

Reinhard Kersting

**Sekundärionen-Massenspektrometrie an molekularen Schichten
auf Polymersubstraten**

2002

Experimentelle Physik

**Sekundärionen-Massenspektrometrie an molekularen Schichten
auf Polymersubstraten**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Reinhard Kersting
aus Telgte

- 2002 -

Dekan:	Prof. Dr. H. Zacharias
Erster Gutachter:	Prof. Dr. A. Benninghoven
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. K. Cammann
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.03 / 10.02.03
Tag der Promotion:	10.02.03

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen.....	3
2.1	Sekundärionenmassenspektrometrie.....	3
2.1.1	Zerstäubung.....	4
2.1.2	Ionisierung.....	7
2.1.3	Sekundärionenausbeute.....	8
2.1.4	Statische SIMS und Abbauwirkungsquerschnitt.....	8
2.1.5	Effizienz der Sekundärionenbildung.....	10
2.1.6	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie.....	10
2.1.7	Detektorsystem.....	11
2.1.7.1	Wandlungs- und Verstärkungsprozess an der Microchannelplate.....	12
2.1.7.2	Szintillator und Photomultiplier.....	13
2.1.7.3	Grundlagen der Ionenbeschussinduzierten Elektronenemission.....	15
2.1.8	Elektronenschädigung.....	17
2.2	Polymere und Polymeradditive.....	17
2.2.1	Polymere.....	17
2.2.2	Polymeradditive.....	18
3.	Experimentelles.....	21
3.1	Eingesetzte Flugzeitmassenspektrometer.....	21
3.2	Probenauswahl und Präparation.....	22
3.2.1	Additiv-Polymer-Proben zur Untersuchung der Sekundärionenemission und des Sekundärionennachweises.....	22
3.2.2	Additiv-Polymer-Proben zum Aufbau von Spektrenbibliotheken.....	24
3.2.3	Additiv-Polymer-Proben für quantitative Untersuchungen.....	25
3.3	Mess- und Auswertemethodik.....	25
3.3.1	Spektren und Ausbeuten.....	25
3.3.2	Abbauwirkungsquerschnitte bei Ionenbeschuss.....	26
3.3.3	Schädigungswirkungsquerschnitte bei Elektronenbeschuss.....	27
4.	Sekundärionenemissionsverhalten ausgewählter Modellsysteme.....	29
4.1	Ergebnisse.....	34
4.1.1	Variation des Elektronenbeschusses.....	34
4.1.2	Variation der Detektoreinstellung.....	39
4.1.3	Einfluss der Primärionenparameter auf die Sekundärionenemission.....	41
4.1.3.1	Sekundärionenausbeute.....	42
4.1.3.2	Abbauwirkungsquerschnitt.....	44
4.1.3.3	Effizienz.....	46

4.1.3.4	Fragmentierung	48
4.2	Diskussion	53
4.2.1	Einfluss des niederenergetischen Elektronenbeschusses	53
4.2.2	Einfluss der verwendeten Detektorparameter	56
4.2.2.1	Nachbeschleunigung	57
4.2.2.2	MCP-Spannung	58
4.2.2.3	Photomultiplier-Spannung und der Diskriminatorschwelle	58
4.2.2.4	Bewertung	59
4.2.3	Einfluss der verwendeten Primärionenparameter	60
4.2.3.1	Vergleich der experimentellen Daten mit publizierten Befunden	60
4.2.3.2	Erklärungsansätze aus der Literatur	65
4.2.3.3	Modell des Sputterprozesses in molekularen Festkörpern	67
5.	Analyse realer Polymerproben	76
5.1	Identifizierung	77
5.2	Quantifizierung	82
5.3	Lokalisierung	87
6.	Zusammenfassung	94
7.	Literaturverzeichnis	97
8.	Anhang	102
8.1	Liste aller untersuchten Polymeradditive	102
8.2	Einfluss von Au _x -Primärionen auf die Sekundärionenausbeute	104
8.3	Einfluss von Au _x -Primärionen auf den Abbauwirkungsquerschnitt	105
8.4	Einfluss von Au _x -Primärionen auf das Fragmentierungsverhalten	106

1. Einleitung

Kunststoffe bzw. Polymere sind synthetisch hergestellte hochmolekulare Substanzen, die zu Beginn des letzten Jahrhunderts als „Ersatzstoffe“ für knappe Naturrohstoffe entwickelt wurden. Heute gehören sie zu den am häufigsten eingesetzten Materialien. Es ist möglich, Kunststoffe für nahezu jeden Verwendungszweck und mit ganz verschiedenen Eigenschaften herzustellen. Neben dem eigentlichen Polymermatrixmaterial selbst beeinflussen auch in dieses Material eingebrachte Additive die späteren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Bei diesen Zuschlagstoffen handelt es sich in der Regel um ein Gemisch verschiedener, meist niedermolekularer Verbindungen mit typischen Konzentrationen von einigen hundert ppm. Durch Diffusions- und Segregationsprozesse können Additivkonzentrationen und -verteilungen im Polymervolumen und an der Polymeroberfläche sehr stark voneinander abweichen. Dadurch werden insbesondere Oberflächeneigenschaften von Kunststoffen (Haftung, Benetzbarkeit, Reaktivität, Reibung, ...) beeinflusst. Zum Verständnis des Verhaltens und der Eigenschaften solcher Polymer-Additiv-Systeme, aber auch zu ihrer gezielten Entwicklung, ist ein oberflächenanalytisches Verfahren erforderlich, das sowohl das polymere Matrixmaterial als auch die Additive mit hoher Empfindlichkeit und Ortsauflösung nachweisen kann.

Als ein besonders geeignetes Verfahren zur chemischen Charakterisierung von Oberflächen hat sich die Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS) etabliert. Im Gegensatz zu anderen Analysetechniken wie z.B. MALDI¹, XPS², IR-Spektroskopie³ oder den Rastersondenmethoden⁴ kann mit TOF-SIMS sowohl die atomare als auch die molekulare Zusammensetzung der obersten Monolage eines Festkörpers empfindlich und mit hoher Lateralauflösung erfasst werden [1,2]. Im Bereich der Polymeranalytik wurde die TOF-SIMS bislang meist zur Charakterisierung von Modellsystemen wie z.B. dünnen Polymerschichten auf Edelmetallsubstraten eingesetzt. Bei dieser Art der Präparation erzielt man besonders hohe Sekundärionenausbeuten und somit niedrige Nachweisgrenzen. Vereinzelt wurde die Technik auch zur Untersuchung von Additiven im polymeren Verbund genutzt, wobei die Sekundärionenausbeuten von realen Kunststoffen jedoch so niedrig sein können, dass Additive und deren Verteilung an der Oberfläche kaum noch erfassbar sind.

Ein breiterer Einsatz der TOF-SIMS zur Analyse realer Polymersysteme erfordert daher eine Steigerung der bisher erreichbaren Nachweisempfindlichkeit für organische Materialien. Eine solche Empfindlichkeitssteigerung setzt eine effizientere Bildung von Sekundärionen aus dicken organischen Schichten voraus. Im Gegensatz zu früheren Ansätzen, die meist auf einer verbesserten Probenpräparation basierten [3], muss es bei der Analytik an realen Polymer-Additiv-Systemen das Ziel sein, die Effizienz der Sekundärionenbildung von unveränderten Probenoberflächen zu erhöhen.

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass hierfür der Einsatz polyatomarer Primärionen erfolgversprechend erscheint [4]. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass insbesondere von molekularen Substraten signifikante Steigerungen der Sekundärionenausbeuten erreicht werden können. Allerdings fehlen bislang systematische Untersuchungen des Einflusses der Primärionenspezies und der Primärionenenergie auf die Emission molekularer Sekundärionen von organischen Substraten. Diese Lücke zu schließen, ist ein zentrales Ziel dieser Arbeit. Dazu ist es erforderlich, die Untersuchungen auch auf den Einfluss weiterer Analysebedingungen wie etwa des niederenergetischen Elektronenbeschusses zur Ladungskompensation oder der Betriebsbedingungen der verwendeten Sekundärionendetektoren auszudehnen, da auch diese die Nachweisempfindlichkeit mitbestimmen.

¹ Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation

² X-ray Photoelectron Spectroscopy

³ Infrared-Spectroscopy

⁴ z.B.: AFM (Atomic Force Microscopy), STM (Scanning Tunneling Microscopy), ...

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile: Im ersten Teil soll zunächst der Einfluss der Beschuss- und Analysebedingungen auf die Sekundärionenemission bzw. den Sekundärionennachweis systematisch an einem geeigneten Modellsystem untersucht werden. Für diese methodischen Studien ist die Verwendung realitätsnaher, möglichst einfach und reproduzierbar herstellbarer Probensysteme erforderlich. Die Analysen werden daher an Modellsystemen durchgeführt, die aus einer Additivschicht in der obersten Monolage eines additivfreien Polymersubstrats bestehen. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen nicht nur die Ableitung optimierter Beschussbedingungen, sondern führen auch zur Entwicklung eines Modells zur qualitativen Beschreibung der beobachteten Abhängigkeiten der Sekundärionenemission und Fragmentierung.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die aus den systematischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zur Oberflächenanalyse realer Polymersysteme genutzt. Es werden zunächst Methoden zur Identifizierung unbekannter Additivzusammensetzungen untersucht. Anschließend werden die Möglichkeiten und Grenzen der Quantifizierung und Lokalisierung von Additiven in Polymersystemen bestimmt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass im Vergleich zu den bisherigen Standardbedingungen⁵ durch eine Optimierung des Primärionenbeschusses ein Anstieg der Sekundärionenbildungseffizienz um mehr als 2 Größenordnungen erreicht werden kann. Aufgrund der entsprechenden Empfindlichkeitssteigerung wird die TOF-SIMS zukünftig routinemäßig zur Charakterisierung realer Kunststoffoberflächen einsetzbar sein und nicht nur einen empfindlichen Oberflächennachweis von Additiven, sondern auch die Bestimmung ihrer Lateralverteilung mit Auflösungen im sub- μm -Bereich ermöglichen.

⁵ 15 keV Ga⁺-Beschuss

2. Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten Oberflächencharakterisierungsmethode und die wesentlichen Eigenschaften und Wirkungsweisen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymeradditive vorgestellt.

2.1 Sekundärionenmassenspektrometrie

Das Prinzip der SIMS beruht darauf, dass sowohl atomare als auch molekulare Ionen beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit hochenergetischen Primärteilchen ins Vakuum emittiert werden⁶. Diese zerstäubten Sekundärionen können dann mit einem geeigneten Massenanalysator hinsichtlich ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung untersucht werden. Die Anregung der Oberfläche wird in der SIMS üblicherweise mit Ionenstrahlen⁷ im Energiebereich zwischen 0,5 und 30 keV [5] bewerkstelligt. Aufgrund der physikalischen Eigenart des Emissionsprozesses stammen die erzeugten Sekundärionen aus den obersten Atomlagen⁸ der analysierten Festkörperoberfläche, so dass der Sekundärionenfluss äußerst charakteristisch für die an der Probenoberfläche vorhandenen chemischen Verbindungen ist.

Die SIMS-Methode erlaubt nicht nur den Nachweis aller Elemente und ihrer Isotope, sondern ermöglicht auch die Untersuchung von Molekülonen thermisch labiler, organischer Substanzen im Massenbereich bis zu 10000 u [1]. Mit Nachweisgrenzen bis in den fmol-Bereich [6] gehört die SIMS-Technik heute zu den leistungsfähigsten oberflächenanalytischen Verfahren. Es ist anzumerken, dass quantitative Analysen mit dem SIMS-Verfahren durch die starke Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute von der chemischen Umgebung („Matrixeffekt“) der betrachteten Oberflächenspezies erschwert werden (vgl. Kapitel 2.1.2). Gleichwohl können quantitative Daten gewonnen werden, falls eine Konstanz der Matrix gewährleistet werden kann oder falls interne Standards zur Verfügung stehen [7,8].

Die SIMS ist, wie alle Massenspektrometrien, ein materialverbrauchendes Verfahren. Durch den fortwährenden Primärionenbeschuss kommt es zu nachhaltigen Störungen der kristallinen oder molekularen Festkörperstruktur (z.B. Fehlstellenbildung, Implantation von Primärionen) und zum Abtrag der oberen Probenschichten. Diese Wirkung des Primärionenbeschusses führt zur Unterscheidung zweier SIMS-Betriebsarten:

In der *statischen SIMS* [9,10,11] versucht man, die chemische Zusammensetzung einer möglichst unveränderten Festkörperoberfläche zu charakterisieren. Dazu werden die verwendeten Primärionendosisdichten auf Werte von weniger als 10^{-9} A/cm² reduziert, so dass die Wahrscheinlichkeit, einen bereits durch Beschuss gestörten Oberflächenbereich erneut zu treffen, minimal ist. Die detektierten Sekundärionen sind dann mit hoher Wahrscheinlichkeit charakteristisch für den ursprünglichen Zustand der obersten Monolage. Die statische SIMS findet heute vor allem bei Untersuchungen organischer („organische SIMS“) oder allgemeiner molekularer („molekulare SIMS“) Oberflächen breite Anwendung. Neben der Identifizierung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche anhand von Spektren erlaubt die statische SIMS auch die Abbildung der Lateralverteilung molekularer Komponenten an der Probenoberfläche. Dazu wird ein fokussierter Ionenstrahl über die Probenoberfläche gerastert und die Intensitätsänderung einzelner Sekundärionenmassen in Abhängigkeit vom Ort (X,Y) verfolgt. Die aus diesen Messungen resultierenden ortsaufgelösten Bilder ergeben eine Art „chemischer Landkarte“ und spiegeln die laterale Verteilung der Sekundärionenemission wider [12,13,14].

⁶ In diesem Zusammenhang spricht man auch von Zerstäubung oder Sputtering.

⁷ Prinzipiell ist auch die Anregung mit Neutralteilchen denkbar. Wegen der einfacheren Handhabung (Positionierung und Fokussierung des Strahls) werden aber zumeist Ionen benutzt. Zur Anregung werden häufig Metall- (Ga⁺, In⁺) oder chemisch inerte Edelgasionen (z.B. Ar⁺, Xe⁺), aber auch reaktive (O⁺, Cs⁺) oder polyatomare (SF₅⁺, Au_x⁺) Primärionen verwendet.

⁸ Vergleiche hierzu Kapitel 2.1.1 Zerstäubung.

In Gegensatz zur statischen SIMS werden in der *dynamischen SIMS* unter Verwendung sehr hoher Primärionendosisdichten von bis zu einigen A/cm^2 die oberen Schichten eines Festkörpers bewusst abgetragen. Aufgrund der beschussinduzierten Oberflächenerosion kann bei gleichzeitiger Analyse der emittierten Sekundärionen dann die elementare Zusammensetzung eines Festkörpers als Funktion der Tiefe aufgezeichnet werden [5]. Diese so genannten Tiefenprofile finden breite Anwendung bei der Analyse anorganischer Schichtsysteme (Metalle, Halbleiter, ...) [15]. Eine Tiefenprofilierung organischer Schichtsysteme ist hingegen nicht oder nur eingeschränkt möglich, da der zum Abtrag der Probenoberfläche eingesetzte Primärionenbeschuss molekulare Strukturen in der Regel massiv schädigt. Die Abfolge von Molekülschichten als Funktion der Tiefe kann dennoch untersucht werden, falls die untersuchten Substanzen Heteroatome enthalten, die eine eindeutige Identifizierung erlauben. Neuere Untersuchungen zeigen zudem, dass für ausgewählte Polymersysteme Beschussbedingungen gefunden werden können, die eine Aufzeichnung der Tiefenverteilung auch anhand größerer, charakteristischer Fragmentationen ermöglichen [16,17]. Kombiniert man die dynamische SIMS mit der Erstellung orts aufgelöster Bilder, so kann aus den Daten eine bildliche Darstellung der Volumenverteilung der analysierten Komponenten erstellt werden [15]. Dieses Verfahren wird auch als „3D-Analyse“ bezeichnet.

2.1.1 Zerstäubung

Die Zerstäubung von Oberflächenteilchen durch die Anregung mit Primärionen ist eine wesentliche Voraussetzung der SIMS. Der Zerstäubungsprozess erfordert einen Energietransfer vom eindringenden Primärteilchen auf Oberflächenteilchen. Die Stärke des Energieverlustes dE eines Primärions pro im Festkörper zurückgelegten Weg dx wird als „Stopping Power (SP)“ bezeichnet ($SP = -dE/dx$). In Abhängigkeit von der Primärionenenergie existieren für Ionen zwei unterschiedliche Abbremsmechanismen im Festkörper, die die Höhe der pro Weglänge deponierten Energie beeinflussen. Die beiden Mechanismen sind:

- 1) Inelastische Wechselwirkungen zwischen dem eindringenden Primärion und dem Elektronensystem des Substratmaterials. Diese Wechselwirkung wird als „Electronic-Stopping-Power“ (SP_e) bezeichnet und dominiert die Abbremsung hochenergetischer Primärionen im Festkörper ($E/M \approx 1 \text{ MeV/u}$).
- 2) Elastische Coulomb-Wechselwirkung der abgeschirmten Kernladungen des Primärions und der Substratatome. Diese Wechselwirkung wird „Nuclear-Stopping-Power“ (SP_n) genannt und ist Ursache der Abbremsung von Primärionen mit Energien $E \leq 100 \text{ keV/u}$.

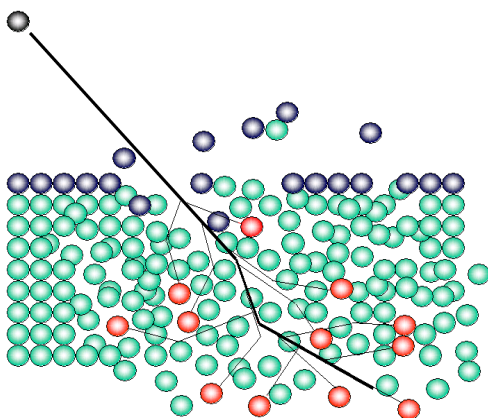


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Stoßkaskade. Die fett gezeichnete Linie repräsentiert die Primärionenbahn, dünne Linien die Pfade der primären und sekundären Recoil-Atome.

