an der natürlichen Isotopenverteilung für Blei beträgt 52,35 %. Aus diesem Grund muß bei der Bestimmung des relativen Detektionsfaktors für

Blei die  $^{208}\text{Pb}$ -Signalintensität mit dem Faktor 1,87 multipliziert werden. Die DCANP-Schicht wurde am Verlauf des N-Signals verfolgt.

In Abbildung 22 ist das Zeitprofil des organischen Mehrschichtsystems dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Signalverläufe für C 8-fach bzw. für CH, N und  $^{208}\text{Pb}$  40-fach vergrößert dargestellt.

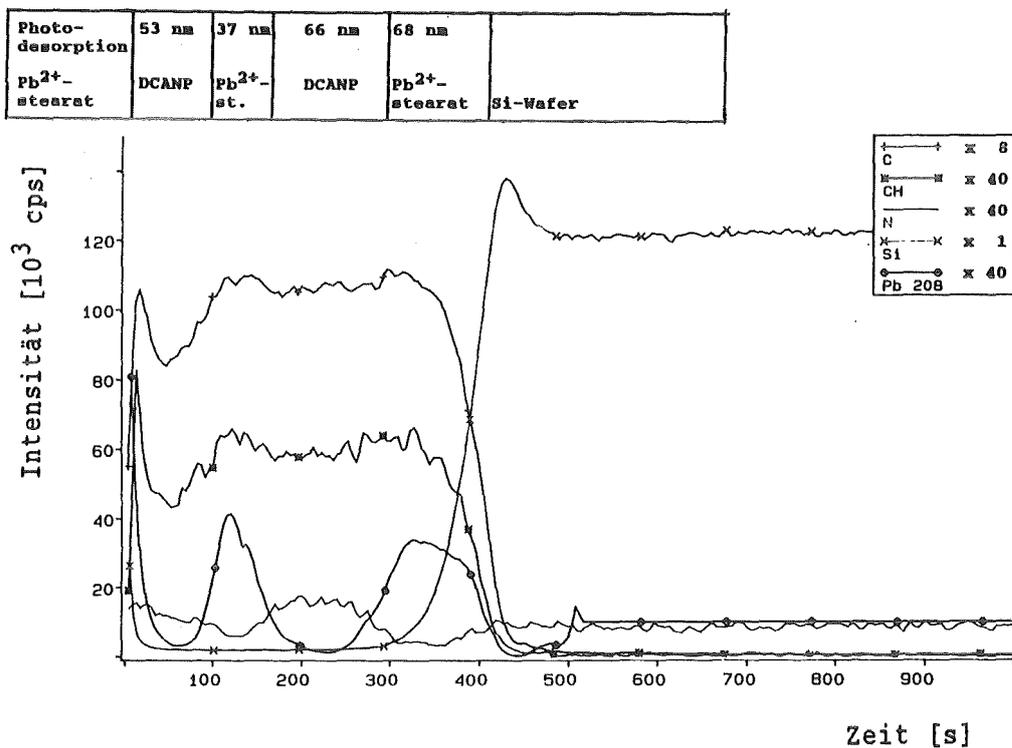


Abb. 22: SNMS-Zeitprofil eines org. Mehrschichtsystems

Der Signalverlauf zeigt zu Beginn den erwarteten Verlauf, nämlich einen verzögerten Signalanstieg während der Einstellung des Sputtergleichgewichts und dem Abtrag von Kontaminationen. Danach sollte aber als oberste Schicht eine Pb-Stearatschicht folgen. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Der steile Abfall des  $^{208}\text{Pb}$ -Signals deutet zwar auf Reste einer bleihaltigen Schicht hin, am Verlauf des N-Signals und analog dazu des  $^{208}\text{Pb}$ -Signals kann man jedoch

erkennen, daß sehr bald nach Sputterbeginn eine DCANP-Schicht gesputtert wird. Darauf folgen die Schichten in der angegebenen Reihenfolge. Von den ursprünglich 5 Schichten fehlt also die oberste Pb-Stearatschicht. Aus der Zeit die für das Durchsputtern der restlichen 4 Schichten benötigt wurde, ist ein mittlerer Tiefenvorschub von 0,6 nm/s errechnet worden. Die Tiefenauflösung ermittelt durch den Abfall des C-Signals an der Organik/Si-Grenzschicht, beträgt 30 nm.

Bemerkenswert ist der Verlauf des CH und des C-Signals. Bildet man das CH/C-Verhältnis der Signalintensitäten so erhält man für DCANP 0,10 und für Pb-Stearat 0,12. Das theoretische H/C-Verhältnis für DCANP beträgt 1,81 und für Pb-Stearat 1,94. Innerhalb einer Messung können also geringe Unterschiede des relativen Wasserstoffgehaltes verschiedener Verbindungen nachgewiesen werden. Im Vergleich zu der Bestimmung des CH/C-Verhältnisses bei verschiedenen, voneinander unabhängigen Messungen ist damit eine feinere Unterscheidung möglich.

Um dem Phänomen des Verschwindens der obersten Pb-Stearatschicht auf die Spur zu kommen, wurde versucht das Tiefenprofil einer 60 nm dicken Pb-Stearatschicht auf einem Si-Wafer aufzunehmen. Von der Pb-Stearatschicht konnten jedoch weder Blei noch Kohlenstoff nachgewiesen werden. Es wurden lediglich Signale vom Silizium des Wafers erhalten.

Um auszuschließen, daß die Pb-Stearatschicht abgepumpt wird und nur noch der unbeschichtete Si-Wafer zurückbleibt, wurde die Probe ins Vakuum gebracht und bei ausgeschaltetem Plasma, 15 min bei  $3,8 \cdot 10^{-3}$  mbar Argondruck, gekühlt stehen gelassen. Nach dem Ausschleusen war die Probe augenscheinlich unverändert. Die Pb-Stearatschicht wurde also nicht abgepumpt.

Die Frage, was mit der Pb-Stearatschicht passiert sein könnte, wurde durch folgendes Experiment geklärt. Die Probe wurde ins Vakuum gebracht und bei eingeschaltetem Plasma, 30

s bei  $3,8 \cdot 10^{-3}$  mbar, gekühlt stehen gelassen. Der wesentliche Unterschied zum vorhergehenden Experiment besteht darin, daß das Plasma eingeschaltet war, jedoch keine Targetspannung angelegt wurde, d. h. die Probe war zusätzlich dem violetten Licht des Plasmas ausgesetzt, wurde aber nicht gesputtert. Nach dem Ausschleusen war die vorher gelbliche Probe nun siliziumgrau, d. h. auch ohne Anlegen einer Targetspannung bzw. ohne Sputterprozeß, war die Pb-Stearatschicht verschwunden. Wahrscheinlich wurde das Pb-Stearat durch das Licht des Plasmas desorbiert (Photodesorption). Diese Vermutung wird durch Hinweise aus der Literatur [57] erhärtet.

Zur besseren Übersicht sind die bisher gemessenen Tiefenvorschübe und Tiefenauflösungen in organischem Material in Tabelle 4 noch einmal zusammengefasst.

Verbindung	Tiefenvorschub	Tiefenauflösung
Ethoxyethylacetat	0,58 nm/s	Aufladung
Novolack	0,43 nm/s	34 nm
DCANP + Pb-Stearat	0,60 nm/s	30 nm
Mittelwert:	0,54 nm/s	32 nm

Tab. 4: Tiefenvorschübe und Tiefenauflösungen organischer Verbindungen ( $E_p = 400$  eV und  $i_p = 0,6$  mA/cm<sup>2</sup>)

#### 4.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Mit dem Tiefenprofil des sehr gut definierten anorganischen, 0,1  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Schichtsystems wurde eine Tiefenauflösung von 9 nm erreicht. Damit wurde die instrumentelle Leistungsfähigkeit bezüglich der Tiefenauflösung mit Plasma-SNMS praktisch demonstriert.

Dicke organische Schichten ( $> 1,6 \mu\text{m}$ ) laden sich auf und können nur mit Aufladungskompensation gemessen werden. Die beste Möglichkeit Aufladung zu verhindern besteht darin, Aufladung nicht erst entstehen zu lassen. Dies kann durch den Beschuß mit schnellen Neutralteilchen, dem sogenannten "Fast-Atom-Bombardment" (FAB), geschehen [58]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Aufladung durch Elektronen des Plasmas ("Seperate Bombardment Mode", SBM) [59] bzw. ("External Bombardment Mode", EBM) [60] oder durch eine separate Elektronenquelle (flood gun) [61] zu kompensieren. Gegenwärtig wird auch an einer Aufladungskompensation durch ein hochfrequentes Wechselfeld gearbeitet [62]. Man kann die Probe auch mit einer elektrisch leitenden Schicht wie z. B. Gold bedampfen. Pulverförmige Proben können zusammen mit elektrisch leitendem Material (Cu-Pulver) zu Tabletten gepresst werden [63]. Die beiden letztgenannten Verfahren sind für die Aufnahme von Tiefenprofilen ungeeignet, da sie die Probe entweder teilweise abdecken oder mechanisch zu sehr beanspruchen. Die einfachste Methode ist die Aufladungskompensation mit einem Gitter [64], [65]. Bei der Verwendung von Gittern muß darauf geachtet werden, daß die Maschenweite möglichst gering und die Transmission möglichst hoch ist. Ist die Dicke bzw. die laterale Ausdehnung einzelner isolierender Schichten verschieden groß, werden die einzelnen Bereiche unter Ionenbeschuß ungleichmäßig abgetragen. Der Abtrag erfolgt bevorzugt an den Randbereichen des Isolators. Die Tiefenauflösung wird durch die Größe eines Isolators und die Maschenweite eines Gitters beeinflusst.

Sind isolierende Schichten hinreichend dünn ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ), so kann auf eine Aufladungskompensation verzichtet werden. Für solche organischen Schichten wurde eine effektive Tiefenauflösung von 30 nm erreicht. Die im Vergleich zu anorganischen Schichten um den Faktor 3 schlechtere Tiefenauflösung könnte mit einer Veränderung der Grenzschicht beim Übergang der organischen Schicht zum Si-Substrat während des Sputterprozesses zusammenhängen. Möglicherweise wird durch die intermediäre Bildung von SiC aus dem Kohlenstoff der organischen Schicht und dem Silizium des Substrats die Tiefenauflösung verschlechtert. Ein weiterer Grund für die schlechtere Tiefenauflösung bei den organischen Schichten könnte darin liegen, daß diese nicht so exakt und homogen waren wie die anorganischen Schichten.

