

## Wissen der Oberflächenanalytik – Teil 1

# Moderne Analytikverfahren im Fokus

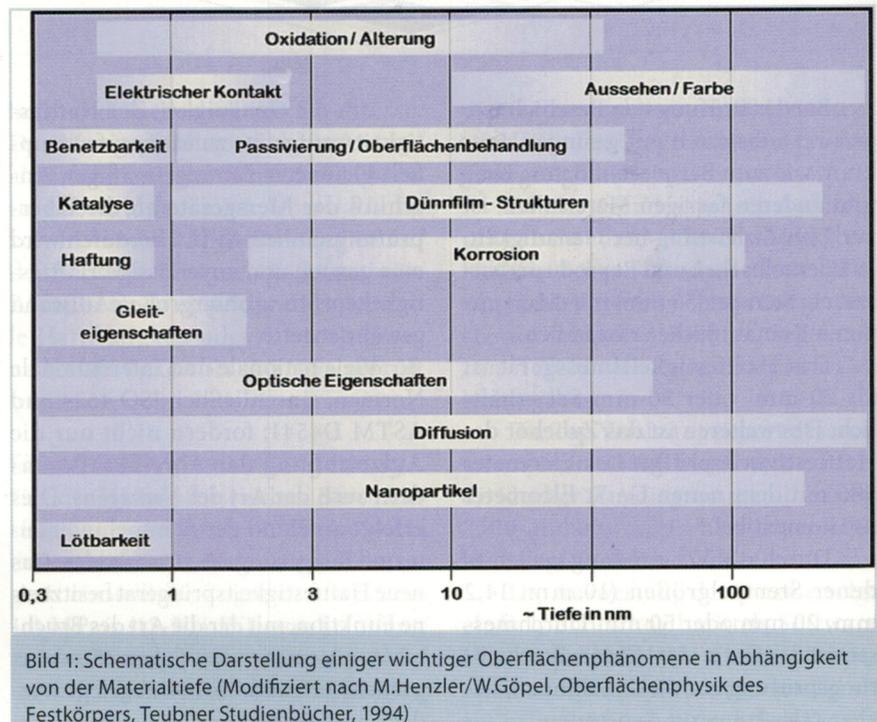
Schon kleine Fehler auf Bauteiloberflächen führen zum Ausschuss. Um eine hohe Qualität der Oberflächen sicherstellen zu können, ist es notwendig, zu wissen, welche modernen Werkzeuge für ein zielgenaues Analyseverfahren zum Einsatz kommen können. Der Beitrag stellt aktuelle Analytikverfahren und -techniken anhand von Anwendungsbeispielen vor.

Jedes Labor in der Beschichtungsindustrie verfügt über zahlreiche Mess- und Prüfgeräte, mit denen physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel Farbe, Glanz und Haftung von Beschichtungen bestimmt werden können. Auf Basis der Möglichkeiten werden Spezifikationen definiert, um die Eigenschaften der Schicht zu charakterisieren. Treten Abweichungen von den Sollwerten auf, dann bleiben die Ergebnisse in der Regel eine Antwort nach der Ursache schuldig. Zur Klärung dieser Frage bietet die Oberflächenanalytik heute moderne Verfahren, deren Potenziale häufig verkannt werden.

Doch was bedeutet Oberfläche überhaupt? Für einen Handwerker ist eine Oberfläche etwas, was er mit seinen Sinnen begreifen, sprich sehen oder fühlen kann. Ein Analytiker interessiert sich oft nur für die obersten Moleküllagen, die mit dem bloßen Auge nicht wahrgenommen werden können. Beide Herangehensweisen haben ihre Berechtigung.

## Auswahl des Analysewerkzeugs

Die Fragestellung ist der Schlüssel zur Auswahl des Analyseverfahrens. Will man den Farbton, die Haptik, oder eine Verunreinigung bestimmen? Die oberflächenspezifischen Eigenschaften werden in unterschiedlichen Tiefen des Materials geprägt. So wird beispielsweise die Benetzbarkeit einer Oberfläche (neben der Topographie) von der chemischen Zusammensetzung des äußersten Nanometers der Probenoberfläche bestimmt. Die Benetzbarkeit wiederum beeinflusst unter anderem die Haftungseigenschaf-



ten von Lacken oder Klebstoffen an Oberflächen.