Für die in der SIMS typischerweise eingesetzten Primärionenenergien von bis zu 30 keV stellt die „Nuclear-Stopping-Power“ SP_n den dominierenden Abbremsmechanismus der Primärionen dar. Eine Beschreibung der beim Ionenbeschuss im amorphen monoatomaren Festkörper stattfindenden physikalischen Wechselwirkungsprozesse wird durch das Modell der linearen Stoßkaskaden von Sigmund gegeben [18,19,20]. Danach überträgt ein Primärion beim Auftreffen auf eine Festkörperoberfläche seine Energie durch binäre, elastische Stöße auf ruhende Probenatome, so genannte „Primary Recoils“, die folglich ihre Position im Festkörper verlassen. Über weitere Stöße leiten die Recoil-Atome ihrerseits die aufgenommene Energie an ruhende Festkörperatome („secondary and higher order recoils“) weiter. Somit versetzt die Stoßwechselwirkung kurzzeitig eine große

Zahl von Substratomen in Bewegung. Aufgrund der großen Zahl der Recoil-Atome höherer Ordnung können Ausläufer der Stoßkaskade an die Probenoberfläche zurückkehren. Diese Ausläufer können eine Emission von Oberflächenteilchen auslösen, falls die durch die Recoil-Atome übertragene Energie und der Impuls senkrecht zur Oberfläche ausreichen, um die Oberflächenbindungsenergie E_B zu überwinden (vgl. Abbildung 1). Da die Recoil-Atome höherer Ordnung in der Stoßkaskade erst spät entstehen, ist die von ihnen übertragene Energie relativ gering, so dass Austrittstiefen von Oberflächenteilchen von weniger als 0,5 nm (< 3 Monolagen) von Sigmund et al. berechnet wurden [21]. Basierend auf dem linearen Stoßkaskadenmodell bestimmte Sigmund für einatomige, amorphe Festkörper die totale Zerstäubungsausbeute Y_z , d.h. den Quotienten aus der Anzahl der zerstäubten Teilchen und der Anzahl eingesetzter Primärionen, zu [20]:

$$Y_z = c_I \cdot \alpha(m_T / m_P, \theta) \cdot \frac{SP_n(E)}{N \cdot E_B} \quad (1)$$

mit:

- c_I : Konstante
- $m_{T,P}$: Masse der Substratome bzw. der Primärionen
- θ : Einfallswinkel zur Oberflächennormalen
- α : dimensionslose Größe, abhängig von θ und dem Verhältnis m_T/m_P
- N : Teilchendichte im Festkörper in Atomen / cm³
- E_B : Bindungsenergie der Oberflächenteilchen
- SP_n : Nuclear-Stopping-Power
- E : Primärionenenergie

Die Zerstäubungsausbeute Y_z wird im Wesentlichen von den Primärteilchenparametern (Energie, Masse, Beschusswinkel), den Substratparametern (Masse der Substratome, Dichte) sowie der Bindungsenergie E_B der Oberflächenkomponenten bestimmt. Zudem fließen die Faktoren c_I , α und die Nuclear-Stopping-Power SP_n in obigen Ausdruck ein. Die Funktion α ist ein Maß für die Effektivität des Impulsübertrags und steigt mit wachsendem m_T/m_P -Verhältnis. Der Wert der Konstante c_I und der Nuclear-Stopping-Power wird von der Wahl des zur Berechnung verwendeten Wechselwirkungspotentials⁹ beeinflusst. Zur Berechnung der SP_n müssen modifizierte Wechselwirkungspotentiale verwendet werden, da bei einer Annäherung der Stoßpartner nicht nur die reinen Coulomb-Potentiale der Atomkerne, sondern durch Hüllenelektronen abgeschirmte Kernladungen aufeinander einwirken. Die eingesetzten Näherungen sind dabei nur in eng begrenzten Energiebereichen gültig. Mittels eines modifizierten Molière-Potentials bestimmte Wilson et al. den elastischen Teil der Stopping-Power [22]:

$$SP_n = 0,5 \cdot \frac{\ln(1 + \varepsilon)}{\varepsilon + 0,14 \cdot \varepsilon^{0,42}} \quad (2)$$

mit: ε : Reduzierte Energie ($\varepsilon = a m_T E / ((Z_{PI} Z_T e_0^2 (m_{PI} + m_T)))^{10}$)

Neben dem für die Anregung durch Ionenbeschuss typischen Fall der linearen Stoßkaskade skizziert Sigmund aber auch das Szenario der nichtlinearen „Spike“-Anregung für polyatomare, hochenergetische oder sehr schwere Primärionen. Im Spike-Volumen liegt eine sehr hohe Dichte bewegter Substratome vor, so dass im Gegensatz zur linearen Stoßkaskade nun auch Kollisionen bewegter Stoßpartner auftreten. Hierdurch ändert sich die Energiedeposition in oberflächennahen Bereichen. Sigmund mutmaßt, dass eine deutliche Erhöhung der Zerstäubungsausbeute im Spike-Szenario zu beobachten sei. Für den Fall der Spike-Anregung

⁹ Häufig eingesetzte Potentiale gehen auf die Ansätze von Thomas-Fermi, Born-Mayer, Lenz-Jensen, Molière oder auf gemäß der Hartree-Fock Methode iterativ bestimmte Potentiale zurück.

¹⁰ a : Lindhardscher Abschirmradius ($a = 0,885 \cdot a_0 / (Z_{PI}^{1/2} + Z_T^{1/2})^{2/3}$)

Z_{PI} bzw. Z_T : Kernladungszahlen der Primärionen bzw. Substratome
 e_0 : Elementarladung

betrachtet Sigmund die Spike-Region als ideales Gas der Temperatur T . Unter dieser Voraussetzung bestimmt er die folgende Zerstäubungsausbeute Y_z [20]

$$Y_z = \tau \cdot \pi \rho^2 \cdot N (kT / 2\pi m_T)^{1/2} \cdot \exp(-\frac{E_B}{kT}) \quad (3)$$

mit: τ : mittlere Lebensdauer des Spike-Zustandes
 $\pi \rho^2$: „heißer“ Oberflächenbereich
 k : Boltzmann-Konstante
 T : Temperatur des idealen Gases

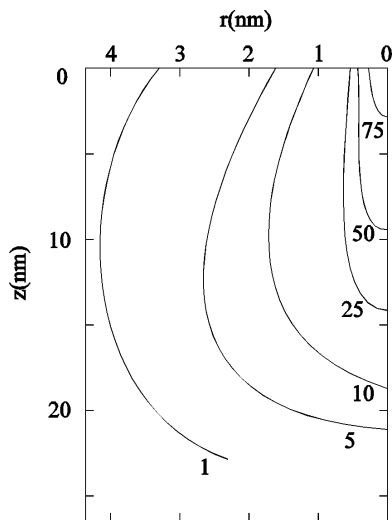


Abbildung 2: Energiedeposition durch die SP_n bei senkrechtem Beschuss einer organischen Oberfläche mit 10 keV $^{129}\text{Xe}^+$ [25]. r ist der Radius um den PI-Auftreffpunkt, z die Tiefe. Die Zahlenangaben an den Kurven bezeichnen die pro PI deponierte Energiedichte in eV/nm^3 .

der „desorptionsaktiven“ Fläche. Dies ist die Fläche, auf der die beschussinduzierte Energiedichte ausreicht, um die Bindungsenergie E_B eines Oberflächenteilchens zu überwinden. Für chemisorbierte Moleküle mit Bindungsenergien E_B von einigen eV ergibt sich ausgehend von

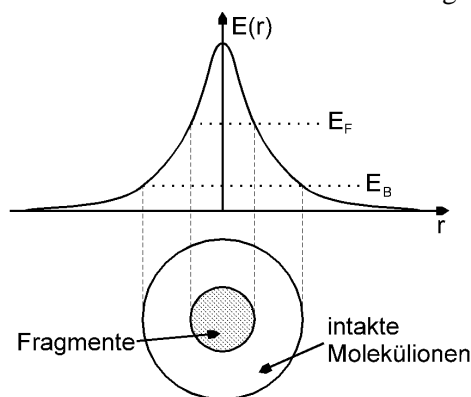


Abbildung 3: Darstellung einer statistisch gemittelten Energieverteilung $E(r)$ an der Oberfläche eines molekularen Festkörpers und Verdeutlichung der hieraus resultierenden Zerstäubung [5,27]. E_B : Bindungsenergie eines Moleküls; E_F : Energie, oberhalb der eine Fragmentierung des Moleküls auftreten kann.

Sigmunds Modell der linearen Stoßkaskade ermöglicht es, die räumliche Verteilung der durch ein Primärion in einem Festkörper deponierten Energie zu berechnen [23,24]. Solche Modellrechnungen wurden von Whitlow et al. für den senkrechten Beschuss einer organischen Matrix ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) mit 10 keV $^{129}\text{Xe}^+$ durchgeführt [25]. Demnach wird beim Beschuss der Matrix in einem Radius r von rund 0,5 nm um den Primärionenaufreffpunkt eine Energie von ca. 25 eV/nm^3 in oberflächennahe Festkörperbereiche deponiert. Bei einem Abstand r von 1,5 nm reduziert sich dieser Wert auf etwa 5 eV/nm^3 (vgl. Abbildung 2). Die mittlere Eindringtiefe der Xe^+ -Ionen in eine solche organische Matrix beträgt 20 nm. Die in Abbildung 2 skizzierte Energieverteilung an der Probenoberfläche ermöglicht in Verbindung mit der Bindungsenergie E_B auch eine Abschätzung

Whitlows Modellrechnungen eine desorptionsaktive Fläche von weniger als 10^{-14}cm^2 . Betrachtet man hingegen physisorbierte Moleküle mit Bindungsenergien von einigen zehntel eV, so ergibt sich ein desorptionsaktiver Bereich von rund 10^{-13}cm^2 .

Die inhomogene Energiedeposition im oberflächennahen Bereich wird, wie im Rahmen des Precursor-Modells [26,27] beschrieben, auch als Ursache der stets simultan zu beobachtenden Emission von Fragment- und Molekülionen beim Beschuss organischer Oberflächen vermutet. Das Ausmaß der Emission von Fragment- und Molekülionen hängt dabei vom Abstand des Emissionsortes zum Auftreffpunkt des Primärions ab. In unmittelbarer Nähe zum Auftreffpunkt übersteigt der Energieübertrag auf intakte Moleküle eine Schwellenergie E_F , so dass eine starke Anregung innerer Molekülfreiheitsgrade zu einer bevorzugten

Emission von Fragmentionen führt (vgl. schematische Darstellung in Abbildung 3). Vergrößert sich der Abstand r , so verschiebt sich die Emission zu Gunsten der Emission intakter Moleküle. Die auf ein Molekül übertragene Energie hängt somit vom Abstand des Moleküls zum Auftreffpunkt des Primärions ab [28,29,30].

Die Energieverteilung zerstäubter Oberflächenteilchen folgt für atomare Spezies einer Thompson-Verteilung mit einem Maximum bei etwa $E_B/2$ (einige eV) [31]. Im Falle der Emission molekularer Oberflächenteilchen muss der Energieübertrag auf innere Freiheitsgrade der Moleküle berücksichtigt werden. Experimentelle bestimmte Energieverteilungen molekularer Spezies lassen sich durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit einem Maximum bei etwa 1 eV beschreiben.

Von Garrison durchgeführte molekulardynamische (MD) Berechnungen des Emissionsprozesses kleinerer organischer Moleküle konnten diese experimentellen Beobachtungen bestätigen [32,33,34,35]. In MD-Simulationen wird die Ausbreitung einer Stoßkaskade (Trajektorie) im Festkörper als Funktion der Zeit nach dem Auftreffen eines einzelnen Primärions berechnet. Die Kalkulationen berücksichtigen die Bewegung aller beteiligten Atome, wobei der Energieübertrag beim Stoß zweier Atome durch ein geeignetes Wechselwirkungspotential beschrieben wird. Durch die Integration über viele Trajektorien können Schlussfolgerungen auf den Zerstäubungsprozess gezogen werden, während mögliche Ionisierungsprozesse unberücksichtigt bleiben. MD-Simulationen sind aufgrund des hohen Rechenaufwandes meist auf die Wechselwirkung langsamer¹¹ Primärionen mit einem kleinen¹² Substratvolumen limitiert. Dennoch liefern die Kalkulationen recht gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten hinsichtlich des Zerstäubungsprozesses (Winkel- und Energieverteilung) atomarer und molekularer Sekundärteilchen. Eine Vielzahl von MD-Studien beschreiben das Emissionsverhalten (Fragmentierung, Kationisierung,...) organischer Monoschichten auf Metallsubstraten [z.B. 36]. Neuere Berechnungen liefern zudem Diskussionsansätze für die derzeit unverstandenen Vorgänge bei der Anregung organischer Multischichtsysteme mit polyatomaren Projektilen [37,38,39].

2.1.2 Ionisierung

Experimentelle Daten belegen, dass meist nur einige Prozent der insgesamt zerstäubten Sekundärteilchen elektrisch geladen sind [5]. Der Anteil emittierter Sekundärionen ist jedoch stark abhängig von der chemischen Umgebung („Matrix“) der betrachteten Oberflächenspezies. Eine Änderung der Matrix kann Schwankungen der Sekundärionenausbeute über mehrere Größenordnungen nach sich ziehen. Dieser so genannte Matrixeffekt erschwert quantitative Analysen mit der SIMS. Eine Reihe experimenteller Arbeiten belegen jedoch, dass bei einer gegebenen Substratzusammensetzung oder durch die Verwendung interner Kalibrierstandards quantitative Daten gewonnen werden können.

Anders als bei dem durch das Stoßkaskadenmodell gut verstandenen Zerstäubungsprozess ist der Ionisierungsvorgang der Sekundärteilchen bislang durch keinen allgemeingültigen Ansatz beschreibbar. Dennoch liefern einzelne Modelle (vgl. [5,40]), wie z.B. das Precursor-Modell, für organische Oberflächen zumindest qualitative Vorstellungen über die stattfindenden Prozesse.

Im Precursor-Modell geht man davon aus, dass schon vor dem Ionenbeschuss Vorläufer (Precursor) der später emittierten Sekundärionen auf der Oberfläche vorliegen. Da der zur Anregung der Precursor notwendige Energieübertrag sehr schnell ($< 10^{-12}$ s) [41] erfolgt, werden die Precursor mit hoher Wahrscheinlichkeit intakt desorbiert. Der Ladungszustand der präformierten Teilchen bleibt beim Verlassen der Probenoberfläche sehr wahrscheinlich erhalten. Fragmentionen entstehen vor allem in unmittelbarer Umgebung des Primärioneneinschlagpunktes, während intakte Moleküle aus Randbereichen des angeregten Oberflächenbereichs emittiert werden (vgl. Abbildung 3 in Kapitel 2.1.1).

¹¹ Typische Primärionenenergien liegen bei Werten kleiner 1 keV.

¹² Typische Substratvolumina setzen sich aus einigen 100 Atomen verteilt über 10 bis 20 Monolagen zusammen.

2.1.3 Sekundärionenausbeute

Eine quantitative Beschreibung der Sekundärionenemission gelingt über die Bestimmung der Sekundärionenausbeute Y . Die Sekundärionenausbeute Y einer Ionenspezies X_i^{q13} ist definiert als der Quotient aus der Anzahl der detektierten Sekundärionen $N_{SI}(X_i^q)$ durch die Anzahl der eingesetzten Primärionen N_{PI} . Somit gilt:

$$Y(X_i^q) = \frac{N_{SI}(X_i^q)}{N_{PI}} \quad (4)$$

mit: $N_{SI}(X_i^q)$: Anzahl der detektierten Sekundärionen X_i^q
 N_{PI} : Anzahl der eingesetzten Primärionen

Die Größen N_{PI} und N_{SI} ergeben sich aus der aufgetragenen Primärionendosis und der Anzahl der im Spektrum nachgewiesener Sekundärionen der Spezies X_i^q (vgl. Kapitel 3.3.1). Die Ausbeute Y , auch Yield genannt, zeigt die als Matrixeffekt eingeführte Abhängigkeit von der chemischen Umgebung. Zudem beeinflussen die Oberflächenbelegung und die betrachtete Ionenspezies die Höhe der Sekundärionenausbeute.

2.1.4 Statische SIMS und Abbauwirkungsquerschnitt

Das Ziel der statischen SIMS ist es, die chemische Zusammensetzung der ungestörten obersten Monolage eines Festkörpers zu untersuchen. Derartige Analysen sind nur dann möglich, wenn die Wahrscheinlichkeit, Sekundärionen aus bereits beschussgeschädigten Oberflächenbereichen zu detektieren, minimal ist. Dazu muss die durch den Primärionenbeschuss zerstörte Oberfläche A_{PI} wesentlich kleiner als die insgesamt analysierte Fläche A sein („statische SIMS-Bedingung“). Definiert man eine Fläche σ als den Bereich, der im statistischen Mittel nach dem Einschlag eines Primärions derart geschädigt wurde, dass von ihm kein Sekundärionensignal der analysierten Masse mehr zu erhalten ist, so lässt sich der Maximalwert von A_{PI} berechnen. Die statische SIMS-Bedingung macht es dann möglich, eine Obergrenze, das so genannte statische Limit, der maximal zulässigen Primärionendosisdichte (PIDD) festzulegen:

$$A_{PI} = \frac{I_{PI} \cdot t}{e_0} \cdot \sigma \ll A \Rightarrow \text{PIDD} = \frac{I_{PI} \cdot t}{e_0 \cdot A} \ll \frac{1}{\sigma} \quad (5)$$

mit: t : Messzeit
 I_{PI} : Primärionenstrom auf dem Substrat
 e_0 : Elementarladung

Die formell eingeführte Größe σ wird auch Abbauwirkungsquerschnitt genannt. Die Größe des Wirkungsquerschnitts hängt von der betrachteten Sekundärionenspezies, dem eingesetzten Substrat sowie den gewählten Analysebedingungen ab. Somit kann σ keine allgemeingültige Konstante sein, sondern muss für jede Sekundärionenspezies neu bestimmt werden. Erfolgt die Anregung einer Probe mit Primärionen einer festen Energie, so wirken sich im Wesentlichen zwei Mechanismen auf die Größe des Wirkungsquerschnitts σ aus. Betrachtet man Moleküle mit einem im Vergleich zur desorptionsaktiven Fläche geringen Platzbedarf auf dem Substrat, so entspricht σ hauptsächlich dem desorptionsaktiven Bereich. Der Abbauwirkungsquerschnitts σ kann allerdings die Größe des desorptionsaktiven Bereichs überschreiten, falls die von einem Molekül bedeckte Substratfläche in der Größenordnung der desorptionsaktiven Fläche liegt. Trifft dies zu, so wächst die effektiv zerstörte Fläche σ proportional zum geometrischen Platzbedarf der betrachteten Sekundärionenspezies auf der Oberfläche. Dieser Effekt wird vor allem bei Untersuchungen von Polymeren beobachtet [1,42,43].