Die Tiefenvorschübe für  $E_p = 400 \text{ eV}$  und  $i_p = 0,6 \text{ mA/cm}^2$  in organischen Materialien betragen 0,58 nm/s für Ethoxyethylacetat, 0,43 nm/s für die Novolack-Schicht und 0,6 nm/s mittlerer Tiefenvorschub für Pb-Stearat und DCANP. Für organisches Material erhält man einen mittleren Tiefenvorschub von 0,54 nm/s. Der Tiefenvorschub in organischen Materialien scheint kaum abhängig von der Art der organischen Verbindung zu sein. Vergleicht man den mittleren Tiefenvorschub in organischen Materialien von  $0,90 \text{ nm/s} \pm 20 \%$  bezogen auf eine Primärionenstromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$  mit dem anorganischen Materialien [66] von  $0,41 \text{ nm/s} \pm 40 \%$  (Primärionenstromdichte  $1 \text{ mA/cm}^2$ ), so stellt man einen höheren Tiefenvorschub in organischen Materialien fest. Für organisches und anorganisches Material kann man die Zeitachse mit einem mittleren Tiefenvorschub von 0,65 nm/s in guter Näherung in die Tiefenachse umrechnen. Damit können selbst komplexe Mischungen aus Salzen, Oxiden und organischen Verbindungen, wie dies z. B. Außenluftaerosole darstellen, tiefenaufgelöst analysiert werden. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Tiefenvorschubs bei unbekannter Schichtdicke stellt die interne Tiefenskalierung dar [21].

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Photodesorption, die zum ersten Mal im Zusammenhang mit Plasma-SNMS beschrieben wurde. Photonen des Plasmas können offenbar die Desorption von Molekülen sowie die Dissoziation einzelner Bindungen bewirken. Dieser Effekt ist besonders im Hinblick auf photolabile organische Verbindungen zu beachten. Bei der Analyse UV-empfindlicher Substanzen mit Plasma-SNMS muß also mit Veränderungen der Probe gerechnet werden. Durch die Verwendung von Elektronenstrahl-SNMS können jedoch auch UV-empfindliche Proben analysiert werden.

## 4.2. SIMS

Die quantitative Elementbestimmung organischer Verbindungen mit SIMS ist, wegen der je nach Matrix um mehrere Größenordnungen schwankenden Detektionsfaktoren und der Vielzahl mehratomiger Fragmente, ungeeignet. Es ist geprüft worden, inwieweit die mehratomigen Sekundärionen zur Charakterisierung organischer Verbindungen herangezogen werden können. Eine ortsauflösende Analyse erfordert eine dynamische Betriebsweise mit einer genügend hohen Primärionenstromdichte, wobei die Emission höhermolekularer Cluster gering ist. Höhermolekulare Cluster wären zudem bei Vorliegen eines komplexen Gemisches kaum zuzuordnen. Es wurde deshalb versucht, mit sicher erkennbaren kleinen Clustern zu einer Verbindungscharakterisierung zu kommen. Ein Maximum an Molekülinformation erhielte man zwar mit statischer SIMS bei genügend geringer Primärionenstromdichte. Dabei ist aber der Materialabtrag so gering, daß nur die äußerste Oberfläche (Monolage) erfasst würde. Darüberhinaus ist der Informationsgehalt wegen der eher zufälligen Anwesenheit von Molekülen in der Oberfläche sehr fraglich.

### 4.2.1 Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster

Die Abhängigkeit der Signalmuster von der Primärionendosis wurde am Beispiel des Atrazins untersucht. Spektren positiver bzw. negativer Sekundärionen werden im folgenden mit SIMSp bzw. SIMSn bezeichnet. In Abbildung 23 und 24 ist das statische SIMSp-Spektrum und das dynamische SIMSp-Spektrum bzw. in Abbildung 25 und 26 das stat. SIMSn-Spektrum und das dyn. SIMSn-Spektrum von Atrazin dargestellt. Da die Signale mit steigender Masse abnehmen und in keinem Fall ein Molekülpeak gefunden wurde, sind die Spektren nur bis zu einer Masse von 75 D abgebildet.

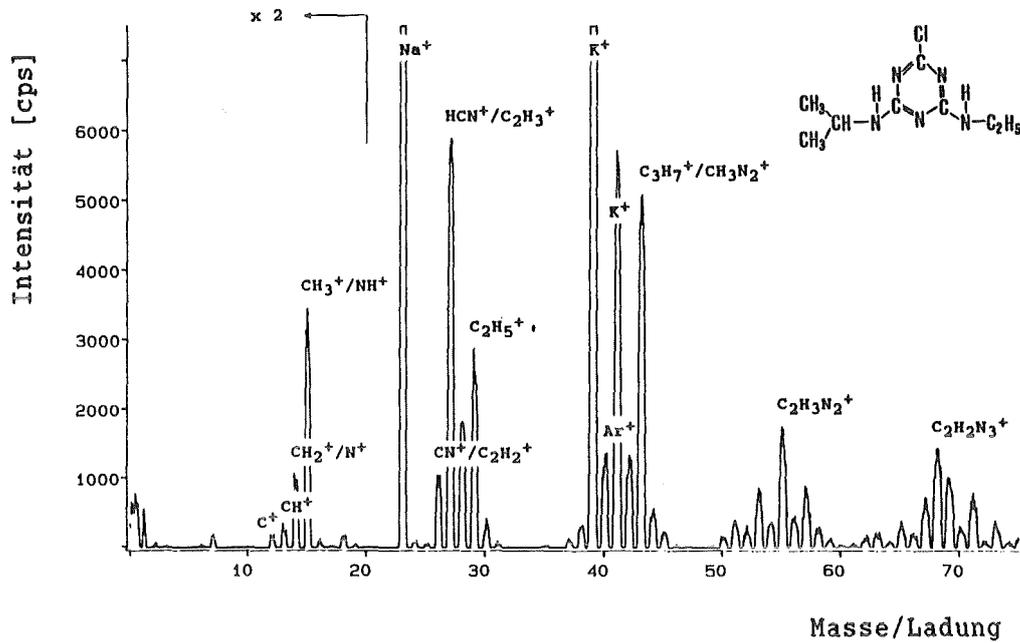


Abb. 23: Stat. SIMSp-Spektrum von Atrazin  
( $E_p = 5 \text{ keV}$ ,  $i_p = 0,008 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ )

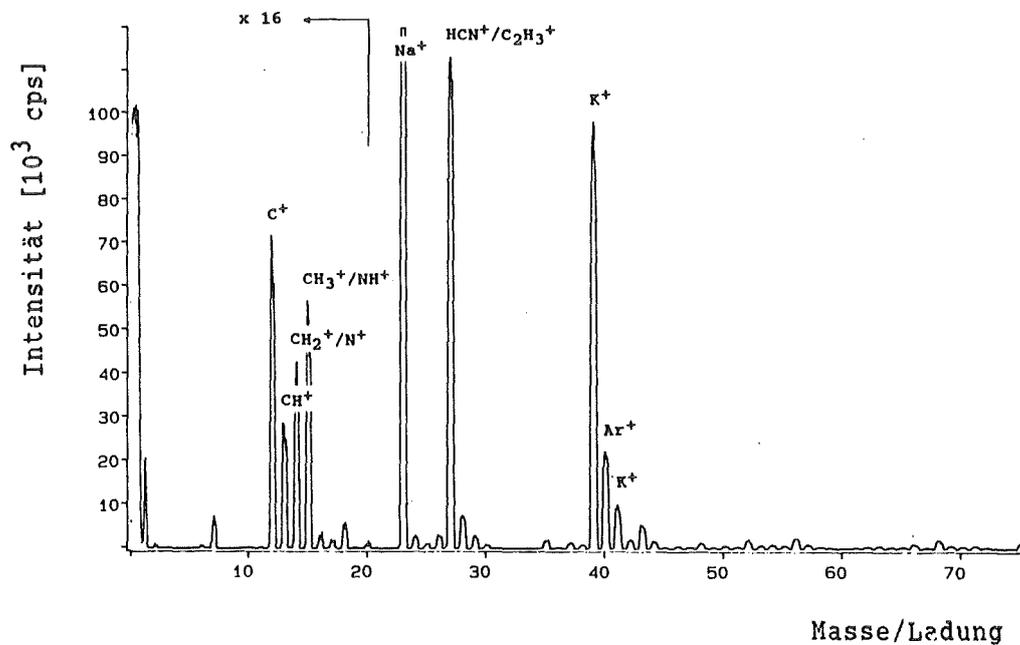


Abb. 24: Dyn. SIMSp-Spektrum von Atrazin  
( $E_p = 5 \text{ keV}$ ,  $i_p = 40 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ )

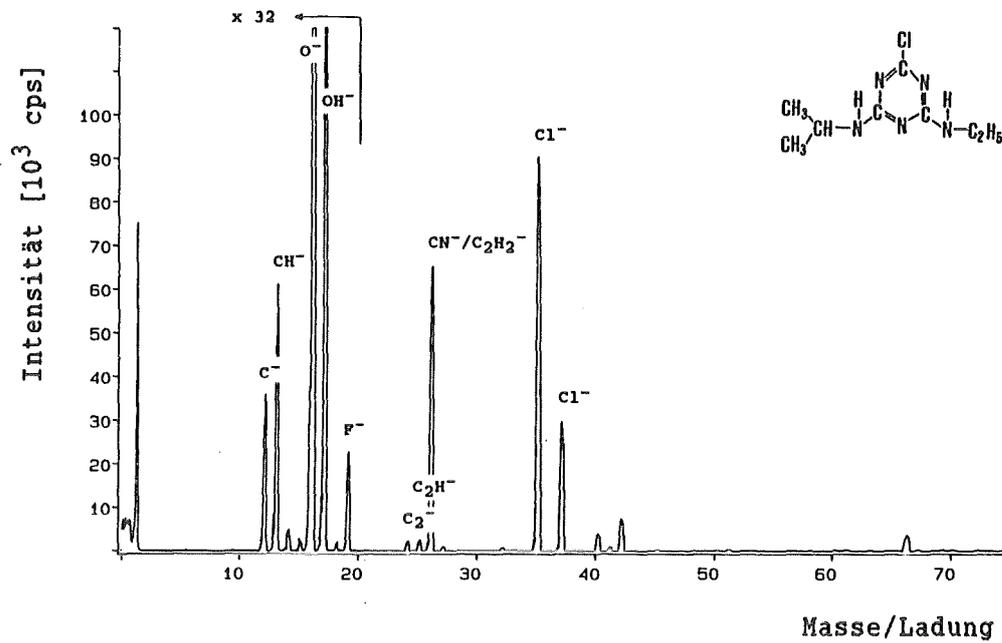


Abb. 25: Stat. SIMSn-Spektrum von Atrazin  
( $E_p = 5$  keV,  $i_p = 0,008 \mu A/cm^2$ )