Insbesondere bei Forschung und Entwicklung sowie bei der Fehleranalytik im Zusammenhang mit oberflächenspezifischen Aufgabenstellungen sind geeignete analytische Werkzeuge äußerst hilfreich. Um zielgerichtet Untersuchungen durchführen zu können, ist die richtige Auswahl des einzusetzenden Verfahrens oder der Kombination von Verfahren unumgänglich. Bei der Auswahl sollte zum Beispiel beachtet werden, welche Informationen das Verfahren liefern kann und ob die Auflösung des Verfahrens für eine Beantwortung der Fragestellung geeignet erscheint. Im Folgenden werden die gängigsten Analyseverfah-

ren kurz beschrieben und miteinander verglichen.

## REM/EDX-Analyse für kleinste Volumina und Rückstände

Eine hochauflösende Abbildung fast aller Festkörperoberflächen erlaubt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit stufenloser Vergrößerung vom Millimeter- bis in den Nanometerbereich hinein. Der Bildkontrast kann dabei von der Morphologie und der Materialzusammensetzung bestimmt werden.

Mit Hilfe der Röntgenmikrobenereichsanalytik (EDX) kann parallel zur Abbildung der Proben die Elementzusammensetzung lokal quantitativ bestimmt werden. Dies erlaubt zum Bei-

spiel die Analyse von sehr kleinen Partikeln oder Rückständen. Mit Hilfe eines Elementmappings kann darüber hinaus die laterale Verteilung der Elemente auf der Probenoberfläche gemessen werden.

Die Rasterelektronenmikroskopie hat seit Jahrzehnten ein sehr weites Einsatzgebiet im Bereich der Forschung und Entwicklung, Qualitätssicherung sowie der Schadensanalyse und wird nicht zuletzt wegen der vergleichsweise leichten Interpretierbarkeit standardmäßig eingesetzt. Das Verfahren kommt zum Beispiel bei der Fehleranalyse bei Enthftung von Beschichtungen und bei Fügeproblemen (Kleben, Löten, Schweißen) zum Einsatz. Auch zur Ermittlung der Ausfallursache elektrischer Kontakte sowie zur Analyse der Form und Zusammensetzung von Einzelpartikeln und der lokalen Analyse von Fehlstellen ist das Verfahren gut geeignet.

### Untersuchung der chemischen Zusammensetzung mit XPS

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie wird im Allgemeinen mit XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) abgekürzt. Dabei handelt es sich um eine Methode zur präzisen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Mit XPS können Informationen über

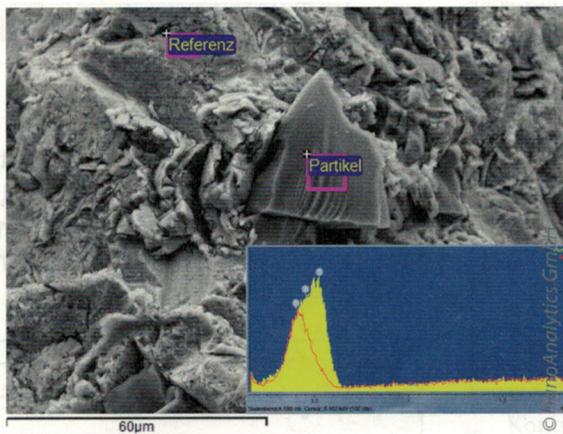


Bild 2: Elektronenmikroskopie: Bild eines Partikelrückstandes auf einer Implantatoberfläche. Das kleine Bild zeigt die EDX Spektren des Partikels (gelb) sowie der normalen Implantatoberfläche (rot). Der Partikel weist neben Titan einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt auf.