¹³ q gibt die Ladung des detektierten Sekundärions an; i dient der Unterscheidung einzelner Sekundärionenspezies.

Benutzt man eine beliebig präparierte Oberfläche und betrachtet im Folgenden nur ihre oberste Monolage, dann kann mit σ die beschussinduzierte zeitliche Veränderung der Oberflächenbedeckung folgendermaßen beschrieben werden:

$$d\theta = -\theta \cdot \nu \cdot \sigma \cdot dt \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{N_{PI}}{t \cdot A} = \frac{I_{PI}}{e_0 \cdot A} \quad (6)$$

wobei:

θ	:	Oberflächenbedeckung
ν	:	Primärionenflussdichte
σ	:	Abbauwirkungsquerschnitt
A	:	beschossene Fläche
t	:	Beschusszeit
e_0	:	Elementarladung

Durch Integration von (6) ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\theta(t) = \theta_0(t=0) \cdot \exp(-\nu \cdot \sigma \cdot t) \quad (7)$$

Ausgehend von Gleichung (7) gelingt eine experimentelle Bestimmung des Wirkungsquerschnitts σ unter der Voraussetzung, dass der Sekundärionenstrom und die Sekundärionenausbeute Y als Messgröße der SIMS proportional zur Oberflächenbedeckung θ ist. Ein solcher Zusammenhang existiert, falls aufgrund einer Mono- bzw. Submonolagenbedeckung der Analysefläche eine Nachlieferung von Substanzkomponenten aus tiefen Schichten unmöglich ist [1,42,44]. Die Ausbeute Y stabiler Sekundärionen wird dann durch den folgenden phänomenologischen Ausdruck beschrieben [5]:

$$Y(X_i^q) = P(M \rightarrow X_i^q) \cdot \sigma(X_i^q) \cdot \theta(M) \cdot T(X_i^q) \cdot D(X_i^q) \quad (8)$$

mit:

$Y(X_i^q)$:	Anzahl der pro Primärion detektierten Sekundärionen (Sekundärionenausbeute)
$P(M \rightarrow X_i^q)$:	Transformationswahrscheinlichkeit: Wahrscheinlichkeit, mit der ein von der Oberfläche desorbiertes Molekül M als Sekundärion X_i^q emittiert wird
$\sigma(X_i^q)$:	Abbauwirkungsquerschnitt des Moleküls X_i^q
$\theta(M)$:	Oberflächenbedeckung mit dem Molekül M
$T(X_i^q)$:	Transmission des Analysators für die Ionen X_i^q
$D(X_i^q)$:	Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors für Ionen X_i^q

Setzt man zusätzlich voraus, dass die Transformationswahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow X_i^q)$, der Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(X_i^q)$ und die gerätespezifischen Größen $T(X_i^q)$ ¹⁴ und $D(X_i^q)$ konstant sind, so ergibt sich aus Gleichung (8) eine Proportionalität zwischen der Sekundärionenausbeute $Y(X_i^q)$ und der Oberflächenbedeckung $\theta(M)$. Diese Proportionalität erlaubt es, Gleichung (7) umzuformen und einen direkten Zusammenhang zwischen der Sekundärionenausbeute Y und dem Abbauquerschnitt σ zu erhalten:

$$Y(t) = Y_0(t=0) \cdot \exp(-\nu \cdot \sigma \cdot t) \quad (9)$$

Somit ermöglichen Messungen des zeitlichen Verlaufs von Y , ausgehend von Gleichung (9) einen statistisch gemittelten Wirkungsquerschnitt σ zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.3.2). Typische Werte solcher Querschnitte liegen in der Größenordnung von 10^{-14} - 10^{-13} cm². Aus ihnen folgt bei maximal 10 % iger Oberflächenzerstörung eine statische PIDD von kleiner 10^{12} cm⁻² (siehe Gleichung (5)).

¹⁴ Die Transmission eines Spektrometers ist definiert als der Quotient aus der Anzahl der detektierten Sekundärionen und der Anzahl der in das Spektrometer gelangten Sekundärionen X_i^q .

2.1.5 Effizienz der Sekundärionenbildung

Die Effizienz $E(X_i^q)$ ist definiert als der Quotient aus Sekundärionenausbeute und Abbauwirkungsquerschnitt einer Sekundärionenspezies X_i^q .

$$E(X_i^q) = \frac{Y(X_i^q)^{GL.(8)}}{\sigma(X_i^q)} \propto P(M \rightarrow X_i^q) \quad (10)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (8) ergibt sich zudem eine Proportionalität von Effizienz und Transformationswahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow X_i^q)$, falls die Oberflächenbedeckung $\theta(M)$, die Transmission $T(X_i^q)$ und die Ansprechwahrscheinlichkeit $D(X_i^q)$ konstant sind. Der Vergleich von Effizienzwerten einer Sekundärionenspezies erlaubt somit eine Beurteilung der Auswirkungen einer Variation von Primärionenparametern auf das Transformationsverhalten.

Der Wert der Effizienz $E(X_i^q)$ entspricht ferner der Anzahl an Sekundärionen X_i^q , die pro Oberflächeneinheit von einer vollständig konsumierten Monolage detektiert werden können. Aus der Höhe der Effizienz lässt sich folglich berechnen, wie viele Sekundärionen bei einer kleinflächigen chemischen Analyse unter den gewählten Beschussbedingungen nachzuweisen sind. Da insbesondere bei Abbildungen organischer Komponenten die erreichbare laterale Auflösung durch eine geringe Zahl zerstäubter charakteristischer Sekundärionen limitiert werden kann, erscheint die Definition einer analytisch sinnvollen Lateralauflösung Δl zweckmäßig [45]:

$$\Delta l = \sqrt{N_{\text{Pixel}} \cdot \frac{\sigma(X_i^q)}{Y(X_i^q)}} \propto \sqrt{\frac{I}{E(X_i^q)}} \quad (11)$$

mit: N_{Pixel} : Anzahl der benötigten Sekundärionen X_i^q pro Pixel

Wie man Gleichung (11) entnehmen kann, ist diese Lateralauflösung Δl der Quadratwurzel der Effizienz $E(X_i^q)$ umgekehrt proportional. Ein durch veränderte Analysebedingungen erreichter Effizienzanstieg resultiert somit in einer kleineren Lateralauflösung Δl (vgl. Kapitel 5.3).

2.1.6 Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Die in der statischen SIMS geforderten geringen Primärionendosisdichten werden zumeist über eine - gegenüber der dynamischen SIMS - drastische Reduzierung der absoluten Primärionendosis realisiert. Eine alternativ mögliche Vergrößerung der Analysefläche ist in den meisten Fällen gerätebedingt nicht zu verwirklichen. Mit der Reduzierung der PID nimmt aber auch die Gesamtzahl zerstäubter Sekundärionen ab. Deshalb ist im Bereich der statischen SIMS der Einsatz besonders effektiver Massenanalytoren zur Untersuchung der Oberflächenchemie notwendig. Als ein solcher Analysator hat sich das Flugzeitmassenspektrometer bewährt. Es bietet neben einer sehr hohen Transmission und einem quasisimultanen Massennachweis auch einen prinzipiell unbegrenzt analysierbaren Massenbereich und eine sehr hohe Massenauflösung.

Das Prinzip des Flugzeitanalysators beruht darauf, dass Teilchen gleicher kinetischer Energie E_{kin} bei unterschiedlicher Masse unterschiedliche Zeit benötigen, um eine feste, feldfreie Driftstrecke s zurückzulegen. Dadurch ist es möglich, die Masse von Ionen der Energie E_{kin} durch Messung ihrer Flugzeit zu ermitteln. Zur Umsetzung dieses Prinzips ist allerdings eine möglichst exakte Bestimmung der Flugzeit t notwendig. Den Startzeitpunkt der Flugzeitmessung legt man meist durch eine gepulste Anregung der Sekundärionenemission mittels kurzer Primärionenpulse (Pulslänge $\Delta t_{\text{start}} \leq 1$ ns [46]) fest. Die von der Oberfläche emittierten Sekundärionen werden dann durch ein homogenes elektrisches Feld auf eine konstante kinetische Energie E_{kin} beschleunigt.

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{s}{t}\right)^2 = qU_0 \quad (12)$$

mit: m : Masse des Sekundärions

s	:	Länge der Driftstrecke
t	:	gemessene Flugzeit
q	:	Ladung des Sekundärions
U_0	:	Extraktionsspannung

Der Flug der Ionen durch die Driftstrecke s endet beim Auftreffen auf den Detektor ($\Delta t_{Stop} \approx$ Kanalbreite des TDC). Die Flugzeit ergibt sich als $t = t_{Start} - t_{Stop}$ mit einer apparativ bedingten Messungenauigkeit von $\Delta t = \Delta t_{Start} + \Delta t_{Stop}$. Aus Gleichung (12) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Flugzeit t und der Masse m :

$$t = \frac{s}{v} = \sqrt{\frac{m}{2qU_0}} \cdot s \quad (13)$$

Die erreichbare Massenauflösung R^{15} wird dadurch begrenzt, dass Sekundärionen gleicher Masse leicht unterschiedliche Flugzeiten aufweisen können. Diese Flugzeitdifferenz ist nicht nur auf die apparativ bedingte Messungenauigkeit Δt , sondern auch auf eine durch den Zerstäubungsprozess gegebene Energie- und Winkelverteilung der Sekundärionen zurückzuführen. Durch eine geeignete Anordnung elektrischer Felder kann diese durch den Emissionsprozess gegebene Flugzeitdifferenz Δt_{SI} minimiert werden¹⁶. Hiermit ergibt sich das Auflösungsvermögen R zu:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t_{Ges}} = \frac{t}{2 \cdot (\Delta t + \Delta t_{SI})} \quad (14)$$

Der Anwendungsbereich der TOF-SIMS kann durch die Integration zusätzlicher Bauelemente und Betriebsarten vergrößert werden. Durch den Einsatz zweier Detektoren nach unterschiedlich langen Sekundärdriftstrecken sind Untersuchungen zur Stabilität von Ionen möglich [46].

Bei schlecht- oder nichtleitenden Proben kommt es aufgrund der Sekundärelektronenemission zu positiven Aufladungen und damit zu Schwankungen von E_{kin} . Durch den Beschuss mit niederenergetischen Elektronen ($E \leq 20$ eV) können diese Aufladungseffekte kompensiert werden, so dass auch die chemische Zusammensetzung von Isolatoren analysiert werden kann [47,48].

Weiterhin kann durch die Nachionisierung¹⁷ von neutralen Sekundärteilchen der Zerstäubungs- und Ionisierungsprozess räumlich und zeitlich getrennt werden. Hierdurch wird der in der SIMS beobachtete Matrixeffekt vermindert und durch den Einsatz relativer Empfindlichkeitsfaktoren eine Quantifizierung möglich. Dieses Verfahren wird als SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) bezeichnet [49][50].

2.1.7 Detektorsystem

Die Registrierung von Sekundärionen wird in dem verwendeten TOF-SIMS IV Gerät durch mehrere Wandlungs- und Verstärkungsprozesse realisiert. Dazu werden Sekundärionen am Ende der Flugzeitmessung zunächst auf hohe Energien¹⁸ nachbeschleunigt, anschließend an der Oberfläche einer Microchannelplate (MCP) in Elektronen konvertiert, und diese in den Kanälen der Channelplate weiter verstärkt. Aufgrund der hohen Nachbeschleunigungsspannungen U_{NB} ist eine kapazitive Auskopplung des resultierenden Elektronenpulses nicht mit genügender Betriebssicherheit zu verwirklichen. Die Pulsauskopplung erfolgt daher auf optischem Wege,

¹⁵ Die Auflösung R ist definiert als der Quotient aus der Masse m und der Massendifferenz Δm zweier bei dieser Masse noch trennbarer gleich intensiver Peaks.

¹⁶ Hierzu werden heute oft elektrostatische Ionenspiegel (Reflektron) eingesetzt. Sie bewirken, dass Sekundärionen gleicher Masse aber leicht unterschiedlicher Energie unterschiedlich lange Wege im Spektrometer zurücklegen und somit den Detektor fast gleichzeitig erreichen (vgl. auch [5]).

¹⁷ Die Ionisierung der Neutralteilchen erfolgt üblicherweise durch eine Photonen- oder Elektronenstoßanregung.

¹⁸ Typische Nachbeschleunigungsspannungen liegen bei 10 kV.

indem die erzeugten Elektronen aus der Channelplate extrahiert, mit Energien von bis zu 9 keV auf einen Szintillator beschleunigt und so in Photonen umgesetzt werden. Anschließend werden die Signale über einen Lichtleiter aus dem Vakuum ausgekoppelt und mittels eines Photomultipliers wieder in einen Elektronenpuls verwandelt. Übersteigt der so erzeugte Detektorausgangspuls H_{PM} einen vorgegebenen Schwellwert, wird die Stoppzeit nach der Constant-Fraction-Methode [51] bestimmt und der Flugzeit t ein Zählereignis zugeordnet [52]. Das hier beschriebene Nachweisverfahren ist nicht in der Lage, zwischen dem Auftreffen eines und der zeitgleichen Ankunft mehrerer Sekundärionen an der Channelplateoberfläche zu unterscheiden und wird deshalb auch als Einzelteilchenzähltechnik bezeichnet. Treten nur gelegentlich Mehrionenereignisse auf, so kann mit Hilfe der Poisson-Statistik die Sekundärionenintensität nachträglich korrigiert werden [53].

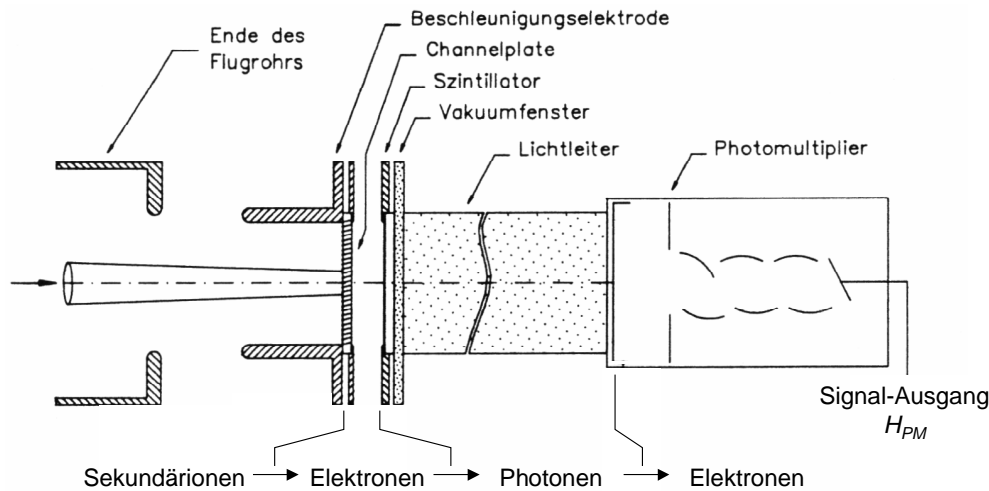


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Sekundärionendetektors nach Niehuis [52] und Abfolge der Wandlungs- und Verstärkungsprozesse.

2.1.7.1 Wandlungs- und Verstärkungsprozess an der Microchannelplate

Die nach obigem Prinzip registrierte Sekundärionenintensität $I(X_i^q)$ ist kleiner oder gleich der Anzahl transmittierter Sekundärionen der Spezies X_i^q . Falls Mehrfachankünfte von Sekundärionen an der Channelplate ausgeschlossen werden können, treten Detektionsverluste immer dann auf, wenn ein einfallendes Sekundärion an der Oberfläche der Channelplate keine oder zu wenige primäre Elektronen erzeugt oder ausgelöste Elektronen durch nachfolgende Detektorkomponenten unzureichend verstärkt werden. Die Anzahl der beim Auftreffen identischer Sekundärionen an der Oberfläche der Channelplate freigesetzten primären Elektronen folgt aufgrund des statistischen Charakters des Konversionsvorgangs einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die mittlere primäre Elektronenausbeute γ ist von der Masse, der Ladung und der Geschwindigkeit eines transmittierten Sekundärions abhängig (vgl. Kapitel 2.1.7.3). Daher werden Sekundärionen am Ende der zweiten Driftstrecke auf hohe Geschwindigkeiten nachbeschleunigt, um durch die Freisetzung möglichst vieler primärer Elektronen einen empfindlichen Sekundärionennachweis zu gewährleisten.

Eine theoretische Beschreibung des Einflusses der primären Elektronenausbeute γ auf die Nachweiswahrscheinlichkeit D^{19} eines transmittierten Sekundärions X_i^q wurde von Greupner et al. erarbeitet [54]. Unter der Annahme einer Poisson-Verteilung für die Anzahl der erzeugten Elektronen und unter der Voraussetzung, dass durch nachfolgende Detektorkomponenten keine Signale diskriminiert werden, wird die Nachweiswahrscheinlichkeit D nur noch durch die Wahrscheinlichkeit D_e beeinflusst, ein an der MCP-Oberfläche primär erzeugtes Elektron nachzuweisen. Für die Wahrscheinlichkeit $D(\gamma)$ ergibt sich dann:

¹⁹ Die Nachweiswahrscheinlichkeit D ist definiert als der Quotient der Anzahl detektierter zur Anzahl transmittierter Sekundärionen.

$$D(\gamma) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} (1 - D_e)^n \cdot \frac{\gamma^n}{n!} \cdot e^{-\gamma} \quad (15)$$

mit: D_e : Nachweiswahrscheinlichkeit für Elektronen an der MCP-Oberfläche

Mit einem D_e von 0,7 wurde der Verlauf der Nachweiswahrscheinlichkeit $D(\gamma)$ als Funktion der Elektronenausbeute berechnet. Wie man in Abbildung 5 erkennt, nähert sich $D(\gamma)$ mit steigenden Elektronenausbeuten asymptotisch dem Wert 1. Bereits eine Ausbeute von 4 Elektronen je Sekundärion führt zu einer Nachweiswahrscheinlichkeit $D(\gamma)$ von über 90 %.