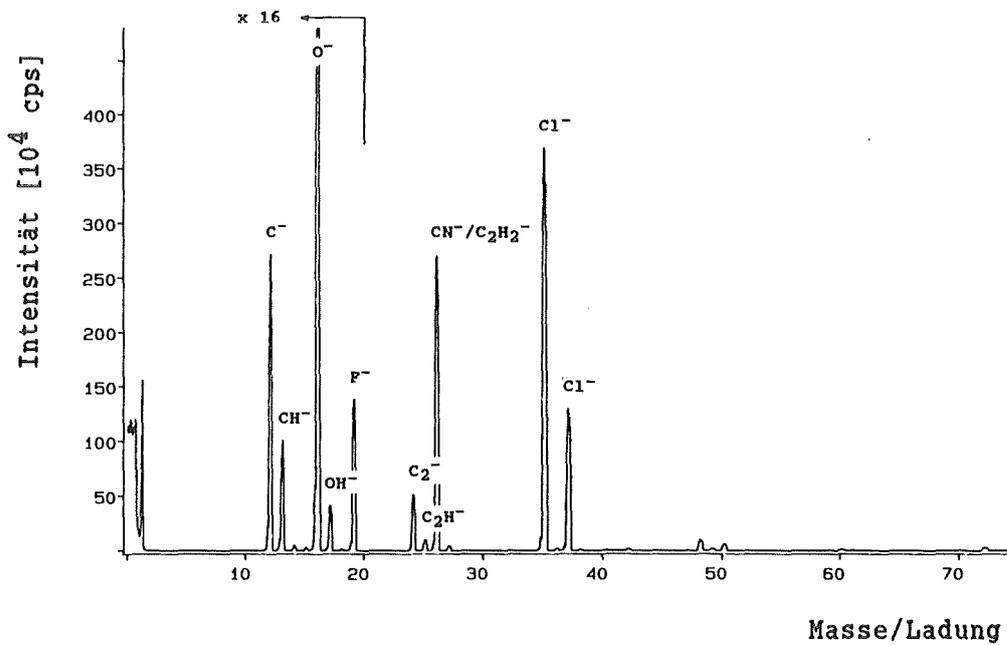


Abb. 26: Dyn. SIMSn-Spektrum von Atrazin  
( $E_p = 5$  keV,  $i_p = 40 \mu A/cm^2$ )

Der Primärionenstrom konnte durch Änderung des Emissionsstroms der Ionenkanone auf insgesamt sieben Stufen (0,001 mA, 0,03 mA, 0,1 mA, 0,3 mA, 1 mA, 3 mA und 10 mA) eingestellt werden. Dargestellt wurden die statischen Spektren mit einem Emissionsstrom von 0,001 mA entsprechend einer Primärionenstromdichte von  $i_p = 0,008 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und die dynamischen Spektren mit einem Emissionsstrom von 10 mA entsprechend einer Primärionenstromdichte von  $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Primärionenenergie (5 keV), die Meßzeit (1000 s) und der Primärionenstrahldurchmesser (ca. 2 mm) wurden dabei konstant gehalten.

Sowohl in den SIMSp als auch in den SIMSn-Spektren fällt im Vergleich zu den SNMS-Spektren auf, daß das C-Signal nicht das intensivste Probensignal ist. Die Spektren enthalten eine Vielzahl von Signalen mehratomiger Sekundärionen.

Vergleicht man SIMSp-Spektren von Atrazin mit organischen EI-Massenspektren [67], so kann man nur bei statischer Betriebsweise gewisse Analogien entdecken. Hierzu gehören Signale bei 43 D ( $\text{CH}_3\text{N}_2^+$ ), 55 D ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$ ) und 68 D ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^+$ ) [68] und weniger ausgeprägt Signale bei 44 D ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$ ) und 58 D ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}^+$ ), die durch die Abspaltung der Seitenketten in Position 4 und 6 des 1,3,5-Triazinringes entstanden sind. Signale welche durch Abspaltung von HCN aus dem 1,3,5-Triazinring entstehen [69], wie z. B.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$  bei 54 D sind nur wenig intensiv. Dynamische SIMS-Spektren von Atrazin weisen so gut wie keine Ähnlichkeiten mehr zu organischen EI-Massenspektren auf.

Bei den statischen und den dynamischen SIMSp-Spektren ist das höchste Signal des Atrazins das  $\text{HCN}^+$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , gefolgt von  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  (i-Propyl-Gruppe) bzw.  $\text{CH}_3\text{N}_2^+$ . Allgemein dominieren die Signale der elektropositiven Elemente, z. B. Natrium und Kalium, wobei in Abbildung 23 und 24 das  $\text{Na}^+$ -Signal und das  $\text{K}^+$ -Signal, von Verunreinigungen stammen. Um die Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster zu

demonstrieren, wurde das Verhältnis aus den Intensitäten des dynamischen SIMSp-Spektrums zum statischen SIMSp-Spektrum gebildet. Die Reproduzierbarkeit beträgt dabei im Mittel ca. 25 %. In Abbildung 27 ist das Intensitätsverhältnis von 10 intensiven SIMSp-Signalen aufgetragen.

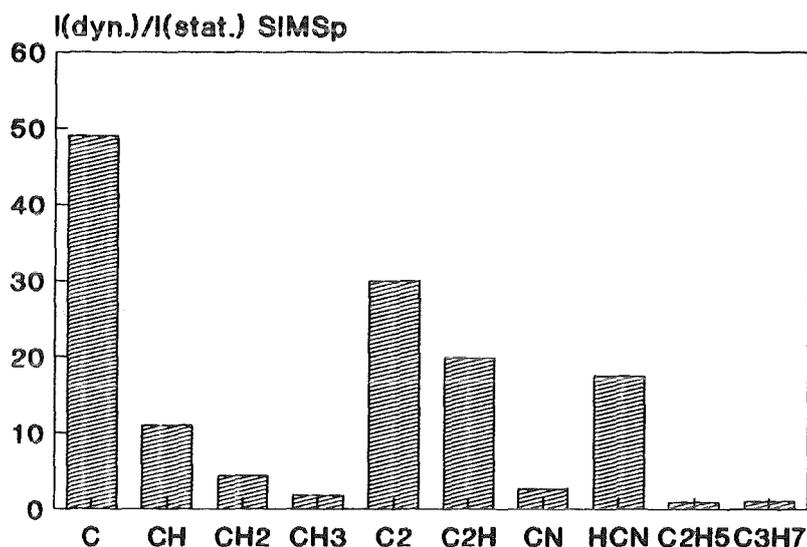


Abb. 27: Vergleich von Intensitäten des dyn. zum stat. SIMSp-Spektrums von Atrazin

Am stärksten ist die Veränderung des  $C^+$ -Signals, welches beim Vergleich dyn. zu stat. SIMSp um das 50-fache zunimmt. Man sieht, daß die Signale in der Reihe  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  ( $N^+$ ),  $CH_3^+$  ( $NH^+$ ) sowie in der Reihe  $C_2^+$ ,  $C_2H^+$ ,  $CN^+$  ( $C_2H_2^+$ ) mit steigender Primärionenstromdichte abnehmen. Eine Ausnahme bildet das  $HCN^+$  ( $C_2H_3^+$ ) -Signal.

Bei den statischen und dynamischen SIMSn-Spektren ist das höchste Signal des Atrazins das  $Cl^-$  gefolgt von  $CN^-$  bzw.  $C_2H_2^-$ . Unter den  $C^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_3^-$  und  $C_4^-$ -Signalen ist das  $C_2^-$ -Signal mit Abstand das höchste. Das  $C^-$ -Signal spielt im Vergleich zu den übrigen Signalen des Spektrums eine untergeordnete Rolle. Allgemein dominieren die Signale der elektronegativen Elemente, z. B. Sauerstoff und Chlor, wobei

in Abbildung 25 und 26 das  $O^-$ -Signal von Verunreinigungen und das  $Cl^-$ -Signal vom Atrazin stammt. Es fällt auch auf, daß SIMSn-Spektren ärmer an Signalen sind als SIMSp-Spektren. Um die Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster zu demonstrieren, wurde das Verhältnis aus den Intensitäten des dynamischen zum statischen SIMSn-Spektrums gebildet. In Abbildung 28 ist das Intensitätsverhältnis von 10 intensiven SIMSn-Signalen aufgetragen.

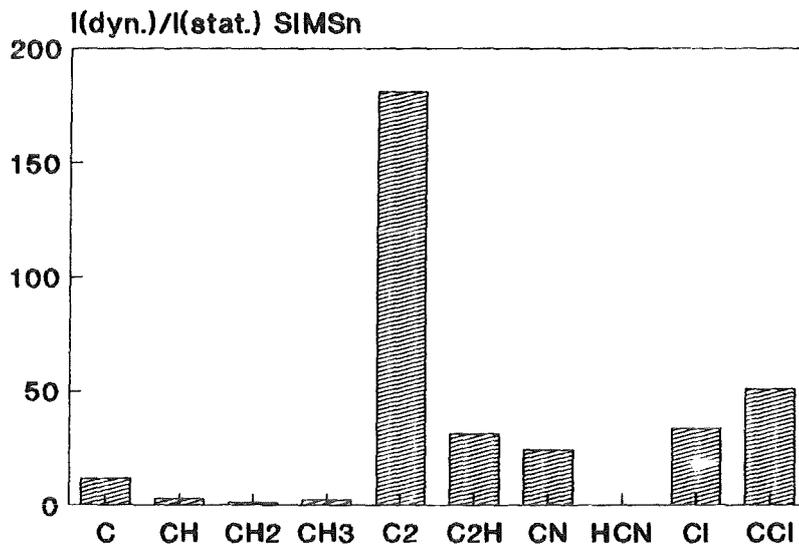


Abb. 28: Vergleich von Intensitäten des dyn. zum stat. SIMSn-Spektrums von Atrazin

Am stärksten ist die Veränderung des  $C_2^-$ -Signals, welches um das 180-fache zunimmt. Es fällt auf, daß alle Signale relativ zum  $C_2^-$ -Signal abnehmen. Man sieht aber auch hier, daß die Signale in der Reihe  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $CH_2^-$  ( $N^-$ ),  $CH_3^-$  ( $NH^-$ ) sowie der Reihe  $C_2^-$ ,  $C_2H^-$ ,  $CN^-$  ( $C_2H_2^-$ ) mit steigender Primärionenstromdichte abnehmen. Die Abweichung beim  $CH_3^-$ -Signal wird wahrscheinlich durch Überlagerung mit dem  $NH^-$ -Signal verursacht. Auffällig ist die Zunahme des  $CCl^-$ -Signals im Vergleich zum  $Cl^-$ -Signal. Mit dynamischen SIMSn-Spektren sollte der Nachweis von chlororganischen Verbindungen möglich sein.