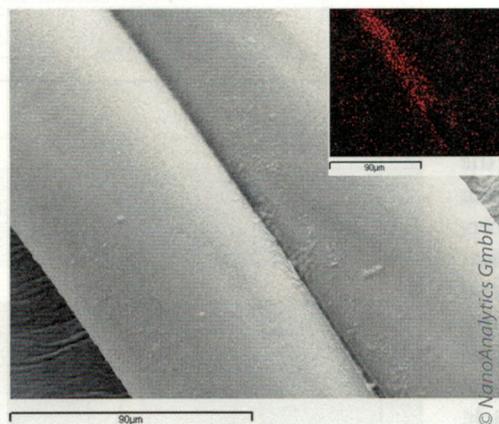


Bild 3: Elektronenmikroskopisches Bild von Kunstfasern, die unerwünschte Verklebungen zwischen den Fasern aufweisen. Das kleine Bild zeigt das EDX-Elementmapping der Siliziumverteilung auf der Probe (kleine Position wie das gezeigte REM-Bild). Im Bereich der verklebten Stelle ist eine Silizium-Anreicherung erkennbar. Dies deutet auf eine inhomogene Verteilung der eingesetzten Appretur hin, die zu der Verklebung geführt hat.

die auf der Probenoberfläche vorhandenen Elemente und deren Bindungszustände gewonnen werden.

Neben der quantitativen Bestimmung der Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen Elementen lassen sich in der Regel auch Informationen

über die Bindungszustände der Elemente quantitativ messen. Aus diesem Grund ist XPS vor allem für Fragestellungen relevant, bei denen die chemischen Eigenschaften einer Oberfläche ausschlaggebend sind. Dazu gehören zum Beispiel:

	Auflösung			Chemischer Nachweis von	Chemische Nachweisgrenze	Quantitative Ergebnisse
	Lateral	Vertikal	Informationstiefe			
<b>Spektroskopische und Spektrometrische Verfahren</b>						
XPS	~20µm	-	~ 5 - 10 nm	Elemente und Bindungszustände	~ 0,1 At%	Ja
ToF-SIMS	~100 nm- 1 µm	-	~ 1 - 3 nm	Elemente, Isotope und Moleküle	~ ppm (Elemente) ~ fmol (Moleküle)	Semi-Quantitativ (vergl. M. Standards)
ATR-FTIR	~ 30 µm	-	~ 0,1 - 3 µm	Chemische Verbindungen	~ 0,1 %	Semi-Quantitativ (vergl. M. Standards)
EDX	~ 1 µm	-	~ 1 µm	Elemente	~ 0,1 %	Ja
LEIS	5-10 µm	-	< 1nm	Elemente	ppm...0,01%	Ja
<b>Mikroskopische Verfahren</b>						
Lichtmikroskopie	~ 0,5 µm	-	~ nm bis µm	-	-	Ja
REM	~2 nm	-	~ µm	-	-	Ja
AFM	0,1 nm	0,1 nm	~ nm	-	-	Ja
Weisslicht Profilometrie	~0,5 µm	1 nm	~ nm bis µm	-	-	Ja

Tabelle 1: Übersicht über die Spezifikationen einiger für industrielle Fragestellungen besonders relevanten Verfahren der Oberflächenanalyse

- Untersuchung der Alterung, Korrosion oder Oxidation von Oberflächen (Metalle/Polymere)
- Oberflächennahe Analyse von Oxidationsstufen (zum Beispiel bei Katalysatoren)
- Beurteilung von Reinigungsverfahren
- Fragestellungen im Bereich Korrosion
- Verlaufskontrolle von Oberflächen(vor)behandlungen
- Fehleranalyse beim Haftungsveragen.

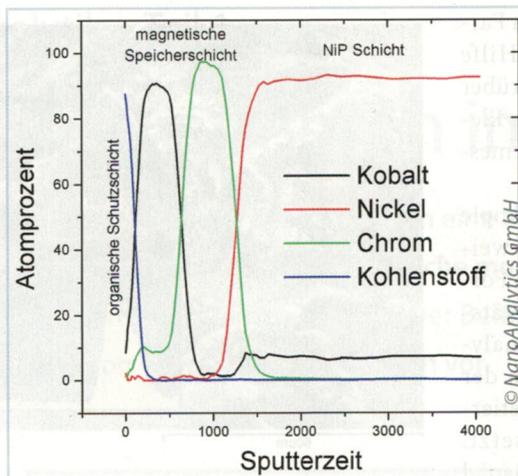


Bild 4: Tiefenprofil einer mit XPS vermessenen Festplatte. Auf der x-Achse ist die Sputterzeit (Tiefe) aufgetragen, auf der y-Achse die Zusammensetzung der Probe in At%.