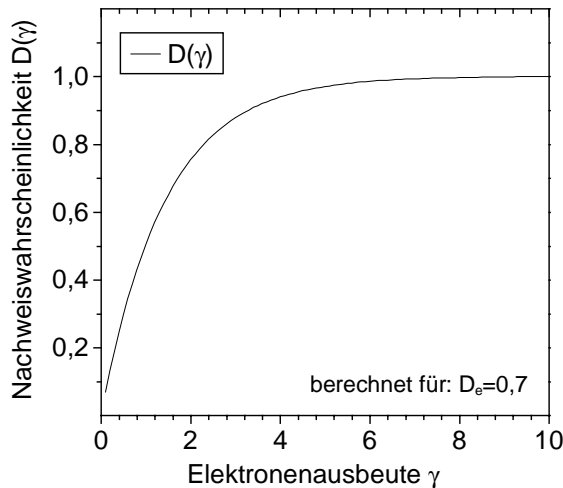


Abbildung 5: Nachweiswahrscheinlichkeit D als Funktion der Elektronenausbeute γ nach Gleichung (15).

Erzeugt ein transmittiertes Sekundärion an der Oberfläche der Channelplate primäre Elektronen, so werden diese anschließend in einem MCP-Kanal vervielfacht. Die halbleitende Oberfläche dieser Kanäle wirkt als kontinuierliche Dynode. Primäre Elektronen werden durch die Potentialdifferenz U_{MCP} zur Rückseite der Channelplate beschleunigt und bei jedem Zusammenstoß mit der Kanaloberfläche um den Faktor δ verstärkt. Die mittlere Zahl der Elektronenvervielfachungen p kann durch Änderungen des Verhältnisses von Kanallänge und -radius sowie durch die Wahl des Neigungswinkels der Kanäle zur optischen Achse modifiziert werden. Die Anzahl der durch das Auftreffen eines Sekundärions X_i^q in einer Channelplate generierten Elektronen G berechnet sich außerhalb des Sättigungsbereiches wie folgt [55]:

$$G(X_i^q, v_{X_i^q}, U_{MCP}) = \gamma(X_i^q, v_{X_i^q}) \cdot \delta(U_{MCP})^p \quad (16)$$

mit: γ : primäre Elektronenausbeute der Ion-Elektronen-Konversion
 v : Geschwindigkeit des Sekundärions X_i^q
 δ : sekundäre Elektronenausbeute eines Elektrons je Vervielfachung
 p : mittlere Anzahl der Elektronenvervielfachungen

Die Verstärkung einer Channelplate wird durch Raumladungseffekte am Ende der MCP-Kanäle allerdings nach oben begrenzt [56]. In diesem Grenzbereich verliert obige Formel ihre Gültigkeit. Ein Betrieb im Sättigungsbereich der Channelplate würde es erlauben, jedes durch ein beliebiges Ion erzeugte Elektron in einen maximalen Ausgangspuls der Channelplate zu verstärken und nachfolgend in ein stets identisches Detektorausgangssignal H_{PM} umzuwandeln. In der Praxis werden Channelplates zur Verlängerung der Lebensdauer allerdings oft unterhalb der Sättigung betrieben, so dass die ionenspezifische Elektronenausbeute γ die Pulshöhenverteilung des Detektorsignals und damit auch die Nachweisempfindlichkeit deutlich beeinflusst.

2.1.7.2 Szintillator und Photomultiplier

Sowohl der Szintillator als auch der Photomultiplier liefern bei ausreichend hohen Betriebsspannungen über einen weiten Bereich ein zum jeweiligen Eingangssignal proportionales Ausgangssignal. Durch die zwischen Channelplateausgang und aluminiumbeschichteter Szintillatoroberfläche anliegende Spannung U_{Szi} kann die Energie der aus der MCP extrahierten Elektronen und damit die Photonenausbeute des Szintillators variiert werden. Oberhalb der zum Durchdringen der Aluminiumschicht notwendigen Grenzenergie ist ein linearer Anstieg der Photonenausbeute mit der Szintillatorspannung festzustellen. Eine Steigerung der Spannung U_{Szi}

von 6 auf 9 kV führt bei einer konstanten Zahl einfallender Elektronen zu einem Anstieg der Photonenausbeute um weniger als einen Faktor 2 [57]. Die im Szintillator freigesetzten Photonen werden über einen Lichtleiter aus dem Vakuum ausgekoppelt und anschließend an der Photokathode des Photomultipliers in Elektronen zurückverwandelt. Die durch die Photon-Elektronen-Konversion erzeugten Elektronen φ werden nachfolgend durch die Multiplierspannung U_{PM} beschleunigt und beim Auftreffen auf diskrete Dynoden vervielfacht. Die Höhe des Photomultipliersausgangspulses H_{PM} kann in Analogie zur Beschreibung des Verstärkungsprozesses in der Channelplate definiert werden als:

$$H_{PM}(U_{PM}) = \varphi \cdot \delta' (U_{PM})^{p'} \quad (17)$$

mit: φ : Anzahl der durch die Photon-Elektron-Konversion an der Photokathode erzeugten Elektronen
 δ' : Sekundärelektronenausbeute eines Elektrons je Vervielfachung
 p' : Anzahl der Elektronenvervielfachungen = Anzahl der Dynoden

Die Höhe des Ausgangspulses H_{PM} ist über die einfallende Photonenzahl von den zuvor erfolgten Konversions- und Verstärkungsprozessen abhängig und statistisch verteilt. Ist die den transmittierten Sekundärionen der Spezies X_i^q zugehörige Pulshöhenverteilung $N(H_{PM})$ der Detektorausgangssignale H_{PM} gegeben, kann bei einer Diskriminatorschwelle U_{TL} die detektierte Intensität $I(X_i^q)$ nach folgender Formel berechnet werden:

$$I(X_i^q) = \int_{U_{TL}}^{\infty} N(H_{PM}) dH_{PM} \quad (18)$$

mit: H_{PM} : Pulshöhe des Detektorausgangssignals; $H_{PM} = f(X_i^q, U_{NB}, U_{MCP}, U_{Szi}, U_{PM})$
 $N(H_{PM})$: Pulshöhenverteilung der Detektorausgangssignale H_{PM}

Die Pulshöhenverteilung $N(H_{PM})$ ist in der Regel unbekannt. Hingegen kann die Sekundärionenintensität $I(X_i^q)$ bei gegebener Photomultiplierspannung U_{PM} als Funktion der Diskriminatorschwelle U_{TL} im TOF-SIMS-Spektrum abgetastet werden. Durch Differentiation dieses Intensitätsverlaufs $I(U_{TL})$ ist somit eine experimentelle Bestimmung der Pulshöhenverteilung $N(H_{PM})$ möglich. Es gilt:

$$N(H_{PM}) = -\frac{d}{dU_{TL}} I(U_{TL}) \quad (19)$$

Abbildung 6 verdeutlicht den Zusammenhang von Pulshöhenverteilung $N(H_{PM})$, Diskriminatorschwelle U_{TL} und normierter Sekundärionenintensität. Zur Erstellung des Diagramms wurde zunächst der in Abbildung 6B dargestellte Intensitätsverlauf des Irganox 1010-Quasimoleküls als Funktion der Diskriminatorschwelle ermittelt. Durch Differenzieren des Intensitätsverlaufs ergibt sich die in Abbildung 6A gezeigte Pulshöhenverteilung, deren Integral auf die Fläche 1 normiert wurde. Diese Normierung erlaubt es, an der Ordinate direkt die Häufigkeit einer gegebenen Pulshöhe abzulesen.

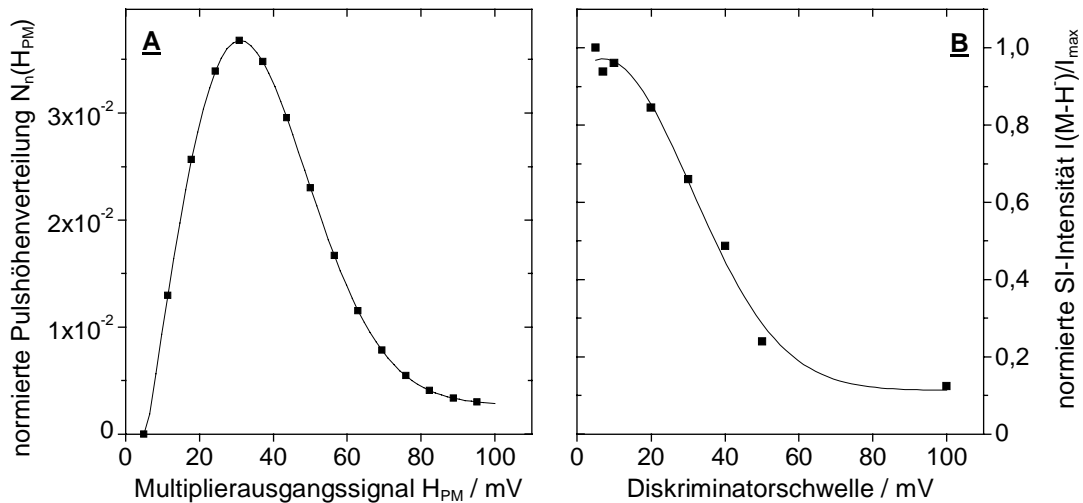


Abbildung 6: Pulshöhenverteilung des Photomultipliaerausgangssignals (A) und normierte Sekundärionenintensität als Funktion der Diskriminatorschwelle (B) für das Quasimolekülion (M-H) des Irganox 1010 (Verwendete Detektoreinstellungen: Nachbeschleunigung 10 kV; Channelplatespannung: 900 V; Photomultiplierspannung: 1600 V).

2.1.7.3 Grundlagen der Ionenbeschussinduzierten Elektronenemission

Die Umwandlung von Ionen in Elektronen an der Channelplate ist hinsichtlich des Nachweises von Sekundärionen in einem Massenspektrometer von zentraler Bedeutung. Der zur Freisetzung primärer Elektronen führende Konversionsvorgang kann durch die so genannte Potentialemission oder eine kinetisch induzierte Elektronenemission ausgelöst werden [58].

Elektronenemission aufgrund potentieller Energie (Potentialemission):

Die Potentialemission beruht auf Augereffekten, die bei der Rekombination eines Ions in einem Festkörper auftreten. Eine Emission freier Elektronen tritt allerdings nur auf, wenn die eingebrachte potentielle Energie des Ions die zweifache Austrittsarbeit Φ des Festkörpers übertrifft. Unter dieser Voraussetzung liefert die Potentialemission einen konstanten Beitrag zur Elektronenausbeute γ^{20} . Die Freisetzung der Elektronen wird den folgenden 2 Mechanismen zugeschrieben [59]:

- Auger-Neutralisation
- Resonanz-Neutralisation mit nachfolgender Auger-Relaxation

Kinetisch induzierte Elektronenemission (KIEE):

Oberhalb einer Grenzggeschwindigkeit v_0 beobachtet man für alle Ion-Festkörper Kombinationen eine kinetisch induzierte Elektronenemission. Die Erzeugung von Elektronen ist bei diesem Prozess auf inelastische Stöße des auftreffenden Ions und energiereicher Recoil-Atome der Stoßkaskade mit Festkörperatomen zurückzuführen. Die Zahl der primär ausgelösten Elektronen ist dem durch die „Electronic-Stopping-Power“ beschriebenen Energieübertrag an das elektronische System des Festkörpers proportional. Verschiedene theoretische Modelle wurden entwickelt, um den komplexen Zusammenhang von Ionengeschwindigkeit und Elektronenausbeute zu klären [60,61,62,63] und die Grenzggeschwindigkeit v_0 abzuleiten.

Der theoretische Ansatz von Parilis und Kishinevskii [64] leitet aus einer der „Reibung“ vergleichbaren Wechselwirkung äußerer Elektronenschalen beim Stoß von Festkörperatomen und Primärionen einen Wirkungsquerschnitt σ für die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren im Valenz- und Leitungsband des Festkörpers ab. Durch eine anschließende Auger-Rekombination erhalten Elektronen genügend Energie, um den Festkörper verlassen zu können. Aus der Theorie

²⁰ Die Elektronenausbeute γ ist definiert als die pro einfallendem Primärion generierte Anzahl an Elektronen.

ergibt sich eine Grenzgeschwindigkeit v_0 von $6\text{-}7\cdot 10^6$ cm/s. Oberhalb dieses Wertes steigt die Elektronenausbeute zunächst quadratisch, und ab etwa $3\cdot 10^7$ cm/s linear mit der Geschwindigkeit an. Ein Vergleich der Vorhersagen mit Elektronenausbeuten γ von Wolfram und Molybdän bei Anregung mit Ar^+ -Ionen im Geschwindigkeitsbereich von 6 bis $22\cdot 10^6$ cm/s [65,66] zeigte eine sehr gute Übereinstimmung.

In einer Reihe von experimentellen Arbeiten wurden Elektronenausbeuten γ von positiven Primärionen als Funktion der Ionengeschwindigkeit und bei fester Energie als Funktion der Ordnungszahl Z bestimmt. Die Untersuchungen zeigen, dass Elektronenausbeuten sich periodisch mit der Ordnungszahl der anregenden Primärionen ändern [67]. Dieses Verhalten wurde als Schalenstruktureffekt gedeutet. Für ausreichend hohe Ionengeschwindigkeiten beobachtet man die von Parilis und Kishinevskii vorhergesagte lineare Abhängigkeit der Elektronenausbeute. Erst für sehr hohe Geschwindigkeiten kann ein Abweichen des linearen Zusammenhangs hin zu niedrigeren Elektronenausbeuten festgestellt werden [68]. Dieses von Sternglass [69] auch theoretisch beschriebene Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die mit zunehmender Energie in größeren Entfernungen zur Oberfläche entstehenden Sekundärelektronen mit abnehmender Wahrscheinlichkeit emittiert werden. In weiteren Experimenten wurde die Elektronenemission im Bereich der Grenzgeschwindigkeit v_0 untersucht. Beuhler et al. konnte die Emission von Sekundärelektronen auf einer Cu-Dynode beim Beschuss mit Wassermolekülen bis zur Grenzgeschwindigkeit von $1,8\cdot 10^6$ cm/s und damit deutlich unterhalb der von Parilis und Kishinevskii vorhergesagten Schwelle nachweisen [70]. Untersuchungen mit Cr-Clustern und fluororganischen Primärionen bestätigten diese Ergebnisse [52]. Die Höhe der Elektronenausbeute hängt zudem stark von der chemischen Oberflächenzusammensetzung des beschossenen Substrats ab [60].

In dem durch die Nachbeschleunigung zugänglichen Geschwindigkeitsbereich liegen die Elektronenausbeuten für monoatomare Ionen auf Aluminium im Bereich von $\gamma \leq 2$ (vgl. Abbildung 7). Die Elektronenausbeuten können bei gleicher Energie auch von der Ladung des anregenden Ions beeinflusst werden. So wurden für Anionen teilweise höhere Ausbeuten als für atomare Kationen beobachtet [71]. Ferner zeigen Untersuchungen mit polyatomaren Ionen im Geschwindigkeitsbereich von $0,5$ bis $6\cdot 10^7$ cm/s auf Kupfer, dass sich die Elektronenausbeute additiv aus den Beiträgen einzelner Atome zusammensetzt und pro Ion bis zu 20 Elektronen generiert werden [63]. Ausbeuten von bis zu 50 Elektronen je Primärion wurden für bestimmte Substrate (z.B. CsI) oder Primärprojekteile (z.B. polyatomare hochgeladene Primärionen) beobachtet [72].

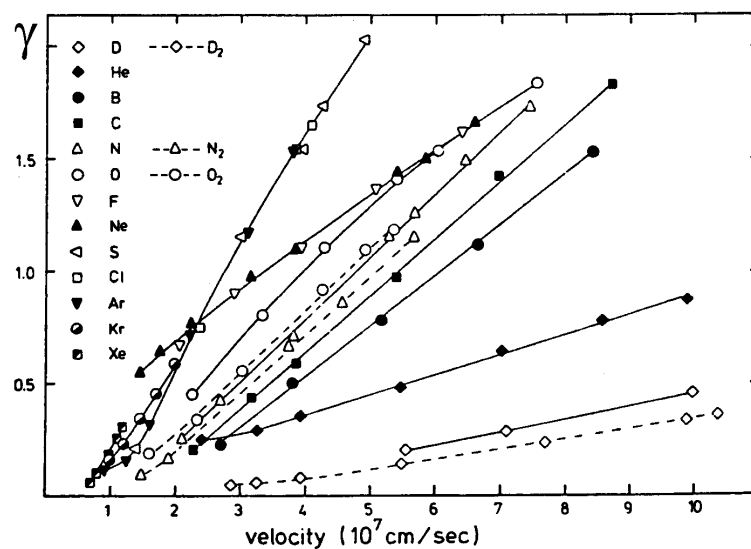


Abbildung 7: Elektronenausbeuten atomarer Ionen auf Aluminium als Funktion der Geschwindigkeit [73].

2.1.8 Elektronenschädigung

Der Abbau molekularer Schichten erfolgt nicht nur durch den Beschuss mit Primärionen. Auch die Wechselwirkung mit Elektronen kann zu einer Schädigung organischer Moleküle führen. Für Elektronen mit Energien zwischen einigen 100 eV und mehreren keV wird diese Degradation molekularer Strukturen in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben [74,75,76,77,78]. Aber auch der Beschuss mit niederenergetischen Elektronen ($E \leq 100$ eV), wie sie zur Kompensation ionenbeschussinduzierter Aufladungseffekte eingesetzt werden, kann zu einer Schädigung organischer Moleküle führen [79]. Eine Studie von Müller et al. belegt dies am Beispiel einer Hexadecanithiol (HDT) SA-Schicht auf Gold. Die Untersuchungen ergaben, dass die Wechselwirkung mit 10 eV Elektronen bereits bei einer Dosisdichte von $0,9\text{-}1,2 \cdot 10^{16}$ Elektronen/cm² zu einem nahezu kompletten Verlust der All-Trans-Schichtordnung und zu strukturellen Schädigungen der HDT-Moleküle führt [80].