#### 4.2.2 Charakterisierung des Molekülaufbaus

Zur Charakterisierung des Molekülaufbaus eignet sich SIMS besonders wegen der Emission mehratomiger Fragmente. Wie im letzten Kapitel gezeigt, erhält man bei dynamischer SIMS-Betriebsweise, wie sie für eine tiefenaufgelöste Analyse benötigt wird, bevorzugt kleine Cluster. Welche Informationen aus dynamischen SIMS-Spektren zu erhalten sind, soll im nächsten Kapitel an einem Beispiel erläutert werden.

##### 4.2.2.1 Gerüstinformation und funktionelle Gruppen

Durch Fragmente wie  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  usw. sollte man, wie aus der organischen Massenspektrometrie bekannt ist [14], auf das Gerüst organischer Verbindungen schließen können. Ebenso erwartet man typische Signale wie z. B. OH, CN und CCl von funktionellen Gruppen.

In Abbildung 29 sind einige auf  $\text{C}^+$  normierte Signale der dynamischen SIMSp-Spektren von Atrazin, Acridin, Fluoranthen und Tetracosan aufgetragen.

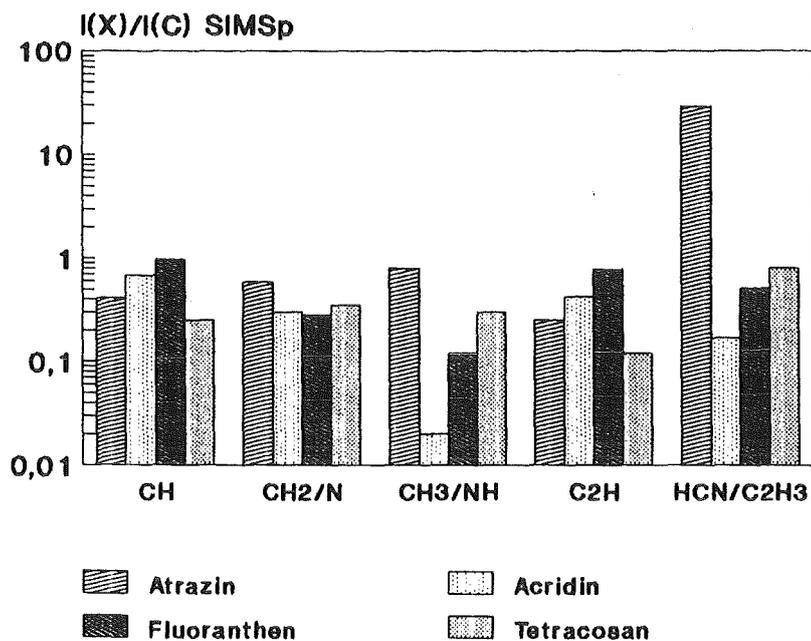


Abb. 29: Signalverhältnisse im SIMSp auf C normiert

Unter den Probensignalen ist besonders das Signalmuster von 12 D - 15 D ( $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  und  $CH_3^+$ ) interessant. Kohlenwasserstoffe wie z. B. Atrazin und Tetracosan die über  $CH_2$  und  $CH_3$ -Gruppen verfügen, liefern auch deren Signale. Reine Aromaten wie z. B. das Acridin und Fluoranthen sollten keine  $CH_2^+$  oder gar  $CH_3^+$ -Signale liefern. Im Falle des Acridins wird jedoch das  $CH_2^+$ -Signal vom  $N^+$ -Signal überlagert. Die  $CH_2^+$  und  $CH_3^+$ -Signale des Fluoranthens deuten auf Verunreinigungen hin. Eine weitergehende Charakterisierung des Kohlenwasserstoffgerüsts durch das  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ -Signalmuster ist unter Berücksichtigung der Interferenzen mit Signalen stickstoffhaltiger Verbindungen wie  $N^+$  und  $NH^+$  möglich. Im Bereich solch kleiner Massen ist die Störung durch Überlagerungen relativ gering. Bei höheren Massen steigt dagegen die Möglichkeit von Interferenzen stark an, so daß SIMS-Spektren von komplexen Mischungen organischer Verbindungen nicht mehr interpretierbar sind. Schon bei den  $C_2H^+$ ,  $C_2H_2^+$  und  $C_2H_3^+$ -Signalen kann eine Überlagerung mit  $Mg^+$  und  $Al^+$  aber auch mit  $CN^+$  und  $HCN^+$  stattfinden. Allgemein werden SIMSp-Spektren von elektropositiven Elementen beherrscht. Hierzu zählen z. B.  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  etc. von Verunreinigungen und  $Ar^+$  vom Beschußgas.

In Abbildung 30 sind die auf  $C_2^-$  normierten Signale der dynamischen SIMSn-Spektren von Atrazin, Acridin, Fluoranthen und Tetracosan aufgetragen. Bei den dynamischen SIMSn-Spektren ist besonders für die Analyse organischer Verbindungen das Signalmuster von 24 D - 26 D ( $C_2^-$ ,  $C_2H^-$  und  $C_2H_2^-$ ) interessant. Es deutet ausschließlich auf organische Verbindungen hin. Überlagerungen mit Magnesium und dessen Isotope sind im SIMSn so gut wie ausgeschlossen. Anorganische kohlenstoffhaltige Verbindungen sollten kein  $C_2H^-$ -Signal liefern. Interferenzen können lediglich auf der Masse 26 D auftreten. Hier kann das  $C_2H_2^-$ -Signal durch das  $CN^-$ -Signal überlagert werden.

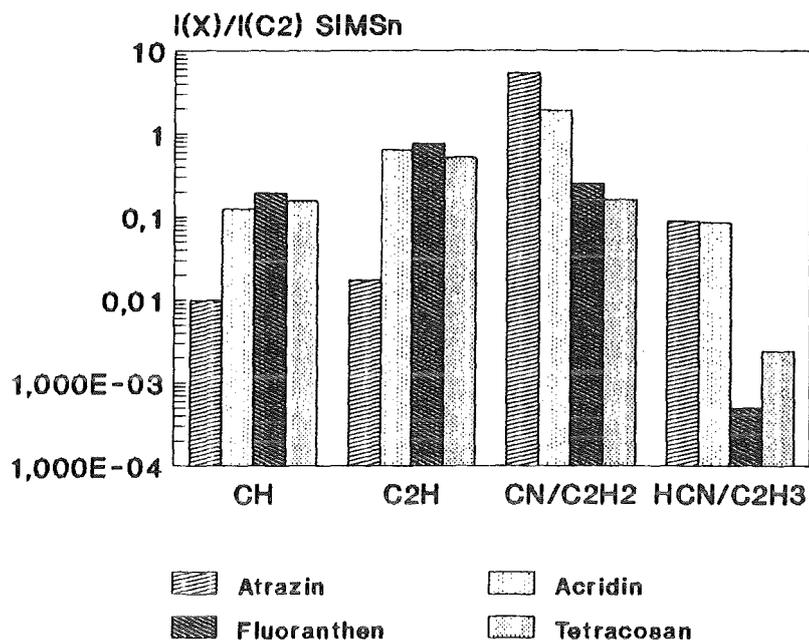


Abb. 30: Signalverhältnisse im SIMSn auf  $C_2$  normiert

Am Beispiel des Atrazins und des Acridins wird deutlich, daß das  $C_2H_2^-$ -Signal durch das  $CN^-$ -Signal überlagert werden kann. Das  $CN^-$ -Signal kann aber wie im nächsten Kapitel beschrieben, zum Nachweis stickstofforganischer Verbindungen benutzt werden. Mit dem  $CCl^-$ -Signal scheint eine Erkennung von chlororganischen Verbindungen möglich zu sein. Eine Hilfe bei der Unterscheidung zu anderen interferierenden Signalen stellt hier das Isotopenmuster des Chlors dar. Wegen der kleinen absoluten Zählraten für  $CCl^-$  ist der Nachweis von sehr geringen Mengen chlororganischer Verbindungen schwierig. Allgemein werden SIMSn-Spektren von Signalen der elektronegativen Elemente beherrscht. Hierzu zählen  $O^-$ ,  $Cl^-$ , etc.

#### 4.2.2.2 Nachweis stickstofforganischer Verbindungen durch das CN<sup>-</sup>-Signal

Aus der Literatur [25] ist bekannt, daß unter statischen Bedingungen anscheinend nicht alle C-N-Einfachbindungen mit SIMSn ein CN<sup>-</sup>-Signal erzeugen. Bei C-N-Doppelbindungen und bei C-N-Dreifachbindungen wird im statischen SIMSn-Betrieb in allen Fällen ein CN<sup>-</sup>-Signal beschrieben. Unter dynamischen Bedingungen ist im Falle des Atrazins und auch des Acridins das CN<sup>-</sup>-Signal, nach dem Cl<sup>-</sup>-Signal, mit Abstand das intensivste Signal. Findet man im SNMS-Spektrum sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff, so kann man aus dem SIMSn-Spektrum das CN<sup>-</sup>-Signal zur weitergehenden Charakterisierung heranziehen. Gestört wird das CN<sup>-</sup>-Signal nur durch das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal. Eine Überlagerung bei einem m/z-Verhältnis von 26 D, mit einem Isotop des elektropositiven Magnesiums, kann im SIMSn praktisch ausgeschlossen werden. Die SIMSn-Spektren von Atrazin, Acridin, Fluoranthen und Tetracosan zeigen, daß das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal immer in Verbindung mit dem C<sub>2</sub>H<sup>-</sup> und dem C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal auftaucht, wobei bei Verbindungen ohne Stickstoff das C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal das intensivste ist. Ist das CN<sup>-</sup>-Signal relativ größer als das C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal und taucht zusätzlich zum CN<sup>-</sup>-Signal im SIMSp noch ein relativ intensives HCN<sup>+</sup>/C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Signal auf, so sollte das auf stickstofforganische Verbindungen hinweisen.