### ToF-SIMS – das neue Screeningverfahren

Mit Hilfe der Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) können Elemente und Moleküle, die auf einer Oberfläche vorhanden sind, gleichzeitig und sehr empfindlich erfasst werden (ppb-ppm für Elemente und fmol für Moleküle). Dazu wird die Masse von Teilchen bestimmt, die von der Oberfläche unter Ionenbeschuss emittiert werden. Auch quantitative Angaben sind möglich, wenn Proben untereinander oder mit einer Referenzprobe verglichen werden können.

Die ToF-SIMS ist ein bildgebendes Verfahren, das eine dreidimensionale Darstellung der chemischen Zusammensetzung ermöglicht. Das erreichbare Volumen reicht dabei typischerweise von  $10 \times 10 \times 0,02 \mu\text{m}^3$  bis zu  $500 \times 500 \times 30 \mu\text{m}^3$  (X x Y x Z).

Durch die Kombination der vielen Vorteile (minimaler Aufwand bei Probenvorbereitung, flexible Einsatzmöglichkeiten, hohe Oberflächenempfindlichkeit, sehr gute Nachweisempfindlichkeit) hat sich die ToF-SIMS Analytik in den letzten Jahren zu einem sehr gefragten Werkzeug bei der Analyse entwickelt. Die Technik wird daher immer häufiger als Screening-tool eingesetzt. Typische Anwendungsbeispiele sind:

- Fehleranalysen (Haftung, Klebprozesse)
- Charakterisierung von Kunststoffen und Lacken (Matrix-Polymer, Additive, Pigmente und Füllstoffe)
- Strukturaufklärung von Schichten (Schichtabfolge, Schichtdicke)

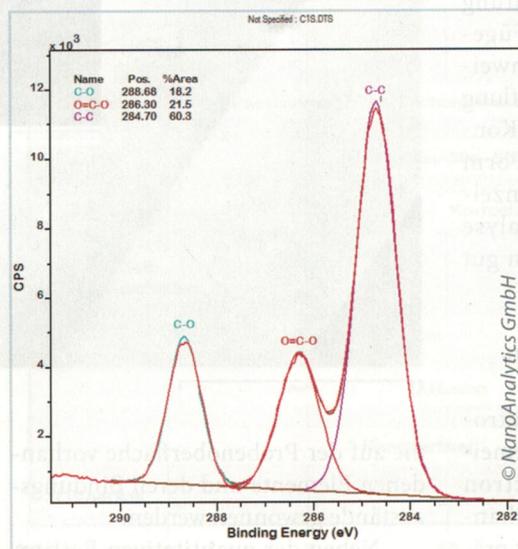


Bild 5: Spektrum des Kohlenstoffsignals einer sauberen mit XPS gemessenen PET-Oberfläche. Oberflächliche chemische Veränderungen des PET führen zu entsprechenden Änderungen im Spektrum.

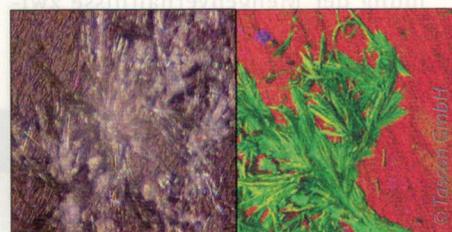


Bild 6: Optisches Bild einer Ausblüfung auf ABS-Kunststoff (Bildfeld  $700 \times 700 \mu\text{m}$ ); rechts: ToF-SIMS Abbildung eines Teils der Ausblüfung (andere Position,  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ) – rot = ABS, grün = Additiv Ultranax 626, blau = Additiv Lithium-Stearat. Die Ausblüfung wird durch das Antioxidationsmittel Ultranax 626 verursacht.