Die durch niederenergetische Elektronen bewirkten Molekülschädigungen werden, falls eine lokale Temperaturerhöhung an der Probenoberfläche ausgeschlossen werden kann, vor allem durch die Bildung von Sekundärelektronen²¹ infolge inelastischer Elektron-Elektron Wechselwirkungen verursacht. Die durch den Elektronenbeschuss in den Festkörper implantierte Energiedichte ist der aufgetragenen Primärelektronendosisdichte (PEDD) proportional. Der Grad der Probenbeschädigung im organischen Volumen sinkt zudem mit abnehmender Energiedichte, so dass eine tiefenabhängige Schädigung beobachtet wird [81]. Die Höhe der im Mittel pro Primärelektron deponierten Energie ist jedoch nicht nur abhängig von der eingebrachten Primärelektronenenergie, sondern wird über das Wechselwirkungspotential auch von Materialkonstanten wie Kernladungszahl Z , Atommasse m , Dichte ρ und mittlerer Ionisierungsenergie J des organischen Materials beeinflusst.

2.2 Polymere und Polymeradditive

2.2.1 Polymere

Der Begriff Polymer²² umschreibt hochmolekulare Stoffe, die sich aus einer großen Anzahl chemisch identischer Wiederholeinheiten, den Monomeren, und den so genannten Polymerendgruppen (E_1 , E_2) zusammensetzen. Eine exakte Definition des Ausdrucks „hochmolekular“ existiert nicht, aber ein Molekül gilt üblicherweise als hochmolekulare Substanz oder Makromolekül²³, wenn es mehr als 1000 Atome enthält [82]. Einige Polymere wie Proteine, Seide oder Cellulose finden sich in der Natur, während eine Vielzahl anderer Polymermaterialien (z.B. Polyethylen, Polystyrol, Nylon, ...) auf synthetischem Wege erzeugt und daher auch mit dem Begriff „Kunststoffe“ umschrieben werden. Polymere (z.B. Kunstharze oder Kunstfasern) spielen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften bei der Herstellung technischer Produkte eine zentrale Rolle. Die Vielfalt der strukturellen Merkmale von Polymermolekülen erlaubt es, die makroskopischen Eigenschaften von polymeren Werkstoffen auf nahezu jede Applikation abzustimmen. Die im Alltag verwendeten Produkte bestehen jedoch nie aus einem reinem Polymermaterial, sondern enthalten meist eine Vielzahl von Zusatzstoffen, so genannte Additive, die entscheidenden Einfluss auf die Produktion, die Lebensdauer, Sicherheit und damit auch auf den kommerziellen Erfolg des Produkts haben. Mischungen aus Polymeren und Additiven werden auch als „Plastik“ bezeichnet.

²¹ Die Bildung von Sekundärelektronen (Ionisierungsenergien von einigen eV) erfolgt durch direkte Wechselwirkung mit Primärelektronen oder Rückstreuielektronen. Weitere aus der Elektronenmikroskopie bekannte Ionisierungsmechanismen (z.B. Bildung von Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung) sind aufgrund der eingesetzten Primärelektronenenergien als Ursache der Probenbeschädigung zu vernachlässigen.

²² Der Ausdruck Polymer setzt sich aus dem griechischen Worten „poly“ (=viel) und „meres“ (=Teile) zusammen.

²³ Der Begriff Makromolekül wurde im Jahre 1922 von Staudinger zur Umschreibung von Molekülen mit großen Molekulargewichten eingeführt [82].

Die Herstellung von Polymeren aus Monomeren erfolgt in der Regel auf dem Wege der Polymerisation oder Polykondensation. Bei der Polykondensation werden bifunktionelle Monomere unter Abspaltung von Wasser zu langen Ketten umgesetzt. Bei der Polymerisation entsteht ein Makromolekül, indem π -Elektronensysteme ungesättigter Kohlenwasserstoffmonomere (Alkene) durch Zusatz geringer Mengen eines Radikalbildners (radikalische Polymerisation) oder ionischer Verbindungen (anionische bzw. kationische Polymerisation) aufgebrochen und durch Wechselwirkung mit weiteren Monomeren zu einer Kette verknüpft werden. Aus Ethen entsteht auf diese Weise etwa das weit verbreitete Polyethylen (vgl. Abbildung 8).

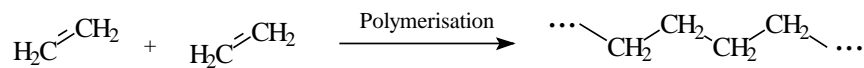


Abbildung 8: Prinzip der Polymerisation von Polyethylen aus Ethen.

Die Wahl der verwendeten Monomere beeinflusst die chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. Lösungsmittelresistenz, Kompostierbarkeit, Stoßfestigkeit, ...) der resultierenden Polymere. Ferner können durch die Variation der Produktionsparameter (z.B. Druck, Temperatur, Menge zugesetzter Katalysatoren) bei chemisch identischen Polymeren das mittlere Molekulargewicht sowie die Anzahl und Länge von Seitenketten der Makromoleküle beeinflusst werden. Die hieraus resultierenden physikalischen Eigenschaften dienen als Qualitätsmerkmale technischer Polymerprodukte. Tabelle 1 listet exemplarisch einige Eigenschaften zweier Polyethylenpolymere auf.

Eigenschaften	HDPE ⁽²⁴⁾	LDPE ⁽²⁴⁾
Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,94 - 0,98	0,91 - 0,93
Kristallinität / %	77 - 95	21 - 70
Schmelztemperatur T_m / °C	127 - 135	98 - 120
Glastemperatur T_g / °C	-120 - -125	-80

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von HDPE und LDPE [83,84].

Obwohl die Herstellung von Polymeren durch die gewählten Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann, handelt es sich bei der Bildung von Makromolekülen letztlich um einen statistischen Wachstumsprozess. Makromoleküle eines Polymertyps weisen daher zwar das gleiche Bauprinzip, nicht aber das gleiche Molekulargewicht auf. In technischen Polymeren liegen deshalb immer so genannte Molekulargewichts- oder Oligomerverteilungen vor. Aus diesen Verteilungen kann ein mittleres Molekulargewicht durch die Berechnung der zahlenmittleren (M_n) oder der gewichtsmittleren (M_w) Molmasse bestimmt werden.

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (20)$$

mit N_i : Zahl der Polymerketten bestehend aus i Monomeren
 M_i : Molekulargewicht der Polymerketten bestehend aus i Monomeren

2.2.2 Polymeradditive

Als Polymeradditive bezeichnet man Substanzen, die reinen Polymeren in oft sehr niedrigen Konzentrationen zugesetzt werden, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften des

²⁴ High Density Polyethylen (HDPE); Low Density Polyethylen (LDPE)

Ausgangsmaterials zu beeinflussen. Der Zusatz geeigneter Additivmischungen²⁵ ist für die Verarbeitung, Haltbarkeit und Wirtschaftlichkeit realer Kunststoffprodukte oftmals entscheidend. Die Zusammensetzung und Konzentration der Additive wird dabei von den Eigenschaften des Polymers und vom Applikationsgebiet des Kunststoffprodukts bestimmt. Typische Additivkonzentrationen liegen für Stabilisatoren im Bereich von etwa 500 ppm und können für Füllstoffe bis zu 30 wt% betragen [85]. Die meisten Additive sind in einem Polymerfestkörper aufgrund einer guten Löslichkeit homogen verteilt. Unlösliche Additive wie Anti-Block-Mittel, Füller oder Pigmente werden zudem häufig chemisch modifiziert, um sie mit einer Polymerschicht zu überziehen und so eine stärkere Vermischung mit dem Grundmaterial und gleichzeitig eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Polymers zu erreichen. Additive wie Antistatika, Gleit- und Trennmittel sollen hingegen an der Polymeroberfläche wirken und entmischen sich aufgrund ihrer chemischen Struktur deshalb mit dem Ausgangspolymer.

Tabelle 2 gibt einen kurzen Überblick über häufig verwendete Additivklassen und ihre Wirkungsweise. Eine detaillierte Beschreibung von Eigenschaften und Funktion verschiedener Polymeradditive findet sich in [85,86].

Additivklasse	Funktion	Beispiele für Additive
Antistatika	Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit	Ethoxylate (Polyglykolether) von Fettalkoholen, Alkylphenole, -phosphate und -sulphate, Fettsäuren, Ammoniumverbindungen
Anti-Block-Mittel	Verhindern das Aneinanderhaften von Polymeroberflächen durch mikroskopische Unregelmäßigkeiten der Oberflächen	Siliziumoxid
Farbmittel	Farbgebung	Farbmittel werden in Farbstoffe (im Polymer löslich) und Pigmente (unlöslich) unterteilt. Als Pigmente finden z.B. Ruß, Titandioxid, Chrom- und Eisenoxide Verwendung.
Füllstoffe	Erhöhen das Volumen des Polymermaterials und verbessern teilweise die mechanischen Eigenschaften (z.B. Fasern) des Polymers.	Carbonate, Silikate (z.B. Talk, Glimmer), Kieselerde, Kalzium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glas-, Metall- und Kohlenstofffasern, Glaskugeln, Holzmehl, Cellulose, Ruß
Schlagzähigkeitsmodifikatoren	Steigert die Schlagzähigkeit	häufig kautschukartige Polymere
Gleit- und Trennmittel	Gleitmittel: erniedrigen Reibungskoeffizienten zwischen Kunststoff und Maschinenteilen sowie zwischen den einzelnen Molekülketten des Polymers. Trennmittel: dienen der besseren Entformbarkeit aus dem Werkzeug.	Gleitmittel: Metallstearate, Fettsäureester, Fettsäureamide Trennmittel: Siloxane

²⁵ Je nach Verwendungszweck des spätern Kunststoffprodukts werden zwischen 5 und 10 Additive eingemischt.

Additivklasse	Funktion	Beispiele für Additive
Stabilisatoren	Der chemische Abbau des Polymers unter Licht, Hitze, Ozon, atmosphärischen Verunreinigungen, Wasser oder mechanischer Belastung wird verhindert. In Abhängigkeit vom jeweiligen Schädigungsmechanismus existieren verschiedene Alterungsschutzmittel, wie Hydroperoxidzerstörer, Metalldesaktivatoren oder Radikalfänger.	Phenole, aromatische Amine, Phosphite, Sulfide, Thioether, Thioester, Ruß, Hydrobenzophenone, Hydrobenzotriazole
Flammschutzmittel	Reduzieren die Brennbarkeit von Polymeren durch das Abfangen freier Radikale Ausbildung einer Wärmeschranke	Anorganische Verbindungen: Zinkborate, Ammoniumphosphate, Antimonoxid Organische Phosphorverbindungen: Phosphate, Phosphite, Phosphonate Halogenierte organische Verbindungen: Hexabrombenzol, Tetrabrombisphenol, Chlorparaffine Halogenierte organische Phosphorverbindungen
Weichmacher	Verringern die Härte und Sprödigkeit von Polymeren durch Absenkung der Glasstemperatur T_g	Phthalate (z.B. Dioctylphthalat), Fettsäureester

Tabelle 2: Gebräuchliche Additive mit Beispielen aus [85].

3. Experimentelles

3.1 Eingesetzte Flugzeitmassenspektrometer

Zur Durchführung der Messungen wurden mehrere Flugzeitmassenspektrometer (TOF-SIMS IV) der Firma ION-TOF verwendet. Die Spektrometer sind mit einem elektrostatischen Ionenspiegel (Reflektron) ausgestattet, um Energiefehler von Sekundärionen gleicher Masse zu kompensieren. Die hierdurch realisierbare Massenauflösung R liegt oberhalb von 8000 bei Masse 29 u und erreicht Werte von mehr als 10000 für Sekundärionen im Massenbereich über 100 u. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Sekundärionendetektors findet sich in Kapitel 2.1.7.

PI-Spezies	Leistungsdaten der eingesetzten Analysequellen			
	Ga ⁺	Cs ⁺	SF ₅ ⁺	Au ⁺ – Au ₂ ⁺ – Au ₃ ⁺
max. PI-Energie / keV	25	10	10	25
typische PI-Pulslänge / ns				
- gebuncht	< 0,7	< 1,2	< 1,2	0,9 – 1,1 – 1,3
- cross over	100-200	100-200	100-200	100-200
max. PI-Strom (10 kHz) / pA				
- gebuncht	2,5	3	0,4	1,5 – 0,15 – 0,07
- cross over	1,2	-	-	0,25 – 0,03 – 0,016
min. Strahldurchmesser / μm				
- gebuncht	< 10	40	50	< 10 (Au _x ⁺)
- cross over	< 0,25	-	-	< 0,5 (Au _x ⁺)
max. Rasterfeld / μm ²	500 x 500	1000 x 1000	500 x 500	500 x 500

Tabelle 3: Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysequellen des TOF-SIMS IV.

Die Mehrzahl der Analysen wurden an dem mit 4 Primärionenquellen ausgestatteten Demonstrationsinstrument der ION-TOF GmbH durchgeführt. Neben einer mit isotonenangereichertem Gallium betriebenen Flüssigmetallionenquelle verfügt dieses Instrument auch über eine Elektronenstoßionisationsquelle (EI-Quelle) zur Erzeugung polyatomarer SF₅⁺-Ionen. Ferner standen zwei Primärionenquellen, eine EI-Quelle und eine Cäsiumquelle²⁶, zur Verfügung, die eine gemeinsame Transportoptik („Dual Source Column“ DSC-SA) nutzen und sowohl zur Analyse als auch zum Abtrag einer Oberfläche verwendet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Cs⁺-Quelle vornehmlich zur Oberflächenanalyse und nur exemplarisch zur Zerstäubung von Polymeroberflächen eingesetzt. Ergänzende Experimente wurden jedoch an einem 300 mm TOF-SIMS IV Gerät durchgeführt, dass mit einer neu entwickelten Goldquelle ausgestattet war. Dieser Quellentyp liefert wahlweise neben monoatomaren Au⁺-Ionen auch polyatomare Au₂⁺- und Au₃⁺-Clusterionen.

Alle verwendeten Primärionenquellen sind mit einer Rastereinheit („Primärionenraster“) ausgestattet, so dass die analysierten Gesichtsfelder bis zu einer Fläche von 500 x 500 μm² flexibel justierbar sind. Durch die Wahl der Betriebsparameter der Au- und Ga-Quelle können zudem die Eigenschaften (Primärionenstrom, Strahlfokus, Pulslänge) des Primärionenstrahls modifiziert werden. Hierdurch wird es möglich, neben hochaufgelösten Sekundärionenspektren (gebunchter Modus) auch Abbildungen („Images“) mit guter lateraler Auflösung (cross over, collimated, burst Modus) zu erstellen. Im Gegensatz hierzu werden bei SF₅⁺- und Cs⁺-Anregung

²⁶ Die Emission von Cs⁺-Ionen erfolgt durch die bei etwa 1100 °C stattfindende thermische Zersetzung eines Cs-Salzes an der Oberfläche einer porösen Wolframschicht.

die für die Akquisition kleinflächiger Images notwendigen Strahlfoki²⁷ nicht erreicht, so dass diese beiden Primärionenquellen vornehmlich zur Akquisition von Sekundärionenspektren und großflächiger Abbildungen einsetzbar sind. Eine Auflistung weiterer Leistungsdaten der verwendeten Primärionenquellen und Betriebsmodi findet sich in Tabelle 3.

Für die Analyse isolierender Probenoberflächen sind TOF-SIMS IV Geräte zudem mit einer Elektronenquelle ausgestattet. Die hiermit erzeugten niederenergetischen Elektronen (20 eV) dienen der Kompensation beschussinduzierter Aufladungen zwischen den Analysezyklen. Zudem verfügen die Geräte über einen motorgetriebenen 5-Achsen-Manipulator, der eine mikrometeregenaue Positionierung der analysierten Proben erlaubt. Durch das Verfahren dieses Manipulators während einer Image-Akquisition können die für die Primärionenquellen maximal zugänglichen Rasterflächen auf Gesichtsfelder von bis zu 9 x 9 cm² ausgedehnt werden („Makroraster“). Überdies ermöglicht eine leistungsfähige Optik die Beobachtung der Oberflächenbeschaffenheit der analysierten Probenstücke.

3.2 Probenauswahl und Präparation

Der Aufbau einer Additiv-Spektrenbibliothek erfordert neben der Herstellung und Analyse von Additiv-Polymer-Proben auch die Identifizierung charakteristischer Sekundärionensignale der jeweiligen Zusatzstoffe. Zur Vermeidung störender Einflüsse durch die verwendete Polymermatrix erscheint es sinnvoll, für die Präparation der Modellproben ein einheitliches, gut vorcharakterisiertes Polymer zu verwenden.

Als Matrix- und Substratmaterial wurde daher das Polymer „Low Density Polyethylen“ (LDPE) eingesetzt. Das Grundprinzip der Herstellung sowie einige physikalische Eigenschaften dieses technisch bedeutenden Polyolefins²⁸ wurden bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit werden von einer sauberen LDPE-Oberfläche unter Ionenbeschuss oberhalb von 150 u keine charakteristischen Sekundärionensignale mehr detektiert. Folglich ist eine interferenzfreie Identifizierung von charakteristischen Sekundärionen der an der Oberfläche vorhandenen Additive im höheren Massenbereich möglich. Das eingesetzte LDPE-Material stand zudem als additivfreies Pulver²⁹ zur Verfügung. Eine Umwandlung des LDPE-Pulvers in glatte Polymerfolien ist aufgrund der relativ niedrigen Schmelztemperatur T_m ohne nennenswerten technischen Aufwand durch Erwärmen möglich. Lediglich bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Primärelektronen mit organischen Molekülschichten war es erforderlich, die Additivschicht auf ein leitfähiges Substrat zu präparieren. Daher wurden in diesen Fällen leitfähiges Silizium (Fa. Wacker, Fläche: ca. 10 x 10 mm²) anstatt der nicht-leitenden LDPE-Substrate verwendet.

3.2.1 Additiv-Polymer-Proben zur Untersuchung der Sekundärionenemission und des Sekundärionennachweises

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens und des Nachweises von dünnen Additivschichten auf LDPE und Silizium wurde das zur Klasse der sterisch gehinderten Phenole gehörende Antioxidant Irganox 1010 (CAS-Nr.: 6683-19-8) eingesetzt. Die chemische Struktur dieses primären Antioxidants ist in Abbildung 9 dargestellt. Irganox 1010 ist als weißes geschmack- und geruchloses Pulver bei Ciba-Specialty Chemicals Inc. zu beziehen.

²⁷ Der SF₅⁺-Strahl kann auf minimal 50 µm Durchmesser fokussiert werden, da das Ionisierungsvolumen der EI-Quelle relativ groß ist. Der Fokus des Cs⁺-Strahls ist auf rund 40 µm Durchmesser begrenzt, da die Transportoptik dieses Quellentyps primär auf die Erzeugung hoher Sputterströme und nicht auf eine Lieferung gut fokussierter Analyseströme ausgelegt ist.