#### 4. 2. 3 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der SIMS-Spektren von Atrazin konnte die Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster gezeigt werden. Mit steigender Primärionendosis nimmt die Bildung kleiner Cluster zu, so daß bei dynamischem SIMS-Betrieb überwiegend niedermolekulare Cluster emittiert werden. Wegen der im Vergleich zu höhermolekularen Sekundärionen kaum auftretenden Identifikationsstörungen durch Masseninterferenzen sind zwei- oder dreiatomige Cluster für die molekulare Charakterisierung

insbesondere in komplexen Mischungen vorteilhaft. Der Vergleich der Intensitäten der dynamischen zu den statischen SIMS-Spektren von Atrazin zeigt, daß steigende Primärionenstromdichten, innerhalb der Reihe C, CH, CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> sowie der Reihe C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, CN bzw. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, sowohl bei den SIMSp als auch bei den SIMSn-Spektren zu einer verringerten Emission höhermolekularer Cluster führen. Bei den SIMSp-Spektren ist die Zunahme für das C<sup>+</sup>-Signal am größten während bei den SIMSn-Spektren die Zunahme des C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signals dominiert. Die Erhöhung der Primärionenstromdichten bewirkt eine relative Verringerung höhermolekularer Cluster.

Man kann anhand einzelner Signalmuster auf die Existenz bestimmter Bindungsverhältnisse schließen, wobei sich bei der Interpretation kleiner Cluster, SIMSn und SIMSp ergänzen. Das Signalmuster der C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sup>-</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe weist ausschließlich auf organische Verbindungen hin, während man durch das CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Signal eine Information über das Kohlenstoffgerüst erhält. Erhält man im SIMSn ein CN<sup>-</sup>-Signal das höher als das C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal ist und wird zusätzlich im SIMSp ein relativ intensives HCN<sup>+</sup>-Signal gefunden, so deutet dies auf organische Stickstoffverbindungen hin. Hilfreich ist außerdem die Erkennung von elektronegativen Elementen in Verbindung mit Kohlenstoff im SIMSn. Eine Erkennung von halogenierten organischen Verbindungen (CCl<sup>-</sup>-Signal) mit SIMSn scheint möglich zu sein.

Allgemein sind komplexe Mischungen wegen der Überlagerung von Signalen, besonders in höheren Massenbereichen nicht mehr identifizierbar. Um solch komplexe Mischungen zu charakterisieren greift man daher in der Praxis zu einer Kombination der verschiedensten analytischen Methoden [70].

#### 4.3 Anwendung auf Aerosolpartikel aus der Außenluft

Die Ergebnisse der Analysen organischer Verbindungen mit SNMS und SIMS wurden auf reale Aerosolpartikel aus der Außenluft angewendet. Die am 14. und 15. 8. 1991 an der Meßstation Karlsruhe West (LfU bzw. UMEG) in verkehrsreicher Lage mit einem Kaskaden-Impaktor gesammelten Aerosolpartikel wurden zunächst mit SNMS auf ihre mittlere elementare Zusammensetzung untersucht. Für die Analysen wurden nur die Impaktorstufen 1 (0,1 - 0,3 µm) und 2 (0,3 - 0,8 µm) benutzt, da diese ca. 70 % der Masse aller gesammelten Partikel enthielten. Infolge des geringen Durchmessers dieser Partikel sollten sich Aufladungseffekte nicht bemerkbar machen. In Abbildung 31 ist das SNMS-Spektrum der Aerosolpartikel (Stufe 1) dargestellt.

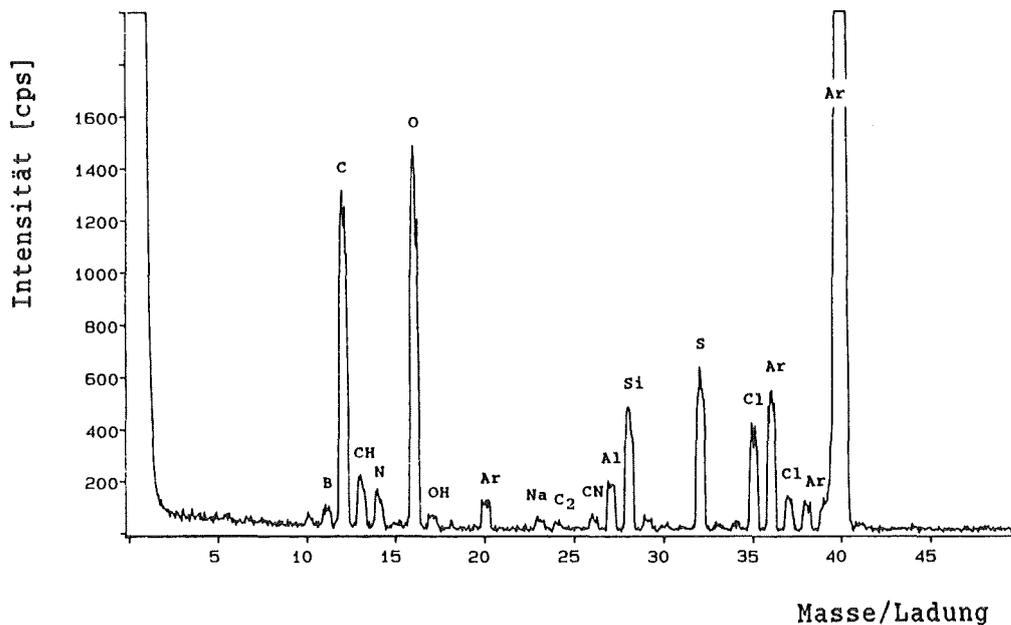


Abb. 31: SNMS-Spektrum von Aerosolpartikeln (Stufe 1)

Das SNMS-Spektrum in Abbildung 31 gibt die gemittelte Volumenzusammensetzung der Aerosolpartikel während einer

Meßzeit von 2000 s wieder. Mit einem mittleren Tiefenvorschub für organische und anorganische Verbindungen von ca. 0,65 nm/s (siehe Kapitel 4.1.2.3) entspricht dies einer Tiefe von ca. 1,3 µm. Ausgewertet wurden Elemente deren Konzentration größer als 0,1 Atom-% war. Gefunden wurden folgende Elemente: C, O, N, S, Cl, Si, Al, K, Na und Mg. Neben den atomaren Signalen der Elemente, waren noch Signale von zweiatomigen Fragmenten wie CH, NH, OH, C<sub>2</sub>, CN, SO und SiO zu erkennen.

In Tabelle 5 ist die mit SNMS ermittelte elementare Zusammensetzung der Aerosolpartikel aus der Außenluft angegeben. Die Konzentrationen wurden mit relativen Elementdetektionsfaktoren [22] bestimmt.

Element	C	O	N	S	Cl	Si	Al	K	Na	Mg
Stufe 1 (Atom-%)	30	30	22	10	3	2	2	1	<1	<1
Stufe 2 (Atom-%)	27	33	22	13	1	1	2	1	<1	<1

Tab. 5: Zusammensetzung von Aerosolpartikeln

Die Aerosolpartikel der Impaktorstufen 1 und 2 unterscheiden sich bezüglich ihrer atomaren Zusammensetzung im wesentlichen durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel. Das CH-Signal zeigt Kohlenwasserstoffverbindungen und Hydrogencarbonat an. Das C<sub>2</sub>-Signal kann sowohl von organischen als auch von anorganischen Kohlenstoffverbindungen hervorgerufen werden. Die berechneten C<sub>2</sub>/C-Signalintensitätsverhältnisse von 0,032 für Stufe 1 und 0,049 für Stufe 2 sprechen jedoch für organische Verbindungen. Das SO-Signal deutet auf die Anwesenheit von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bzw. Sulfit [49] hin. Das NH-Signal wird wahrscheinlich von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und organischen Stickstoffverbindungen hervorgerufen. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei dem anorganischen Anteil der

Aerosolpartikel hauptsächlich um Ammoniumsulfat [71]. Hierfür spricht auch das N/S-Atom-%-Verhältnis von 2 : 1. Für organische Stickstoffverbindungen spricht das CN-Signal, allerdings mit der Einschränkung, daß das CN-Signal auch von Cyaniden hervorgerufen werden kann, was aber sehr unwahrscheinlich ist. Das SiO-Signal weist auf Silikat hin [72].

In Abbildung 32 ist das Tiefenprofil für C, N, O, und S der 0,1  $\mu\text{m}$  - 0,3  $\mu\text{m}$  Aerosolpartikel von Stufe 1 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abbildung 33 das Tiefenprofil der 0,3 - 0,8  $\mu\text{m}$  Aerosolpartikel von Stufe 2 abgebildet. Die Ordinate ist als der prozentuale Anteil der Summe der aufgetragenen Konzentrationen dargestellt.

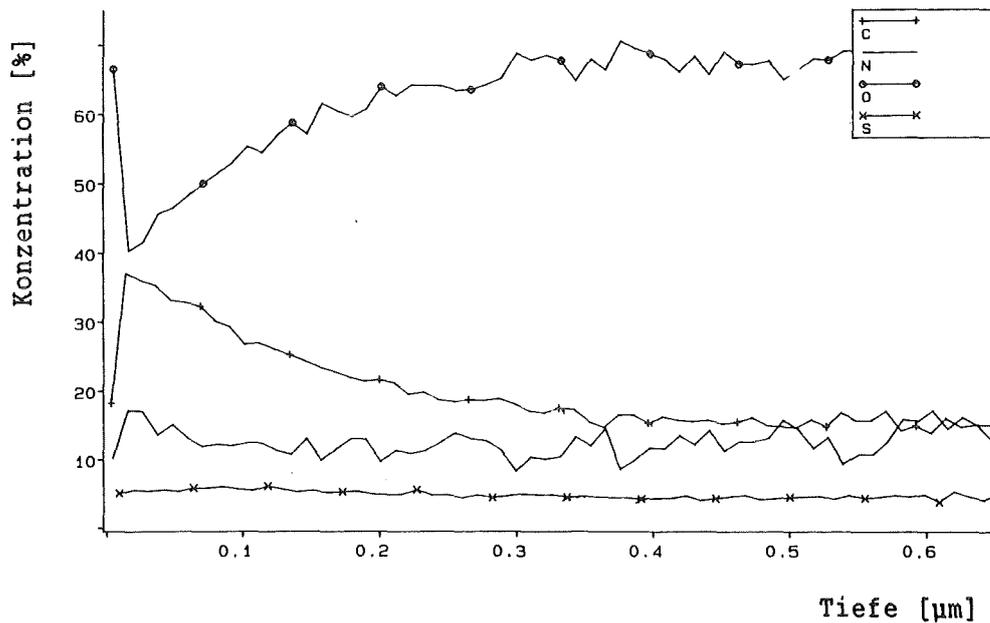


Abb. 32: SNMS-Tiefenprofil von Aerosolpartikeln (Stufe 1)