- Diffusionsprozesse, Segregationsprozesse (zum Beispiel Ausblühungen)
- Verlaufskontrolle von Reinigungsschritten
- Reverse Engineering (Wettbewerbsanalysen).

### Elementverteilung bestimmen mit LEIS

Die niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) ist das oberflächenempfindlichste Verfahren der hier vorgestellten Techniken. Sie nutzt ebenfalls Ionenbeschuss, um die Elementverteilung ei-

ner Oberfläche quantitativ zu bestimmen. Die Information stammt aus der allerobersten Atomlage. Anwendungsgebiete sind daher die Katalyse, die Geschlossenheit von Schichten (zum Beispiel ALD: Atomic Layer Deposition) sowie die Charakterisierung von Nanopartikeln.

### ATR-FT-IR-Verfahren für chemische Zusammensetzungen

Die Oberflächeninfrarotspektroskopie (ATR-FT-IR) ist eine Untersuchungsmethode mit der sowohl Oberflächen als auch Materialien hinsichtlich ihrer

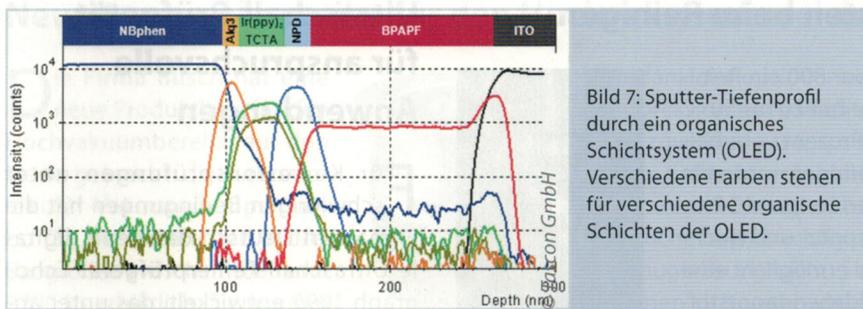


Bild 7: Sputter-Tiefenprofil durch ein organisches Schichtsystem (OLED). Verschiedene Farben stehen für verschiedene organische Schichten der OLED.

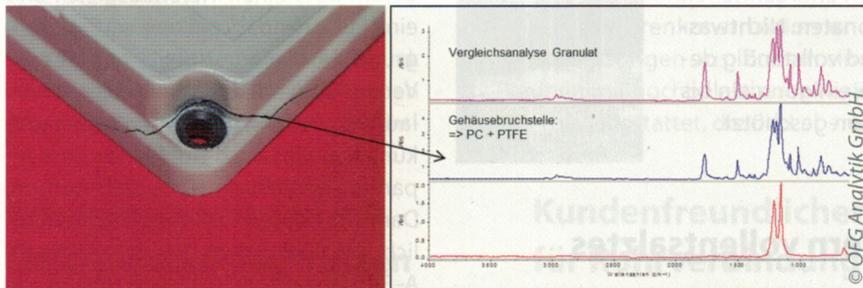


Bild 8: ATR-FT-IR-Analyse einer Bruchstelle in einem Polymergehäuse (Nachweis eines Fremdpolymers)

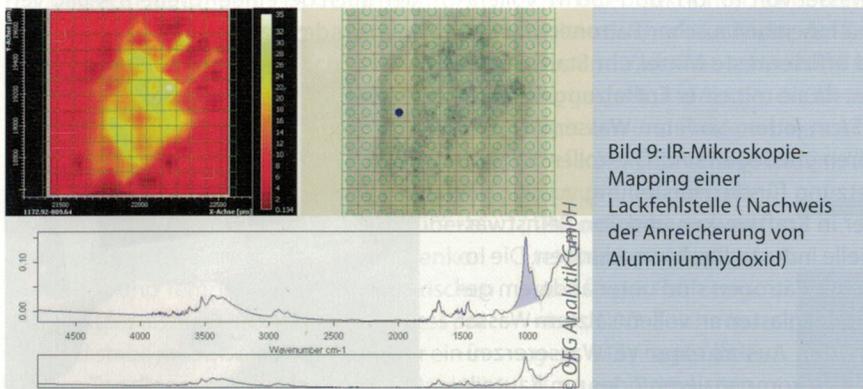


Bild 9: IR-Mikroskopie-Mapping einer Lackfleckstelle (Nachweis der Anreicherung von Aluminiumhydroxid)