²⁸ Im Jahre 1993 betrug in den USA der Anteil von LDPE an der Gesamtproduktion thermoplastischer Polymerisate 26 %. LDPE ist sehr chemikalienfest und findet daher in der Produktion unzerbrechlicher Gefäße, Flaschen, Verpackungs- und Isoliermaterialien Verwendung [82,83].

²⁹ Das hier eingesetzte LDPE-Material wurde von der Firma DSM Research Geleen in den Niederlanden zur Verfügung gestellt.

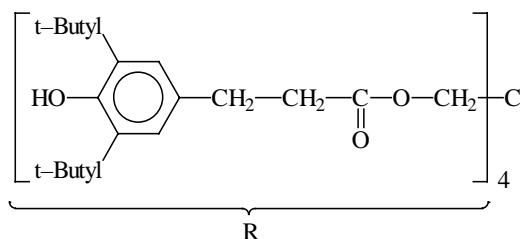


Abbildung 9: Strukturformel des Antioxidants Irganox 1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$; 1176 u).

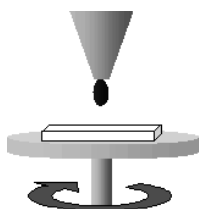


Abbildung 10: Prinzip des Spin-Coating.

Die Präparation (sub)monomolekularer Irganox 1010-Schichten erfolgte unter Verwendung des *Spin-Coating*-Prozesses (vgl. Abbildung 10). Bei dieser Präparation wird ein zu beschichtendes Substrat (hier: LDPE oder Silizium) im Zentrum eines Drehtellers befestigt und in Rotation versetzt (~ 2500 Umdrehungen / Minute). Durch Auftropfen von $50 \mu\text{l}$ einer Lösung des aufzubringenden Additivs entsteht dabei eine homogene Beschichtung, falls das verwendete Substrat glatt und frei von jeglichen Kontaminationen (Partikel, Adsorbate, ...) ist. Die Dicke der erzeugten Additivschicht kann durch die Wahl der Konzentration der Additivlösung eingestellt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten systematischen Untersuchungen wurden 10^{-2} bis 10^{-4} molare Irganox 1010-Lösungen verwendet. Als Lösungsmittel wurde Chloroform (CHCl_3 p.A. der Firma Merck) eingesetzt. Die aus dieser Präparation resultierenden Additivschichtdicken wurden nicht direkt bestimmt. Allerdings konnten bei aufgesponnenen Irganox 1010-Schichten auf Silizium stets substratspezifische Sekundärionensignale nachgewiesen werden. Berücksichtigt man die Informationstiefe der SIMS und setzt man eine homogenen Bedeckung voraus, kann aus diesen Experimenten geschlossen werden, dass die Dicken der erstellten Additivschichten kleiner oder gleich einer Monolage waren.

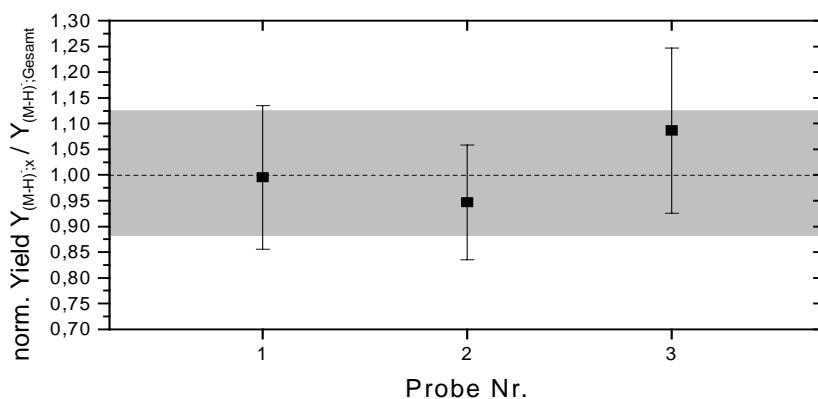


Abbildung 11: Reproduzierbarkeit der Spin-Coating-Präparation auf LDPE. Die Standardabweichungen der normierten Sekundärionenausbeuten einzelner Proben wurde als Fehlerbalken, der Fehler der mittleren SI-Ausbeute aller 3 Proben als grauer unterlegter Vertrauensbereich eingezeichnet.

Die Reproduzierbarkeit der Spin-Coating-Präparation auf LDPE wurde überprüft, indem 3 Irganox 1010-Proben aus einer 10^{-4} m Lösung hergestellt und an je 3 Positionen im Abstand von mehreren Millimetern mit Hilfe der TOF-SIMS untersucht wurden. Die Anregung der Probenoberfläche erfolgte mit Ga^+ -Primärionen (PI-Energie: 15 keV). Abbildung 11 zeigt die Mittelwerte der Sekundärionenausbeuten des Irganox 1010-Quasimolekülionensignals $(M-H)^+$ jeder einzelnen Probe, normiert auf die mittlere Sekundärionenausbeute aller 3 Proben. Ferner wurden Standardabweichungen bestimmt. Die Standardabweichungen der Ausbeuten waren stets kleiner 20 %. Als Ursache für den verbleibenden Fehler sind mehrere Faktoren denkbar:

1. Bei den eingesetzten LDPE-Substraten handelte es sich um welliges Material mit Dicken zwischen 2 und 4 mm. Diese Unebenheiten können die Homogenität der durch den Spin-Coating-Prozess aufgetragenen Additivschichtdicken beeinflussen.
2. Während der Spin-Coating-Präparation verdunstet das zum Erstellen der Irganox 1010-Lösungen verwendete Chlorform zu schnell, so dass die Substratoberfläche nicht gleichmäßig benetzt wird.

3.2.2 Additiv-Polymer-Proben zum Aufbau von Spektrenbibliotheken

Für den Aufbau einer Spektrenbibliothek wurden insgesamt 104 Polymeradditive³⁰ in LDPE präpariert und anschließend mit dem TOF-SIMS-Verfahren charakterisiert. Die Auswahl der zu untersuchenden Additive erfolgte nach 2 Kriterien. Einerseits sollte es sich bei den zu untersuchenden Substanzen um technisch relevante Polymeradditive handeln. Andererseits sollten die ausgewählten Additive einen Großteil der bestehenden Applikationsgebiete (Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Gleit- und Enthaftungsmittel, ...) repräsentieren.

Bei der Herstellung der Additiv-Polymer-Referenzproben lag ein besonderes Augenmerk darauf, die Additive homogen in einer technisch relevanten Konzentration in das LDPE-Material einzubringen. Konzentrationen werden in Rezepturen zumeist in Gewichtsprozent (w%) oder in ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ w\%}$ ³¹) angegeben, um durch bloßes Einwiegen die entsprechenden Polymer-Additiv-Mischungen herstellen zu können. Typische Konzentrationen für Antioxidantien in Polyolefinen wie z.B. LDPE liegen in der Größenordnung von 0,05 bis 0,25 w% [87].

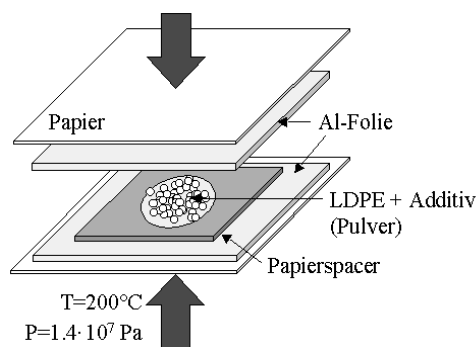


Abbildung 12: Herstellungsprinzip der Additiv-Referenzproben.

Bei der Herstellung der Referenzproben wurde die industriell übliche Vorgehensweise des Einwiegens auf den Labormaßstab übertragen. Das pure Additivpulver wurde mit einem entsprechenden Anteil des additivfreien LDPE-Pulvers eingewogen und anschließend in einer Mühle³² drei mal für je 10 s durchmischt. Die Pulvermischungen wurden anschließend zwischen Haushaltsaluminiumfolien zu Polymerfolien verpresst. Dazu wurde das Pulver zunächst mit einem kreisrund ausgestanzten Papierabstandstück (Spacer-Dicke: 200 μm) zwischen Al-Folien fixiert. Im Anschluss daran wurde der Probenstapel zwischen zwei Papierbögen gelegt und mit Hilfe

von vorgewärmten Eisenstempeln ($T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; Fläche: $6 \times 6 \text{ cm}^2$) mit einem Gewicht von 5 t aufeinandergepresst³³. Während des Pressvorgangs wurden die Eisenstempel nicht geheizt, so dass das geschmolzene LDPE-Pulver innerhalb kurzer Zeit zu einer kreisrunden, etwa 200 μm starken Folie aushärtete.

Die Qualität der Proben wird entscheidend von der Sorgfalt der Präparation beeinflusst. Verunreinigungen der Pulvermühle können zu Kontaminationen der Proben mit Fremdadditiven vorhergehender Präparationsversuche führen und die Identifizierung charakteristischer Additivsignale im TOF-SIMS-Spektrum erschweren. Pulverrückstände in der Mühle wurden daher nach jeder Präparation mit einem Stickstoffgebläse und einer Ethanolspülung entfernt. Weiterhin können Partikel der zum Pressen der Additiv-Polymer-Proben verwendeten Aluminiumfolie auf der LDPE-Oberfläche haften bleiben und den Nachweis von metallorganischen Additiven (Metallstearate, ...) erschweren. In diesen Fällen wurde deshalb neben der Präparation in LDPE auch das Polymerwachs „Paramelt“ als alternatives

³⁰ Eine Auflistung der untersuchten Polymeradditive findet sich im Anhang dieser Arbeit.

³¹ Eigentlich handelt es sich bei „ppm“-Angaben um Teilchenzahlen. Im Bereich industrieller Polymerrezepturen wird dieser Begriff aber missbräuchlich als Gewichtsmaß verwendet.

³² Bei der Mühle handelte es sich um eine handelsübliche Kaffeemühle mit Edelstahlmesser und -gehäuse.

³³ Die Presse wurde von der Firma „Fontyne“ im Jahre 1960 hergestellt.

Matrixmaterial eingesetzt. Die chemische Struktur von Paramelt ähnelt der des LDPE. Paramelt besitzt jedoch einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt als LDPE, so dass das jeweilige Additiv in das flüssige Paramelt homogen eingerührt werden konnte. Beim Erstarren bildet Paramelt ohne mechanisches Pressen eine ebene Oberfläche aus, die eine einfache TOF-SIMS-Analyse erlaubt.

3.2.3 Additiv-Polymer-Proben für quantitative Untersuchungen

An einigen besonders gut vorcharakterisierten Additiv-Polypropylen-Systemen wurden quantitative Untersuchungen mit dem TOF-SIMS-Verfahren durchgeführt. Die Probensysteme lagen als Granulate vor, die zur einfacheren Durchführung der Untersuchungen zunächst nach der

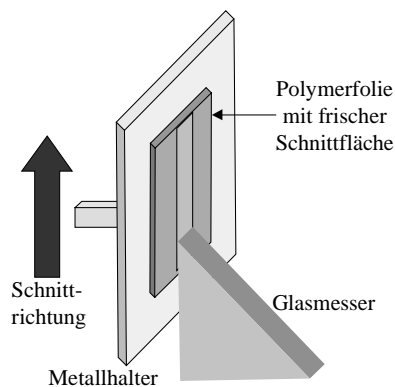


Abbildung 13: Mikrotomie dünner Polymerfolien.

in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode in Polymerfolien umgewandelt wurden. Vor Beginn der TOF-SIMS-Untersuchungen wurden zudem mehrere 100 nm der Folienoberflächen mit Hilfe eines Mikrotoms³⁴ abgetragen, um eine frische Oberfläche mit für den Polymerfestkörper typischen Additivkonzentrationen zu erzeugen. Zum Abtrag der Folienoberflächen wurden die Polymerfolien auf einer Halterung mit silikonölfreiem Doppelklebeband fixiert. Der Schneidvorgang erfolgte bei Raumtemperatur unter Verwendung von gereinigten Quarzglasmessern (Schnittbreite: 5 mm). Im Anschluss an den Mikrotomschnitt wurden die bearbeiteten Polymerfolien direkt in Haushaltsaluminiumfolie eingewickelt und unter flüssigem Stickstoff bis zum Beginn der TOF-

SIMS-Messungen gelagert. Hierdurch sollten mögliche Migrationseffekte von Additiven oder Kontaminationen im Bereich der frisch erstellten Schnittfläche verhindert werden.

3.3 Mess- und Auswertemethodik

3.3.1 Spektren und Ausbeuten

Von allen untersuchten Additiv-Polymer-Systemen wurden Spektren positiv und negativ geladener Sekundärionen³⁵ unter statischen Bedingungen, d.h. mit einer Primärionendosisdichte von deutlich weniger als 10^{12} cm^{-2} aufgenommen. Die Analysen wurden mit Massenspektrometern des TOF-SIMS IV Typs der Firma ION-TOF durchgeführt (vgl. auch Kapitel 3.1). Die so gewonnenen Referenzspektren waren Grundlage der in Kapitel 5.1 näher beschriebenen Evaluierung von Suchstrategien zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung unbekannter Kunststoffoberflächen.

Für ausgewählte Probensysteme, die als Basis systematischer Untersuchungen der Sekundärionenemission dienen, wurden anhand der Spektren zudem die charakteristischen Sekundärionen bestimmt. Als charakteristisch wurden solche Sekundärionen eingestuft, die sich eindeutig dem jeweiligen Additivmolekül zuordnen lassen und mit einer ausreichenden Sekundärionenausbeute ($Y(X_i^q) > 10^{-6}$) nachgewiesen werden.

Die Sekundärionenausbeute $Y(X_i^q)$ ³⁶ berechnet sich aus der Zahl nachgewiesener Sekundärionen der Spezies X_i^q ($N_{SI}(X_i^q)$) und der Anzahl der auf die Probenoberfläche geschossenen Primärionen (N_{PI}). $N_{SI}(X_i^q)$ ergibt sich direkt aus der Fläche des untergrundkorrigierten Sekundärionensignals im Spektrum und wird auch als Intensität $I(X_i^q)$

³⁴ Die Schnitte wurden mit einem Mikrotom der Firma Leica (Leica Ultracut UCT) durchgeführt. Die Polymerfolien wurden auf einer speziell angefertigten Halterung mit einem silikonölfreien Doppelklebeband fixiert.

³⁵ Im Folgenden kurz: positive und negative Spektren

³⁶ Definition der Sekundärionenausbeute siehe Kapitel 2.1.3.

bezeichnet. Die Anzahl der eingesetzten Primärionen N_{PI} kann aus dem Primärionenstrom I_{PI} , der Analysezeit t und der Elementarladung e_0 berechnet werden. Es ergibt sich somit:

$$Y(X_i^q) = \frac{N_{SI}(X_i^q)}{N_{PI}} = \frac{N_{SI}(X_i^q) \cdot e_0}{I_{PI} \cdot t} \quad (21)$$

3.3.2 Abbauwirkungsquerschnitte bei Ionenbeschuss

Die Bestimmung von Abbauwirkungsquerschnitten $\sigma(X_i^q)$ erfordert eine Untersuchung des ionenbeschussinduzierten zeitlichen Verlaufs der Oberflächenbedeckung eines Moleküls M , aus dem das Sekundärion X_i^q mit der Transformationswahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow X_i^q)$ gebildet wird. Durch kontinuierliche TOF-SIMS-Analysen kann die beschussinduzierte Veränderung der Intensität des Sekundärions X_i^q verfolgt werden. Der zeitliche Gang der Sekundärionenintensität spiegelt die Änderungen der Oberflächenbedeckung des Moleküls M aber nur dann wider, wenn aufgrund der gewählten Analysebedingungen die Transformationswahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow X_i^q)$ konstant ist. Diese Voraussetzung ist in der Regel für Mono- oder Submonolagenbedeckungen erfüllt [44,88], so dass bei einer im Analyseareal homogenen und konstanten Primärionenstromdichte gemäß Gleichung (7) für die Anzahl der zum Zeitpunkt t detektierten Sekundärionen der Spezies X_i^q ($N_{SI}(X_i^q, t)$) folgender Zusammenhang besteht:

$$\frac{N_{SI}(X_i^q, t)}{N_{SI}(X_i^q, 0)} = \exp[-\sigma(X_i^q) \cdot \frac{I_{PI}}{A \cdot e_0} \cdot t] = \exp[-\sigma(X_i^q) \cdot PIDD] \quad (22)$$

Dieser exponentielle Abfall wird im Experiment tatsächlich beobachtet. Die Berechnung der ionenbeschussinduzierten Probenschädigung erfolgt aus einer logarithmischen Darstellung der detektierten Sekundärionenanzahl $N_{SI}(X_i^q, t)$ als Funktion der Primärionendosisdichte. Aus der Steigung³⁷ dieser so genannten Abbaukurve ergibt sich dann der Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(X_i^q)$. Abbildung 14 zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung, die an einer (Sub)monolage des Antioxidants Irganox 1010 auf LDPE mit 4 keV Cs⁺-Beschuss durchgeführt wurde.

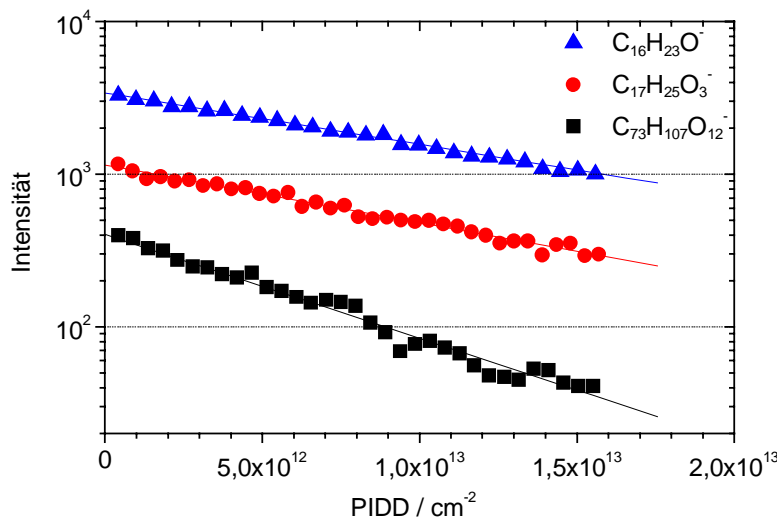


Abbildung 14: Abbauverhalten charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE (PI: Cs⁺, 4 keV; 0,63 pA).