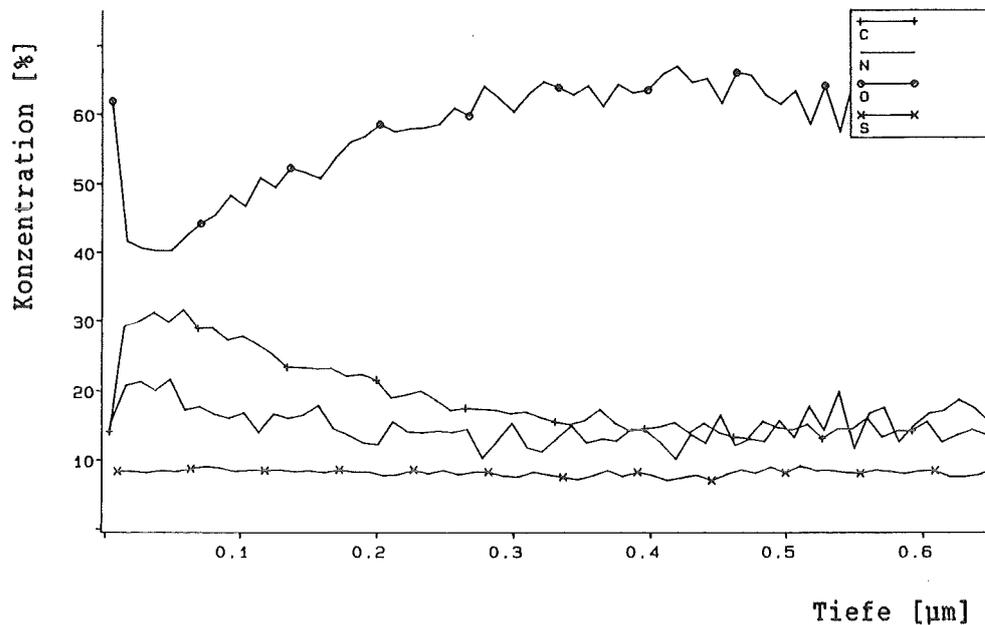


Abb. 33: SNMS-Tiefenprofil von Aerosolpartikeln (Stufe 2)

Sauerstoff ist bei beiden Stufen im Inneren der Partikel angereichert. Da das C-Signal anfangs gegenläufig zum O-Signal verläuft, handelt es sich bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen an der Oberfläche, bis zu einer Tiefe von ca. 0,15 µm, wahrscheinlich nicht um Carbonat oder Hydrogencarbonat.

Der Verlauf des Stickstoffsignals ist für beide Stufen relativ konstant. Da der Verlauf des Schwefelsignals, mit Ausnahme in der äußersten Zone, ebenfalls für beide Stufen relativ konstant ist, könnte es sich zumindest im Inneren der Partikel um Ammoniumsulfat handeln. Hierfür spricht auch das berechnete Atom-%-Verhältnis für N/S von etwa 2 : 1.

Kohlenstoff ist bei beiden Stufen an der Oberfläche angereichert. Zur Charakterisierung des organischen Kohlenstoffs ist in Abbildung 34 das CH/C-Signalintensitätsverhältnis für Stufe 1 und Stufe 2 dargestellt.

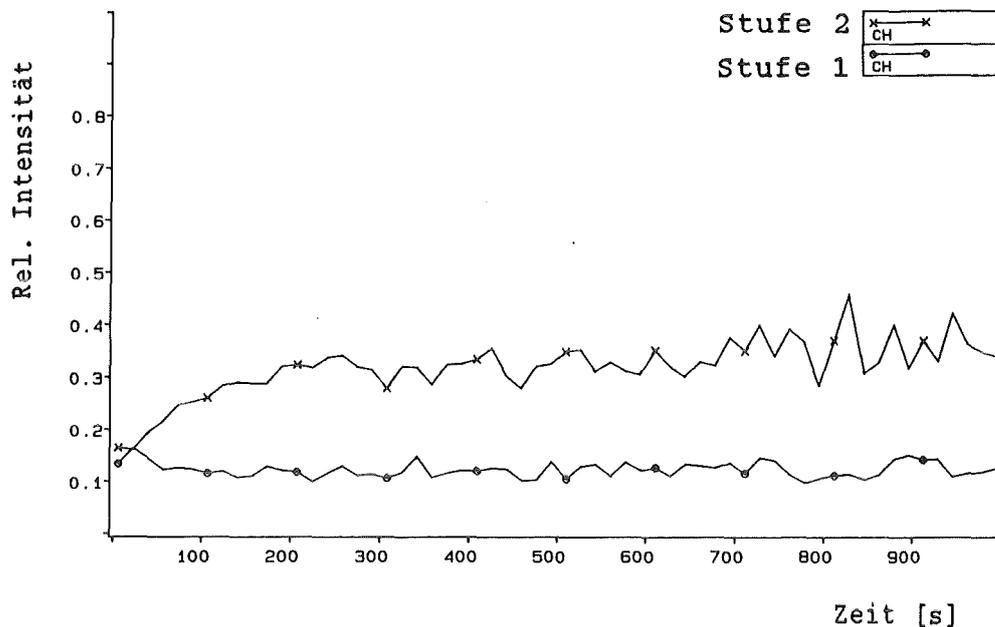


Abb. 34: CH/C-Signalintensitätsverhältnis von Stufe 1 und 2

Bei Stufe 1 verläuft das CH-Signal gleichartig zum C-Signal, d. h. die Kohlenwasserstoffstöchiometrie ändert sich nicht. Das CH/C-Signalintensitätsverhältnis aus Stufe 1 von 0,12 läßt darauf schließen, daß der Kohlenstoff überwiegend von wasserstoffarmen Kohlenstoffverbindungen stammt. Wahrscheinlich handelt es sich beim Kohlenstoff der 0,1 - 0,3  $\mu\text{m}$  Aerosolpartikel von Stufe 1 vorwiegend um aromatisch gebundenen Kohlenstoff (Ruß). Bei den 0,3 - 0,8  $\mu\text{m}$  Aerosolpartikeln von Stufe 2 verläuft das CH-Signal anfangs nicht gleichartig zum C-Signal, d. h. die Kohlenwasserstoffstöchiometrie ändert sich. Aus dem relativen Anstieg des CH-Signals kann man schließen, daß sich wasserstoffärmere organische Verbindungen an der Oberfläche befinden. Das CH/C-Signalintensitätsverhältnis aus Stufe 2 entspricht mit 0,32 dem von wasserstoffreichen Verbindungen.

#### 4.3.1 Diskussionsion der Ergebnisse

Die Analyse der Aerosolpartikel aus der Außenluft mit SNMS hat gezeigt, daß diese im wesentlichen die Elemente C, O, N und S enthalten. Mit Hilfe von relativen Detektionsfaktoren [22] wurden diese Elemente quantifiziert. Konzentrationsverhältnisse sowie das NH- und das SO-Signal sprechen für die Anwesenheit von Ammoniumsulfat, was nach Analysen von Marfels et al [71] für Aerosolpartikel, auch im Bereich Karlsruhe, typisch ist. Mit dem CH/C-Signalintensitätsverhältnis wurde den organischen Verbindungen der Aerosolpartikel in Stufe 1 ein aromatischer Charakter zugeordnet. Es könnte sich dabei um Ruß gehandelt haben. Bei den Aerosolpartikeln in Stufe 2 deutet das CH/C-Signalintensitätsverhältnis auf wasserstoffreiche Verbindungen hin. Die Tiefenprofile der beiden Stufen unterscheiden sich am deutlichsten im Verlauf des C und des CH-Signals. Während Stufe 1 vorwiegend rußtypischen aromatischen Kohlenstoff in homogener Verteilung enthält, scheinen bei Stufe 2 rußtypische wasserstoffarme Kohlenstoffverbindungen nur an der Oberfläche angereichert zu sein. Im Inneren der 0,3 - 0,8 µm Aerosolpartikel von Stufe 2 liegen im Gegensatz zur Fraktion der 0,1 - 0,3 µm Aerosolpartikel von Stufe 1 wasserstoffreiche Kohlenstoffverbindungen vor.

## 5. Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit war die Untersuchung von Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS) und Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) als tiefenauflösende analytische Methoden für die Bestimmung organischer Bestandteile in festen Mikropartikeln aus der Umwelt.

Die erstmalige Anwendung von Plasma-SNMS auf organische Verbindungen ergab, daß die Spektren überwiegend aus Signalen der Atome aller beteiligten Elemente wie C, H, O, N, S, P und Cl zusammengesetzt sind. Daneben findet man Signale mehratomiger Cluster wie CH, C<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H und C<sub>3</sub> sowie für organische Verbindungen mit Heteroelementen zusätzlich Signale wie OH, NH und CN. Deren Intensität nimmt mit steigender Anzahl von Atomen sehr stark ab. Unter den Signalen biatomarer Cluster sind diejenigen aus Elementen mit großer Massendifferenz am intensivsten.

Für die Quantifizierung der Elemente wurden relative Elementdetektionsfaktoren  $D_C(X)$  bestimmt. Die ermittelten relativen Elementdetektionsfaktoren stimmen gut mit relativen atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten überein. Das bedeutet, daß die Signalintensitäten der Atome tatsächlich überwiegend durch die Nachionisation von emittierten neutralen Atomen verursacht werden. Die relativen Elementdetektionsfaktoren für O, N, S und Na in organischen Verbindungen sind im Mittel um  $\pm 30\%$  verbindungsabhängig. Die Abweichungen vom Mittelwert lassen sich durch nichtatomare Emission von Elementen oder von Teilchen mit thermischer Energie erklären. Bei vier Verbindungen waren ionenbeschußinduzierte chemische Reaktionen bzw. von den Photonen des Plasmas verursachte Photodesorption für Nachweisdefizite verantwortlich.