chemischen Zusammensetzung untersucht werden können. Die am weitesten verbreitete Methodik ist die ATR-FT-IR Spektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion). Diese Technik benötigt kein Vakuum, ist sehr vielseitig einsetzbar und leicht zu handhaben. Sie eignet sich für nahezu alle nicht-flüchtigen Materialien und deren Oberflächen. Die zu untersuchende Probe wird in engen Kontakt mit einem, für IR transparenten, Material (häufig Diamant) gebracht. Dabei werden die obersten 1 bis 2 µm des Materials hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung untersucht. Der Vorteil dieser Technik liegt in der einfachen Handhabung und den universellen Einsatzgebieten.

Einsatzbeispiele sind: die Zusammensetzung von Lacken, Beschich-

tungsmaterialien, Oberflächen, Partikeln und Fasern sowie die Identifizierung von Verunreinigungen und Rückständen.

### IRM kombiniert Chemie und Optik

Die IR-Mikroskopie (IRM) kombiniert die Methoden der Oberflächeninfrarotspektroskopie und der Lichtmikroskopie. Dabei wird der IR-Strahl mit speziellen Mikroskopie-Optiken auf einen sehr kleinen Messpunkt gebündelt. Dies erlaubt die Analyse kleiner Proben, Probenbereiche und/oder sehr geringer Substanzmengen. Die Messung mit dem IR-Mikroskop erfolgt bei Atmosphärendruck. Die Ortsauflösung liegt im Bereich von >12 µm. IRM kann sowohl für Punktmessungen an einzelnen sehr kleinen Proben-

stellen (zum Beispiel Lackkrater oder Einschlüsse) als auch für die bildgebende zweidimensionale Darstellung der chemischen Zusammensetzung eines Probenbereiches genutzt werden (chemical map).

Einsatzbereiche:

- Fehleranalysen in Beschichtungsprozessen
- Identifizierung von Partikeln, Fasern und Verunreinigungen
- Untersuchung der Homogenität von Proben
- Kontrolle der Produktqualität

### Zusammenfassung

Die hier dargestellten Analyseverfahren sind nützliche Instrumente bei der Identifizierung von Fehlerquellen, Initiierung von Qualitätsverbesserungen und Beschleunigung von Innovationszyklen. Wer kennt nicht den, besonders in höheren Lehranstalten beliebten Satz: „Wissen ist Macht“. In dieser allgemeinen Form stimmt die Gleichung jedoch keineswegs. Wissen ist zunächst einmal nur potenzielle Macht. In echte Macht verwandeln sich unsere Kenntnisse erst dann, wenn sie durch planvolles Handeln in die Realität umgesetzt werden. Genauso ist es auch in der Nutzung der oben genannten Techniken und Verfahren. Erst durch die richtige Auswahl der passenden Technologie zur konkreten Fragestellung, die korrekte Nutzung der Geräte sowie die Interpretation der erhaltenen Resultate kann ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden.

Das beste Werkzeug muss versagen, wenn man es nicht zu gebrauchen weiß. Daher ist es entscheidend, mit dem Werkzeugkasten vertraut zu sein, die Werkzeuge sicher zu beherrschen, um sich dadurch einen entscheidenden Vorteil im Wettbewerb zu sichern. Partner für diese Aufgaben können zum Beispiel Analytikdienstleister sein. Im Rahmen des Netzwerks Oberfläche wurden bereits zahlreiche Fragestellungen erfolgreich gelöst und Innovationskooperationen initiiert. ■

### Martin Gründkemeyer

Netzwerk Oberfläche, Technologieförderung Münster GmbH, Münster, Tel. 0251 9801125, gruendkemeyer@technologieforderung-muenster.de

www.technologieforderung-muenster.de