Durch die Wahl hoher Primärionenstromdichten, d.h. kleiner Beschussflächen oder hoher Analyseströme, kann die Messzeit zur Bestimmung eines Abbauwirkungsquerschnitts reduziert

³⁷ Steigung: $\sigma(X_i^q) = \ln\left(\frac{N_{SI}(X_i^q, PIDD)}{N_{SI}(X_i^q, 0)}\right) / PIDD$

werden. Allerdings wird die Höhe des Primärionenstroms dadurch limitiert, dass der verwendete Detektor in der Einzelteilchenzähltechnik arbeitet und nur ein Sekundärion pro Zeiteinheit nachgewiesen werden kann. Die Analysefläche sollte zudem so groß gewählt werden, dass Einflüsse eines inhomogenen Primärionenstrahlprofils auf das Abbauverhalten vernachlässigt werden können.

Die Bestimmung von Abbauwirkungsquerschnitten erfordert eine möglichst genaue Ermittlung der applizierten Primärionendosisdichte. Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Abbaumessungen wurde daher der aufgebrachte Primärionenstrom I_{PI} in einem in den Probenhalter integrierten Faradaycup vor und nach jeder Analyse vermessen. Zur exakten Festlegung der während der Abbaumessung beschossenen Analysefläche A wurde im Anschluss an jede Abbauuntersuchung das vorbeschossene Probenareal einschließlich der umgebenden unbelasteten Fläche mit 10 keV Ga^+ -Primärionen abgebildet³⁸. Aus den Bildern der Oberflächenverteilung charakteristischer Sekundärionen konnten dann Intensitätsprofile generiert und deren Halbwertsbreiten als Kantenlängen zur Berechnung der effektiv beschossenen Fläche und der Abbauwirkungsquerschnitte verwendet werden. Abbildung 15 skizziert diese Vorgehensweise am Beispiel einer Abbaumessung, die an Irganox 1010 auf LDPE vorgenommen wurde. Zur Bestimmung der lateralen Verteilung des Additivs wurde das positive Sekundärion $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$ (219 u) betrachtet. Wie man an diesem Extremfall erkennt, kann es zwischen der ursprünglich gewählten Analysefläche ($187 \times 187 \mu\text{m}^2$) und der real beschossenen Rasterfläche ($262 \times 219 \mu\text{m}^2$) aufgrund verzerrter Strahlprofile³⁹ oder unzureichender Kalibrierung der Rasterflächen Diskrepanzen geben, die eine Korrektur der Analyseflächen erforderlich machen.

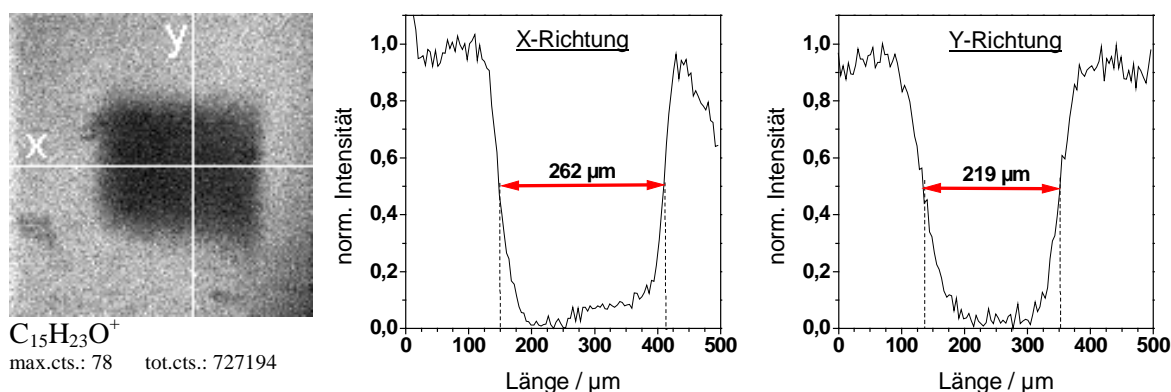


Abbildung 15: Bestimmung der Rasterfläche nach einer 4 keV Cs^+ -Abbaumessung; gewählte Rasterfläche: $187 \times 187 \mu\text{m}^2$; korrigierte Rasterfläche: $262 \times 219 \mu\text{m}^2$.

3.3.3 Schädigungswirkungsquerschnitte bei Elektronenbeschuss

Die quantitative Erfassung einer Elektronenschädigung (vgl. Kapitel 2.1.8) in Form eines Schädigungsquerschnitts σ_e erfordert eine im Analysevolumen möglichst homogen eingebrachte Energiedichte und eine somit gleichmäßige Degradation des Probenmaterials. Diese Voraussetzung ist für Untersuchungen von monomolekularen organischen Schichten erfüllt, so dass die schädigende Wirkung von Elektronen auf dünne Molekülfilme als Funktion der PEDD untersucht werden kann. Die aus dem Elektronenbeschuss resultierende Änderung der Molekülkonzentration kann bei Monolagenpräparation zudem mit Hilfe von TOF-SIMS-Spektren verfolgt werden. Nimmt man an, dass jedes Primärelektron im Mittel eine Fläche σ_e schädigt, ergibt sich für die Änderung der Oberflächenbedeckung mit dem Molekül M zur Zeit t $d\theta(M,t)$ in Übereinstimmung mit der Theorie der Ionenschädigung (vgl. Kapitel 2.1.4) folgender Zusammenhang:

³⁸ In der Regel wurde ein Gesichtsfeld von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ abgebildet.

³⁹ Vor allem bei niedrigen Primärionenenergien verursachen die starken Extraktionsfelder asymmetrisch verzerrte Strahlprofile.

$$d\theta(M, t) = -\theta(M, t) \cdot \frac{I_{PE}}{A \cdot e_0} \cdot \sigma_e \cdot dt \quad (23)$$

mit: $\theta(M, t)$: Oberflächenbedeckung mit dem Molekül M zur Zeit t
 I_{PE} : Primärelektronenstrom
 A : beschossene Fläche
 e_0 : Elementarladung
 σ_e : Elektronenschädigungsquerschnitt

Durch Integration ergibt sich:

$$\theta(M, t) = \theta(M, 0) \cdot \exp\left[-\sigma_e(M) \cdot \frac{I_{PE}}{A \cdot e_0} \cdot t\right] \quad (24)$$

Aus dieser Gleichung kann in Analogie zur Bestimmung des Abbauwirkungsquerschnitts σ der Elektronenschädigungsquerschnitt σ_e ermittelt werden, falls eine bedeckungsproportionale Zählrate ($\theta(M, t) \sim N_{SI}(X_i^q, PEDD)$) und ein zu vernachlässigender Beitrag des Primärionenbeschusses an der Schädigung der molekularen Strukturen vorausgesetzt werden können.

4. Sekundärionenemissionsverhalten ausgewählter Modellsysteme

In den folgenden Kapiteln werden die Resultate der systematischen Analysen an Irganox 1010-Schichten auf LDPE vorgestellt. Ziel der Experimente war es, die Sekundärionenemission und den Nachweis dünner organischer Schichten auf Polymersubstraten als Funktion von Primärionen- und Geräteparametern zu untersuchen. Der Ergebnisteil gliedert sich in folgende drei Abschnitte:

1. Einfluss des Elektronenbeschusses mit der Ladungskompensation auf den Nachweis organischer Sekundärionen (Variation der PE-Energie)
2. Einfluss der Detektoreinstellungen auf den Nachweis organischer Sekundärionen (Variation der Detektorspannung)
3. Einfluss der Primärionenparameter auf die Sekundärionenemission (Variation von Primärionenmasse und -energie, Variation der Anzahl von Atomen pro Primärion)

Die unter Ziffer 1 und 2 beschriebenen Experimente dienen dazu, die Auswirkungen von Geräteparametern (Elektronenbeschuss, Detektoreinstellungen) auf den Nachweis molekularer Sekundärionen zu untersuchen. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse erlauben es, geeignete Bedingungen für die grundlegenden Studien des Einflusses der Primärionenparameter auf die Sekundärionenemission organischer Oberflächen (3.) zu ermitteln.

Alle Variationen wurden an (sub-)monomolekularen Schichten des phenolischen Antioxidants Irganox 1010 auf LDPE durchgeführt, so dass die Ausbreitung einer Stoßkaskade vollständig in einem molekularen Substrat erfolgt. Ausgenommen hiervon sind lediglich die Untersuchungen der Auswirkung des Elektronenbeschusses auf den Sekundärionennachweis. Diese Messungen wurden an Irganox 1010-Schichten auf Silizium vorgenommen, um eine auf LDPE-Substraten notwendige Kompensation von Oberflächenaufładungen durch Elektronen während der SIMS-Analysen zu vermeiden. Die Irganox 1010-Schichten wurden -falls im Text nicht weiter beschrieben- mit Hilfe des in Kapitel 3.2 vorgestellten Spin-Coating Verfahrens aus 10^{-2} molaren Lösungen des Additivs hergestellt.

Spektren positiv und negativ geladener Sekundärionen einer additivfreien LDPE-Folie und einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE sind in den Abbildungen 16 und 17 dargestellt. Das LDPE-Referenzmaterial wurde nach der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode hergestellt und die Oberfläche der Folie vor der Messung unter Verwendung eines Mikrotoms abgetragen, um interferenzfreie Sekundärionenspektren des reinen Polymers zu erhalten. Die Irganox 1010-Schichten auf LDPE wurden nach der Präparation ohne weitere Vorbehandlung direkt vermessen. Die Analyse beider Proben erfolgte mit SF_5^+ -Primärionen. In den Abbildungen sind intensive Sekundärionensignale mit ihrer jeweiligen Nominalmasse oder ihrer Summenformel gekennzeichnet.

Die Spektren der additivfreien LDPE-Oberfläche werden von Kohlenwasserstoffionen⁴⁰ dominiert, die durch die Fragmentierung der aliphatischen Polymermoleküle gebildet werden. Aufgrund des Entstehungsprozesses ist der Nachweis dieser Signale auf den Massenbereich bis etwa 150 u limitiert (siehe logarithmische Darstellungen der LDPE-Spektren). TOF-SIMS-Spektren einer Monolagenpräparation von Irganox 1010 auf LDPE werden in den unteren Hälften der Abbildungen 16 und 17 gezeigt. Der Vergleich mit den Referenzspektren des additivfreien LDPE verdeutlicht den in beiden Polaritäten über einen weiten Massenbereich möglichen Nachweis von Sekundärionen des Irganox 1010-Moleküls. Die detektierten Sekundärionen können hinsichtlich einer eindeutigen Identifikation des Irganox 1010 grob in drei Informationsbereiche gegliedert werden:

⁴⁰ Erkennbar an Sekundärionensignalen der Form: $C_nH_{2n-3}^+$, $C_nH_{2n+1}^+$, CH und $C_nH_{n-1}^-$.

1. Im Massenbereich bis etwa 150 u werden Fragmentationen detektiert, die nur eine sehr beschränkte Information über die chemische Struktur des Ausgangsmoleküls liefern. Diese Sekundärionen sind daher für eine Identifizierung des Irganox 1010 ungeeignet.
2. Im Massenbereich zwischen 150 u und 500 u werden weitere Fragmentationen des Irganox 1010 nachgewiesen. Diese Sekundärionen entstehen zumeist durch Abspaltungen von Seitenketten oder größerer Molekülbestandteile und sind deshalb geeignete Indikatoren für Additive des Irganox-Typs⁴¹. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten von Molekülen der Irganox-Klasse ist eine positive Identifizierung des Irganox 1010 anhand dieser Signale jedoch nicht möglich.
3. Eine eindeutige Identifizierung des Irganox 1010 gelingt erst anhand der charakteristischen Sekundärionen im Massenbereich oberhalb 500 u. Bei diesen Signalen handelt es sich zumeist um Fragmentationen, die nur durch den Zerfall eines Irganox 1010-Moleküls entstehen können. Ferner wird in dem hier gezeigten Spektrum negativer Sekundärionen das Quasimolekülion des Irganox 1010 nachgewiesen. Als Quasimolekülionen bezeichnet man Sekundärionen, die entweder durch Anlagerungen von Anionen oder Kationen (z.B. Silberkationisierung) an das intakte Molekül oder durch Abspaltungen kleiner Fragmente (z.B. funktionelle Gruppen wie CH₃, OH, ...) entstehen. Das Quasimolekülion des Irganox 1010 entsteht durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms und findet sich bei Masse 1175 u. Ein entsprechendes positiv geladenes Quasimolekülion kann bei einer Präparation auf LDPE nicht nachgewiesen werden.

Eine Zusammenstellung der Summen- und Strukturformeln intensiver Sekundärionen des Irganox 1010 findet sich in den Tabellen 4 und 5.

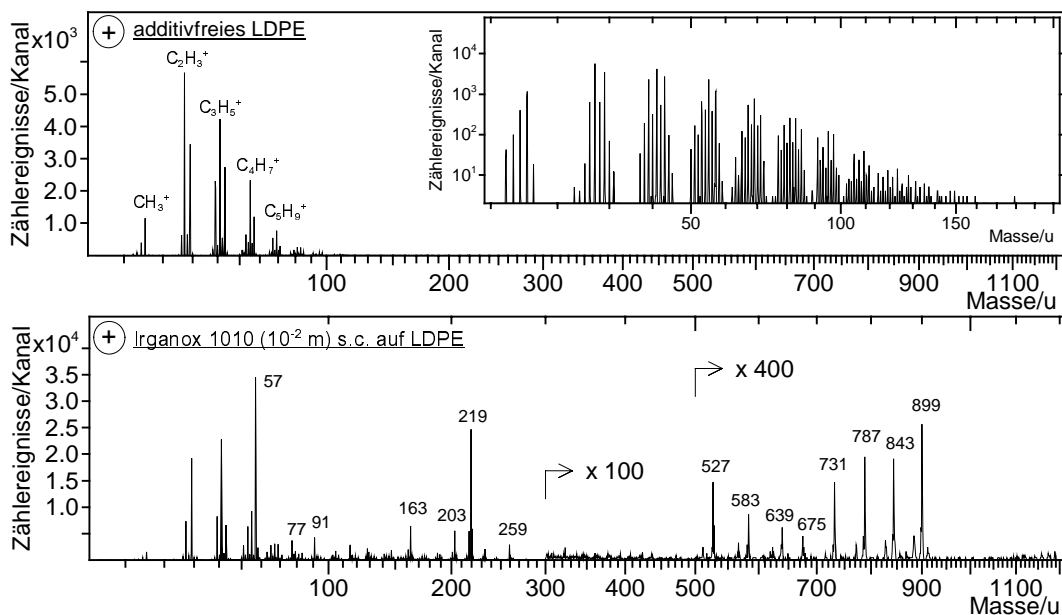


Abbildung 16: Spektrum positiver Sekundärionen einer mikrotomierten additivfreien LDPE-Oberfläche (oben) und einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE (unten) (PI: SF₅⁺ 9 keV; PID: 1,25·10⁸).

⁴¹ Aufgrund des wiederkehrenden Aufbaus der Seitenketten aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Irganox-Moleküle können Fragmentationen wie C₁₅H₂₃O⁺ (219 u) und C₁₇H₂₅O₃⁺ (277 u) als Indikatoren dieser Substanzklasse angesehen werden.

4. Sekundärionenemissionsverhalten ausgewählter Modellsysteme

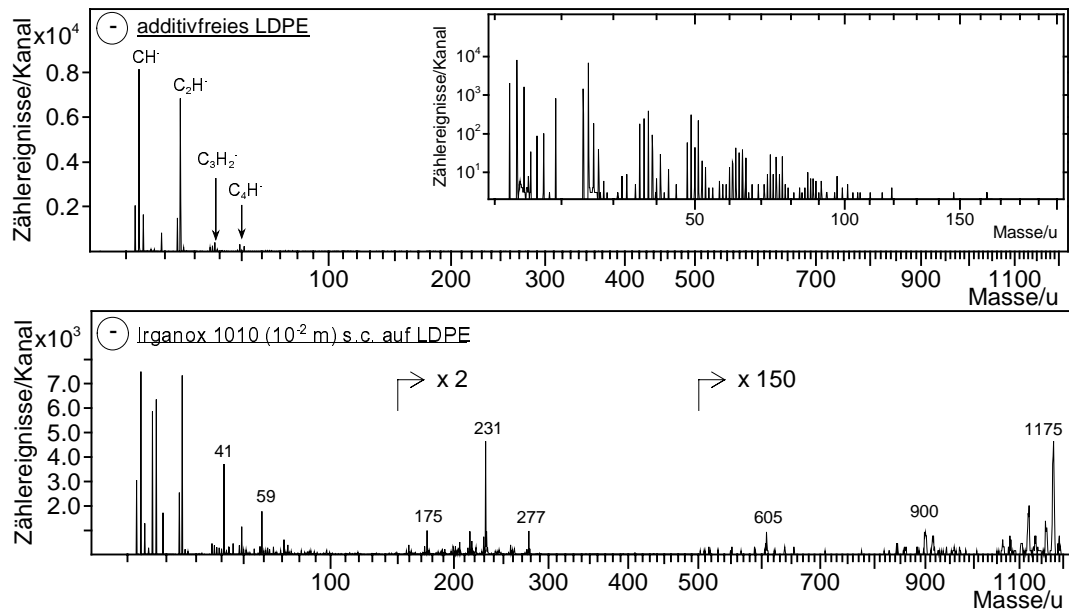


Abbildung 17: Spektrum negativer Sekundärionen einer mikrotomierten additivfreien LDPE-Oberfläche (oben) und einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE (unten) (PI: SF₅⁺ 9 keV; PID: 1,25·10⁸).