Zur exklusiven Quantifizierung des Wasserstoffs organischer Verbindungen wurde ein Verfahren auf der Basis des CH/C-

Signalintensitätsverhältnisses ausgearbeitet. Man erhält eine lineare Abhängigkeit des CH/C-Verhältnisses von der H/C-Stöchiometrie. Die Abweichung der Werte des CH/C-Verhältnisses für organische Verbindungen von der Proportionalität beträgt im Mittel 15 %. Die Bildung von CH ergab sich als weitgehend unabhängig von der chemischen Struktur einer Verbindung. Da auch Verbindungen ohne C-H-Bindung (Harnstoff oder  $\text{NaHCO}_3$ ) ein C-H-Signal liefern, scheint eher eine statistische Atomkombination von C und H-Atomen als eine direkte Emission von CH, die Clusterbildung in der Einflußzone eines Sputterereignisses zu beherrschen.

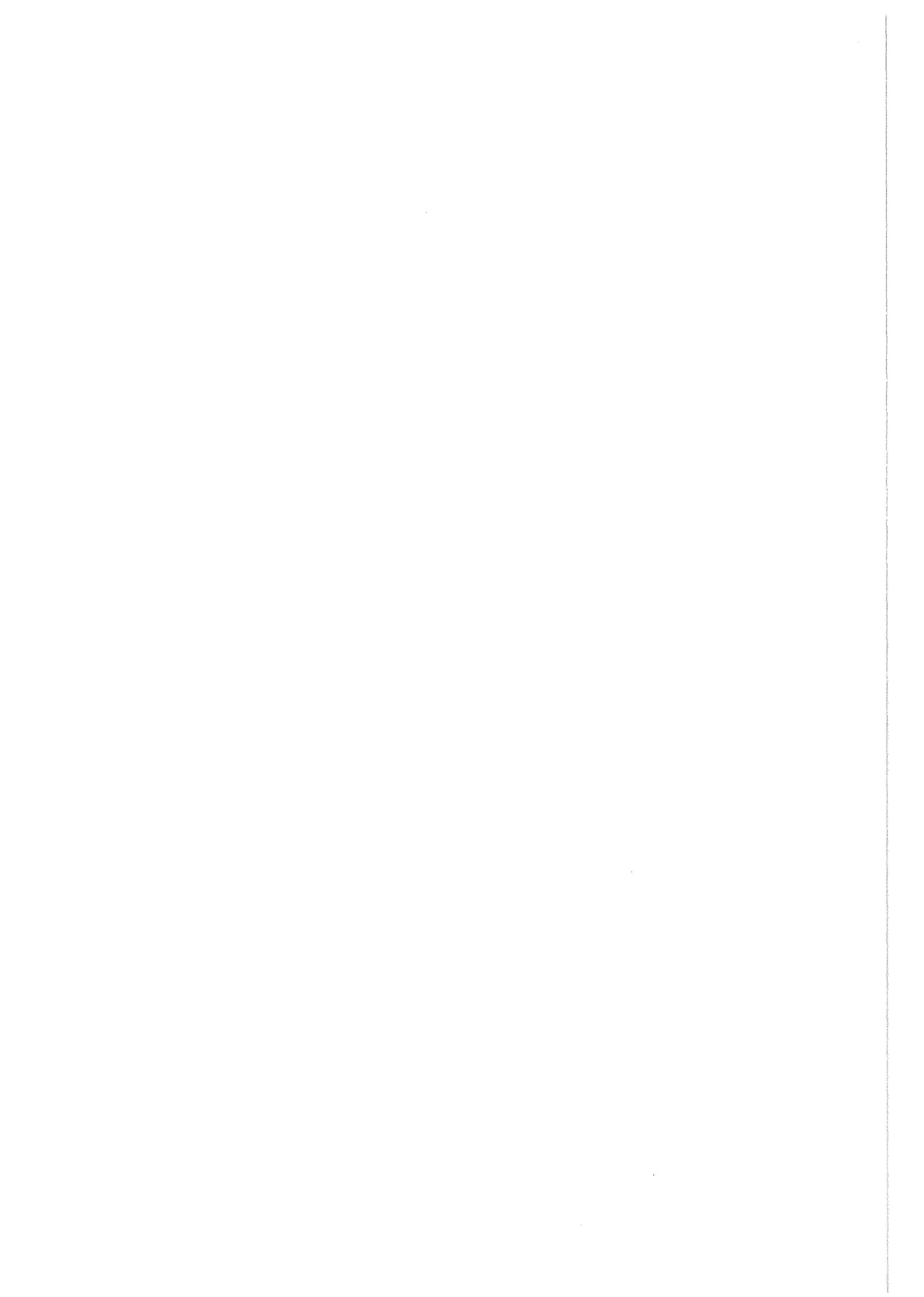
Tiefenprofile von elektrisch isolierenden, geschlossenen organischen Schichten mit SNMS haben sich auch ohne Aufladungskompensation, bis zu Schichtdicken von 0,3  $\mu\text{m}$ , als meßbar erwiesen. Die Tiefenauflösung für organischen Kohlenstoff an der Grenze zu elementarem Silizium, beim Beschuß mit  $\text{Ar}^+$  von 400 eV und einer Primärionenstromdichte von 0,6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , betrug 30 nm. Der Tiefenvorschub in den gemessenen organischen Schichten lag im Mittel bei 0,54 nm/s.

Zur Entwicklung weitergehender Analyseverfahren für organische Verbindungen mit Tiefenauflösung wurden bei substantiellem Materialabtrag SIMS Spektren aufgezeichnet und exemplarisch auf ihren Informationsgehalt für eine molekulare Charakterisierung geprüft. Die Untersuchung der Primärionendosisabhängigkeit der Signalmuster am Beispiel des Atrazins hat ergeben, daß mit steigender Primärionendosis der relative Anteil kleiner Cluster im Spektrum zunimmt. Bei den SIMSp-Spektren ist die Zunahme für das  $\text{C}^+$ -Signal am größten, während bei den SIMSn-Spektren vor allem die Zunahme des  $\text{C}_2^-$ -Signals dominiert. Bei dynamischen SIMSp-Spektren weisen besonders das  $\text{CH}_3^+/\text{NH}^+$ -Signal auf das Gerüst und das  $\text{HCN}^+/\text{C}_2\text{H}_3^+$ -Signal auf organische Stickstoffverbindungen hin. Bei dynamischen SIMSn-Spektren weist das  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{CN}^-$ -Signalmuster im allgemeinen auf organische Verbindungen hin. Stickstoffhaltige organische Verbindungen können durch

Vergleich der  $C_2^-$ ,  $CN^-/C_2H_2^-$ ,  $HCN^-/C_2H_3^-$  und  $HCN^+/C_2H_3^+$ -Signalintensitäten bzw. deren Muster ermittelt werden.

Die Analyse von Aerosolpartikeln aus der Außenluft mit SNMS hat gezeigt, daß diese im wesentlichen die Elemente C, O, N und S enthalten. Signale wie NH, SO, CH und CN deuten auf Ammoniumsulfat und organische Verbindungen als Hauptkomponenten hin. Sauerstoffhaltige Verbindungen wie das Ammoniumsulfat befinden sich eher im Kern der Aerosolpartikel, während organische Verbindungen bis zu einer Tiefe von ca. 0,15  $\mu m$  im Oberflächenbereich angereichert sind. Mit dem CH/C-Signalintensitätsverhältnis ergab sich für die organischen Bestandteile der 0,1 - 0,3  $\mu m$  Aerosolpartikel, über die gesamte Tiefe, ein rußtypischer aromatischer Charakter. Bei den 0,3 - 0,8  $\mu m$  Aerosolpartikeln dominieren im Kern wasserstoffreiche Kohlenstoffverbindungen, während im Oberflächenbereich aromatische organische Verbindungen angereichert sind.

Die Anwendung von Plasma-SNMS auf organische Verbindungen hat gezeigt, daß mit Ausnahme störender Ionenbeschußinduzierter chemischer Reaktionen und Photodesorption durch die Photonen des Plasmas, Elemente organischer Feststoffe tiefenaufgelöst analysiert werden können. Eine weitergehende molekulare Charakterisierung organischer Verbindungen kann mit SIMS an Hand mehratomiger Fragmente und durch Vergleich geeigneter Signalmuster erfolgen.



## 6. Literatur

- [1] G. M. Hidy, "Aerosols, industrial and environmental science", Academic Press, Orlando, 1984
- [2] T. E. Graedel, D. T. Hawkins, L. D. Claxton, "Atmospheric Chemical Compounds", Academic Press, Orlando, 1986
- [3] A. H. Knap (Hrsg.), "The long range atmospheric transport of natural and contaminant substances", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990
- [4] E. Meszaros, "Atmospheric Chemistry", Stud. in Env. Science 11, Elsevier, 1981
- [5] A. Erdmann, J. Shen, G. W. Israël, Identification of source region profiles by the chemical composition of suspended particles imported into Berlin (W), presented at the "European Aerosol Conference", Karlsruhe, Germany, 1991, to be published in J. Aerosol Sci., Vol. 22, Suppl. 1, (1991), 613 - 616
- [6] K. R. Spurny, "Physical and chemical characterization of individual airborne particles", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1986
- [7] S. Hofmann, Methoden der Oberflächenanalyse, H. Kienitz, R. Bock, W. Fresenius, W. Huber, G. Tölg (Hrsg.), in "Analytiker-Taschenbuch", Band 1, Springer, Berlin, 1980, 287 - 313
- [8] R. Holm, S. Storp, Methoden zur Untersuchung von Oberflächen, H. Kelker (Hrsg.), in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Band 5, Analysen- und Meßverfahren, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, 519 - 576
- [9] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel, "Angewandte Oberflächenanalyse", Springer, Berlin, 1985
- [10] A. Benninghoven, F. G. Rüdener, H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", Chemical Analysis Vol. 86, John Wiley & Sons, New York, 1987

- [11] H. Oechsner, W. Gerhard, A method for surface analysis by sputtered neutrals, *Phys. Letters* 40 A, (1972), 211 - 212
- [12] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy", John Wiley & Sons, Chicester, 1983
- [13] K. H. Müller, H Oechsner, Quantitative secondary neutral mass spectrometry analysis of alloys and oxide-metal-interfaces, *Mikrochimica Acta* 10, (1983), 51 - 60
- [14] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979
- [15] E. Stumpe, H. Oechsner, H. Schoof, High-resolution sputter depth profiling with a low pressure hf plasma, *Appl. Phys.* 20, (1979), 55 - 60
- [16] H. Oechsner, E. Stumpe, Sputtered neutral mass spectrometry (SNMS) as a tool for chemical surface analysis and depth profiling, *Appl. Phys.* 14, (1977), 43 - 47
- [17] H. Oechsner, Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) and its application to depth profile and interface analysis, in "Thin Film and Depth Profile Analysis", H. Oechsner (Ed.), *Top. Curr. Phys.* 37, Springer, Berlin, 1984, 63 - 85
- [18] U. C. Schmidt, "Elementquantifizierung und Verbindungserkennung an Alkalihalogeniden mit tiefenauflösender Sekundärneutralmassenspektrometrie", Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991
- [19] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, U. Kaiser, S. Meier, O. Ganschow, Analyse dünner Schichten mittels Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen, *Technisches Messen*, 53. Jahrgang, Heft 11, (1987), 407 - 413
- [20] B. Betz, G. K. Wehner, Sputtering of multicomponent materials, in "Sputtering by particle bombardment 2", R. Behrisch (Ed.), *Top. Appl. Phys.* 52, Springer, Berlin, 1984

- [21] A. Schweiker, "Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln mit Sekundärmassenspektrometrie", Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991
- [22] A. Wucher, Calculation of postionization probabilities as a function of plasma parameters in electron gas secondary neutral mass spectrometry, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (4), (1988), 2287 - 2293
- [23] S. Hofmann, Quantitative depth profiling in surface analysis: A review, Surf. Interface Anal. 2, (1980), 148 - 160
- [24] H. H. Andersen, The depth resolution of sputter profiling, Appl. Phys. 18, (1979), 131 - 140
- [25] D. Briggs, A. Brown, J. C. Vickerman, "Handbook of static secondary ion mass spectrometry (SIMS)", John Wiley & Sons, Chichester, 1989
- [26] R. Jede, K. Seifert, G. Dünnebier, Combined electron gas SNMS and SIMS instrument for trace and depth profile analysis with high dynamic range, Fres. Z. Anal. Chem. 329, (1987), 116 - 121
- [27] A. Wucher, Plasma studies on the Leybold-Heraeus INA 3 secondary neutral mass spectrometry system, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (4), (1988), 2293 - 2298
- [28] H. Oechsner, Energieverteilungen bei der Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß, Z. Physik 238, (1970), 433 - 451
- [29] R. L. F. Boyd, Proc. R. Soc. London Ser. A 201, The collection of positive ions by a probe in an electrical discharge (1950), 329 - 347
- [30] C. Harendt, persönliche Mitteilung, Institut für Mikroelektronik Stuttgart (IMS), Stuttgart
- [31] C. Boukis, persönliche Mitteilung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT)
- [32] U. Höhne, persönliche Mitteilung, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz
- [33] N. Klaus, A. Berner, Ein Kaskadenimpaktor mit rotierenden Stauplatten, Staub und Reinhaltung der Luft 45 (4), (1985), 168 - 170

- [34] CALCO-Routine im Programm DS 100, Version 5.0, Rev. 89 A, Leybold AG, Köln
- [35] A. Savitzky, M. J. E. Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.* 36, (1964), 1627 - 1639
- [36] A. Proctor, P. M. A. Sherwood, Smoothing of digital X-ray photoelectron spectra by an extended sliding least-squares approach, *Anal. Chem.* 52, (1980), 2315 - 2321
- [37] B. Scheele et al., Reference chemicals as aids in evaluating a research programme - selection aims and criteria, *Chemosphere Vol. 9*, (1980), 293 - 309
- [38] G. Ketseridis, Organische Komponenten des atmosphärischen Aerosols, in "Aerosole in Natur, Medizin und Technik, Chemie der Umweltaerosole", V. Böhlau, H. Straubel (Hrsg.), Kongreßbericht der Gesellschaft für Aerosolforschung e. V. (GAF), Bad Soden (1975), 22 - 25
- [39] R. Niessner, D. Klockow and F. Bruynseels, R. van Grieken, Investigation of heterogeneous reactions of PAH's on particle surfaces using Laser Microprobe Mass Analysis, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 22, (1985), 281 - 295
- [40] W. Behnke, F. Nolting, C. Zetzsch, The atmospheric fate of Di(2-ethylhexyl-)phthalate, adsorbed on various metal oxide model aerosols and on coal fly ash, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 18 No. 6, (1987), 849 - 852
- [41] R. Jede, K. Seifert, O. Ganschow, Detection limits for ambient gas species in sputter depth profiling with electron gas SNMS, in "Secondary ion mass spectrometry SIMS VII", A. Benninghoven, C. A. Evans, K. D. Mc Keegan, H. A. Storms, H. W. Werner (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 1990, 227 - 230
- [42] U. C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp und H. J. Ache, Analysis of ionic solids with SNMS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 341, (1991), 260 - 264

- [43] H. Oechsner, Secondary neutral mass spectrometric investigations on the formation of sputtergenerated molecules by atomic combination, *Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes* 103, (1990), 31 - 43
- [44] H. Oechsner, Molecule formation in oxide sputtering, in "Secondary ion mass spectrometry SIMS III", A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel, H. W. Werner (Eds.), Springer, Berlin, 1982, 106 - 114
- [45] H. Gnaser, H. Oechsner, Compositional transients in the sputtered neutral particle flux, in "Secondary ion mass spectrometry SIMS VII", A. Benninghoven, C. A. Evans, K. D. Mc Keegan, H. A. Storms, H. W. Werner (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 1990, 29 - 33
- [46] A. Wucher, F. Novak, W. Reuter, Relative elemental sensitivity factors in secondary neutral mass spectrometry, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (4), (1988), 2265 - 2270
- [47] R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee, "Secondary ion mass spectrometry: A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis", John Wiley & Sons, New York, 1989, App. B. 15
- [48] M. Lipp, "Untersuchungen zur Ionenstossmassenspektrometrie von Chloriden, Carbonaten und stickstoffhaltigen Salzen", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1988
- [49] M. Fichtner, "Untersuchungen zur Ionenstoßmassenspektrometrie von schwefelhaltigen Salzen", Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1988
- [50] INFICON Leybold-Heraeus, Quadrex, Partial Pressure Controller, Technical Manual 074-049, Syracuse, New York, 4-6
- [51] C. A. Andersen, J. R. Hinthorne, Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra, *Anal. Chem.* 45, (1973), 1421 - 1438
- [52] H. Oechsner, Ion beam induced effects in thin film analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314, (1983), 211 - 214

- [53] A. E. Morgan, H. W. Werner, Molecular versus atomic secondary ion emission from solids, *J. Chem. Phys.* 68, (1978), 3900 - 3909
- [54] H. Oechsner, W. Gerhard, Mass spectroscopy of sputtered neutrals and its application for surface analysis, *Surface Sci.* 44, (1974), 480 - 488
- [55] H. Oechsner, H. Schoof, E. Stumpe, Sputtering of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Ar<sup>+</sup> ions at energies below 1 keV, *Surface Science* 76, (1978), 343 - 354
- [56] R. Jede, H. Peters, Quantitative Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse mit der Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen, *Technisches Messen*, 54. Jahrgang, Heft 9, (1987), 343 - 352
- [57] P. Tippmann-Krayer, L. A. Laxhuber, H. Möhwald, Thermostability and photodesorption of Langmuir Blodgett Films, *Thin Solid Films* 159, (1988), 387 - 394
- [58] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, N. Tyler, Fast atom bombardment of solids (F. A. B.): A new ion source for mass spectrometry, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981), 325 - 327
- [59] K. H. Müller, K. Seifert, M. Wilmers, Quantitative chemical surface, in-depth, and bulk analysis by secondary neutrals mass spectrometry (SNMS), *J. Vac. Sci. Techn. A* 3, (1985), 1367 - 1370
- [60] H. Oechsner, W. Rühle, E. Stumpe, Comparative SNMS and SIMS studies of oxidized Ce and Gd, *Surf. Sci.* 85, (1979), 289 - 301
- [61] W. Reuter, M. L. Yu, M. A. Frisch, M. B. Small, Charging effects in the secondary ion mass spectrometric analysis of targets containing low-conductivity regions, *J. Appl. Phys.* 51, (1980), 850 - 855
- [62] K. H. Müller, Persönliche Mitteilung auf der 6. Arbeitstagung "Angewandte Oberflächenanalytik", 9. - 12. Juli 1990, Kaiserslautern

- [63] A. Quentmeier, ISAS, Dortmund, Erfahrungen mit Pulverpreßlingen in der GDOES, Vortrag am 4. 12. 91 auf dem 7. INA 3-Anwendertreffen im Institut für Spektrochemie ISAS, Dortmund
- [64] J. F. Geiger, M. Kopnarski, H. Oechsner, H. Paulus, SNMS-Analysis of insulators, Mikrochim. Acta 1, (1987), 497 - 506
- [65] A. Elschner, Bayer AG, Uerdingen, Messung mit Metallnetzen zur Ladungskompensation von Isolatoren, Vortrag am 30. 11. 1990 auf dem 6. INA 3-Anwendertreffen bei der Alusuisse-Lonza Services AG in Neuhausen/Rheinfall, Schweiz
- [66] J. Goschnick, J. Schuricht, A. Schweiker, H. J. Ache, Sputtering yields and erosion rates for low energy bombardment of multielemental powders, zur Veröffentlichung in Nuclear Instruments Methods eingereicht
- [67] I. Viden, Z. Rathouská, J. Davídek, J. Hajslová, Use of gas liquid chromatography/mass spectrometry for triazine herbicide residues analysis in forage and milk, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 185, (1987), 98 - 105
- [68] P. A. Leclercq, V. Pacakova, Gas chromatography and mass spectrometry of bis(alkyl-amino)-s-triazines, J. Chromatogr. 178, (1978), 193 - 207
- [69] Q. N. Porter, J. Baldas, "Mass spectrometry of heterocyclic compounds", Wiley-Interscience, New York, 1971, 501 - 503
- [70] R. Niessner, Chemical characterisation of aerosols, Fresenius J. Anal. Chem. 337, (1990), 565 - 576
- [71] H. Marfels, J. Iburg, U. Fritsche, J. König, E. Balfanz, Charakterisierung anthropogener Stäube in der Außenluft an typischen Standorten in Baden-Württemberg; zeitliche und örtliche Verteilung ausgewählter toxischer und kanzerogener Staubbestandteile, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Projekt Umwelt und Gesundheit (PUG), September 1991, KfK-PUG 2

- [72] M. Fichtner, J. Goschnick, U. C. Schmidt, A. Sweiker, H. J. Ache, Quantitative analysis of ionic solids by secondary neutral mass spectrometry, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (2), (1992), 362 - 367