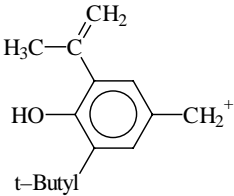
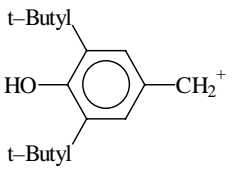
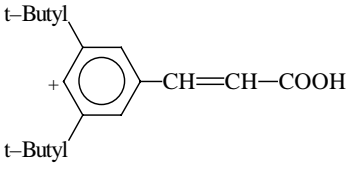
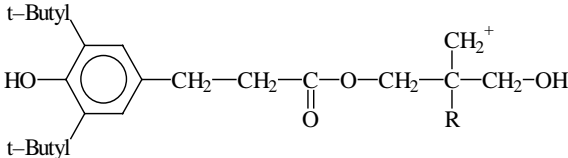
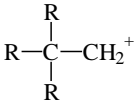
Masse/u	Summenformel	Strukturformel und Kommentar
57	$C_4H_9^+$	$C(CH_3)_3^+$ (t-Butyl ⁴²)
77	$C_6H_5^+$	aromatische Verbindung
91	$C_7H_7^+$	aromatische Verbindung (Tropylium-Ion)
163	$C_{11}H_{15}O^+$	$(219-(t-Butyl)+H)^+$
203	$C_{14}H_{19}O^+$	
219	$C_{15}H_{23}O^+$	
259	$C_{17}H_{23}O_2^+$	
527	$C_{31}H_{43}O_7^+$	$(639-2(t-Butyl)+2H)^+$
583	$C_{35}H_{51}O_7^+$	$(639-(t-Butyl)+H)^+$
639	$C_{39}H_{60}O_7^+$	
675	$C_{40}H_{51}O_9^+$	$(899-4(t-Butyl)+4H)^+$
731	$C_{44}H_{59}O_9^+$	$(899-3(t-Butyl)+3H)^+$
787	$C_{48}H_{67}O_9^+$	$(899-2(t-Butyl)+2H)^+$
843	$C_{52}H_{75}O_9^+$	$(899-(t-Butyl)+H)^+$
899	$C_{56}H_{83}O_9^+$	

Tabelle 4: Massen, Summenformeln und Strukturvorschläge positiv geladener Sekundärionen des Irganox 1010.

⁴² Aufgrund der Molekülorientierung in 3 Raumrichtungen spricht man von einer tertiären Butylgruppe (kurz: t-Butyl).

4. Sekundärionenemissionsverhalten ausgewählter Modellsysteme

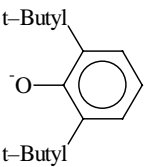
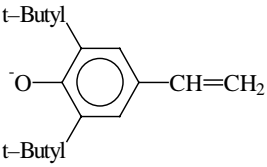
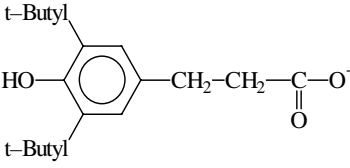
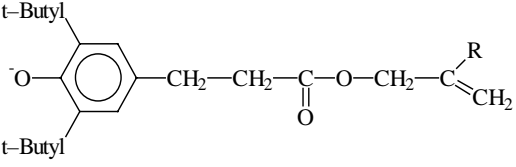
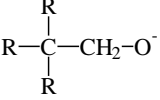
	Masse/u	Summenformel	Strukturformel und Kommentar
negativ geladene Sekundärionen	175	$C_{12}H_{15}O^-$	$(231-(t\text{-Butyl})+H)^-$
	205	$C_{16}H_{23}O^-$	
	231	$C_{16}H_{23}O^-$	
	277	$C_{17}H_{25}O_3^-$	
	607	$C_{38}H_{55}O_6^-$	
	915	$C_{56}H_{83}O_{10}^-$	
	1175	$C_{73}H_{107}O_{12}^-$	Quasimolekülion (M-H) ⁻ (vgl. Abbildung 9)

Tabelle 5: Massen, Summenformeln und Strukturvorschläge negativ geladener Sekundärionen des Irganox 1010.

4.1 Ergebnisse

4.1.1 Variation des Elektronenbeschusses

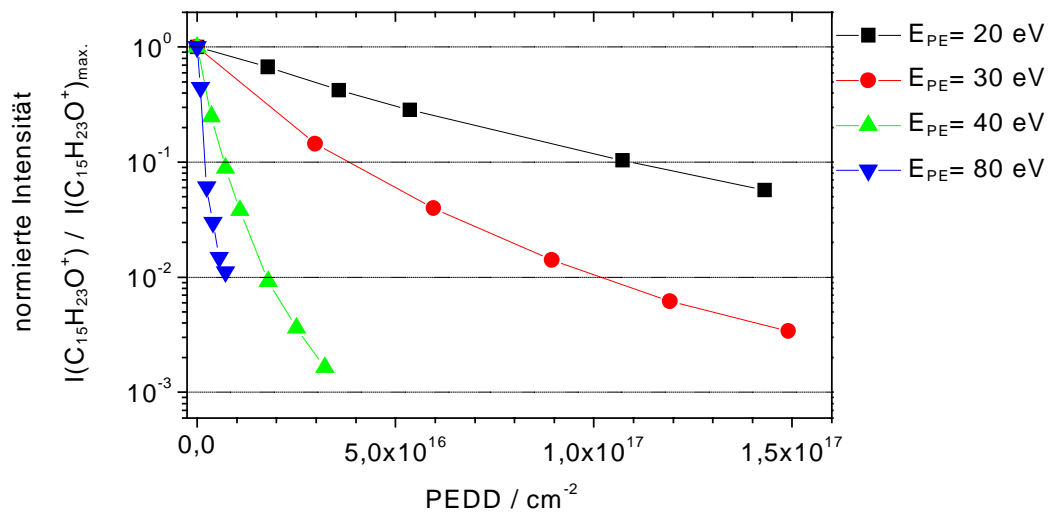
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Abbauverhalten von Irganox 1010-Schichten unter Elektronenbeschuss mit Energien zwischen 15 eV und 80 eV untersucht. Ferner wurde die Größe der infolge des Elektronenbeschusses geschädigten Oberflächenbereiche bestimmt.

Zur Erzeugung der Primärelektronen wurde die Standardelektronenquelle des TOF-SIMS IV Gerätes mit einer modifizierten Elektronik ausgestattet. Hierdurch war es möglich, die üblicherweise auf 20 eV fixierte Elektronenenergie im Bereich bis zu 80 eV frei zu wählen. Da beim herkömmlichen gepulsten Betrieb der Elektronenquelle infolge des Pulsungsverfahrens ein geringer, jedoch für grundlegende Experimente unerwünschter Anteil hochenergetischer Elektronen entsteht, erlaubten die Umbauten zudem einen statischen, d.h. ungepulsten Betrieb der Ladungskompensation.

Die durch Wechselwirkung mit einem Elektron im Mittel geschädigte Fläche einer monomolekularen organischen Schicht wird analog zum primärionenbeschussinduzierten Abbau mittels eines Elektronenschädigungsquerschnitts $\sigma_e(X_i^q)$ beschrieben (vgl. auch Kapitel 3.3.3). Die Ermittlung eines solchen Wirkungsquerschnitts erfolgt anhand des mit zunehmender Primärelektronendosisdichte (PEDD) zu beobachtenden Abfalls charakteristischer Sekundärionenintensitäten im SIMS-Spektrum. Der Einfluss der aufgebrauchten PEDD auf die detektierten Sekundärionenintensitäten des Irganox 1010 wurde bei den durchgeführten Messungen durch 6-10 Spektren in der positiven Sekundärionenpolarität (je 10 s mit 10 keV Ga^+ -Primärionen; PI-Strom: 0,2 pA; Fläche: 500 x 500 μm^2) dokumentiert. Die hieraus resultierenden PIDD von weniger als $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ liegen deutlich unterhalb der typischerweise applizierten PEDD von größer $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Der schädigende Elektronenbeschuss erfolgte im feldfreien Raum⁴³, um einen Einfluss beschleunigender elektrischer Felder auf die Energie oder den Strom der Elektronen auszuschließen. Der in der Analyseposition auftreffende Primärelektronenstrom wurde vor der Durchführung der Abbaumessungen mit Hilfe eines in die leitende Oberfläche des Probenhalters integrierten, isoliert befestigten Kupferdrahts als Messspitze (Radius: 500 μm) bestimmt und während der weiteren Experimente als homogen angenommen. Bei ansonsten unveränderten Bedingungen diente der zuvor bestimmte Elektronenstrom zur Berechnung der PEDD bei Abbaumessungen an Irganox 1010-Schichten. Diese Vorgehensweise scheint zulässig, da die Schichten aus einer 10^{-3} molaren Lösung auf leitfähiges Siliziumsubstrat präpariert worden waren. Diese Präparation erlaubt zudem, auf eine Ladungskompensation während der Spektrenakquisition zu verzichten.

Abbildung 18 zeigt für verschiedene Elektronenenergien Abbaukurven des intensiven Irganox 1010-Fragmentions $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$ (Masse 219 u) als Funktion der aufgebrauchten Primärelektronendosisdichte. Die auf der Ordinate aufgetragenen Sekundärionenintensitäten wurden auf ihr jeweiliges Maximum normiert, um einen direkten Vergleich der Kurvenverläufe zu ermöglichen.

⁴³ Der Extraktor wie auch der Probenhalter lagen während des kontinuierlichen Beschusses der Probenoberfläche mit Elektronen auf Massepotential.


 Abbildung 18: Abbauverhalten des Irganox 1010-Fragmentions $C_{15}H_{23}O^+$ unter Elektronenbeschuss.

Unabhängig von der gewählten Primärelektronenenergie werden mit zunehmenden Primärelektronendosisdichten abnehmende Sekundärionenintensitäten beobachtet. Das Absinken der Intensitäten erfolgt umso schneller, je höher die jeweilige Primärelektronenenergie ist. Der Verlauf der Abbaukurven weicht jedoch von dem laut Theorie in einer logarithmischen Darstellung erwarteten linearen Zusammenhang ab. Wie die Untersuchungen des Elektronenstrahlprofils und der geschädigten Oberflächenbereiche am Ende dieses Kapitels verdeutlichen, ist diese Diskrepanz auf eine inhomogene Primärelektronendosisdichte im Analysebereich und eine damit verbundene ungleichmäßige Schädigung des Irganox 1010-Moleküls im Analysebereich zurückzuführen. Daher erfolgte die Bestimmung der Elektronenschädigungsquerschnitte $\sigma_e(X_i^q)$ aus den mittleren Steigungen der Abbaukurven. Tabelle 6 enthält eine Auflistung der Schädigungsquerschnitte $\sigma_e(X_i^q)$ für die Fragmentionen $C_{15}H_{23}O^+$ und $C_{56}H_{83}O_9^+$. Ferner ist der Verlauf von $\sigma_e(X_i^q)$ als Funktion der Elektronenenergie in Abbildung 19 dargestellt.

Energie E_{PE} / eV	Elektronenschädigungsquerschnitt $\sigma_e(X_i^q)$ / cm^2	
	$\sigma_e(C_{15}H_{23}O^+)$ (219 u)	$\sigma_e(C_{56}H_{83}O_9^+)$ (899 u)
15	$4,4 \cdot 10^{-17}$	$8,7 \cdot 10^{-17}$
20	$1,9 \cdot 10^{-17}$	$4,3 \cdot 10^{-17}$
30	$3,6 \cdot 10^{-17}$	$9,9 \cdot 10^{-17}$
40	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$
50	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$5,7 \cdot 10^{-16}$
65	$5,1 \cdot 10^{-16}$	--- (44)
80	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$

 Tabelle 6: Elektronenschädigungsquerschnitte $\sigma_e(X_i^q)$ ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf Silizium für verschiedene Primärelektronenenergien E_{PE} .

Wie man der Tabelle entnehmen kann, liegen die Elektronenschädigungsquerschnitte $\sigma_e(X_i^q)$ für Elektronenenergien bis zu 30 eV im Bereich von einigen $10^{-17} cm^2$ und steigen für höhere

⁴⁴ Aufgrund eines extrem schnellen Abbaus war für $E_{PE} = 65$ eV eine zuverlässige Bestimmung von $\sigma_e(C_{56}H_{83}O_9^+)$ nicht möglich.

Elektronenenergien mit E_{PE} an. Die σ_e -Werte für eine Elektronenenergie E_{PE} von 15 eV übersteigen dabei die Schädigungsquerschnitte bei einer Energie von 20 eV um mehr als einen Faktor 2 und liegen im Bereich der für 30 eV gefundenen Wirkungsquerschnitte.

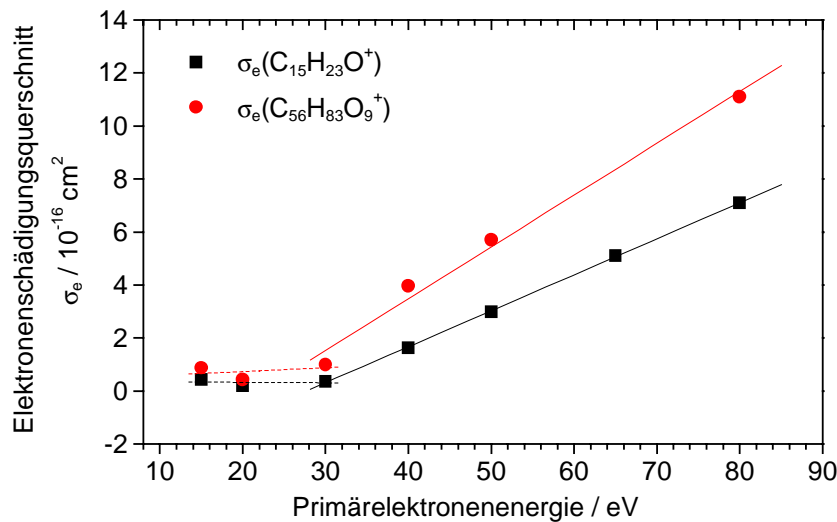


Abbildung 19: Elektronenschädigungsquerschnitte σ_e des Irganox 1010-Fragmentions $C_{15}H_{23}O^+$ als Funktion der Primärelektronenenergie.

Die bisher aufgeführten Ergebnisse belegen die Schädigung molekularer Strukturen durch die Wechselwirkung mit niederenergetischen Primärelektronen. Im Idealfall sollte ein Abbau durch den Elektronenbeschuss nur in dem ohnehin durch den Primärionenbeschuss belasteten Gesichtsfeld auftreten. Aufgrund der schwierigen Fokussierung niederenergetischer Elektronenstrahlen ist jedoch zu erwarten, dass der durch Elektronen belastete Oberflächenbereich deutlich größeren als der Analysebereich ist. Um aus den Schädigungsquerschnitten die Zeit bis zum Erreichen einer signifikanten Oberflächenschädigung und deren Lateralverteilung bestimmen zu können, wurde daher das Elektronenstrahlprofil unter Standardanalysebedingungen⁴⁵, d.h. im gepulsten Modus der Elektronenquelle bei einer Energie von 20 eV, bestimmt.

Die Durchführung dieser Messungen erfolgte unter Verwendung der bereits oben beschriebenen Kupferdrahtsonde. Ausgehend vom Elektronenstrommaximum wurde das Strahlprofil sowohl in x- als auch in y-Richtung ausgemessen. Abbildung 20 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen, wobei die Koordinaten so gewählt wurden, dass der Nullpunkt der Abszisse der Analyseposition unter dem Extraktor entspricht. Der auf der Oberfläche des Probenhalters gemessene Gesamtelektronenstrom betrug bei diesem Experiment $I_{PE \text{ Gesamt}} = 51,5 \mu\text{A}$. Aus den gemessenen Elektronenströmen und der Fläche der Kupferdrahtsonde wurde eine Elektronenstromdichte j_e berechnet und ebenfalls in Abbildung 20 dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass in der Analyseposition nur etwa $I_{PE \text{ Sonde}} = 1,2 \mu\text{A}$ ⁴⁶, also rund 2,3 % des Gesamtelektronenstroms, auftreten. Die Höhe des Elektronenstroms ist allerdings auf der für Primärionen maximal zugänglichen Analysefläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ nicht konstant, was zu der bereits zuvor beschriebenen inhomogenen Schädigung unter Elektronenbeschuss führt. Der maximale Elektronenstrom wurde im unteren rechten Quadranten des Koordinatensystems mit rund $4 \mu\text{A}$ bestimmt. Ausgehend von den Maximalströmen wurden die Halbwertsbreiten ($\Delta x_{FWHM} = 1,5 \text{ mm}$; $\Delta y_{FWHM} = 2,1 \text{ mm}$) der Stromprofile als Maß des vorliegenden Elektronenstrahlfokus ermittelt. Innerhalb des durch die Halbwertsbreiten definierten Areals von $1,5 \times 2,1 \text{ mm}^2$ übersteigt der Elektronenstrom eine Höhe

⁴⁵ Die Extraktionsspannung betrug 2 keV. Die während des Elektronenbeschusses am Extraktor anliegende Spannung (Extraction Bias) lag bei -17 V. Der Probenhalter lag auf Massepotential.

⁴⁶ Dieser Wert entspricht einer Elektronenstromdichte von $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ oder einem Elektronenfluss von $9,5 \cdot 10^{14} \text{ Elektronen/s/cm}^2$.

von 1,9 μA . Unter Berücksichtigung des Elektronenschädigungsquerschnitts $\sigma_e(C_{56}H_{83}O_9^+)$ kann berechnet werden, dass die Elektroneneinwirkung auf dieser Fläche bereits nach 6,5 s zu einer Schädigung von mehr als 10 % der ursprünglichen Irganox 1010-Schicht führt.

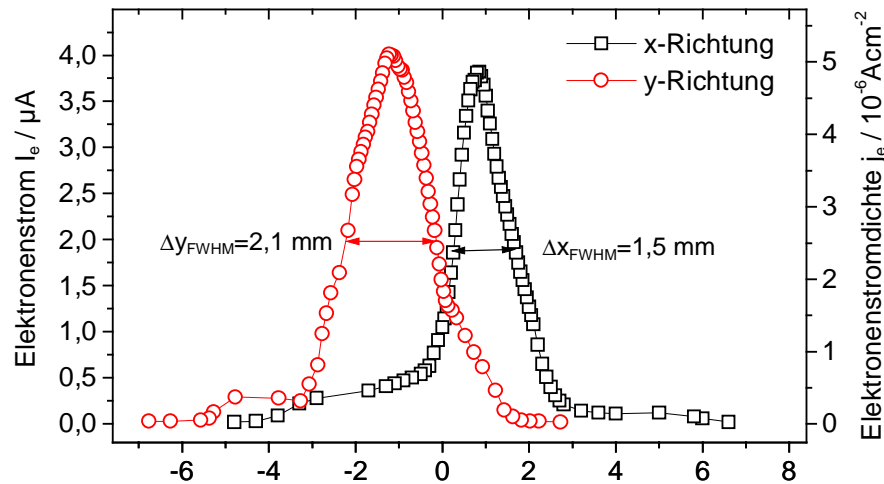


Abbildung 20: Verteilung des Elektronenstroms relativ zum Analysezentrum (0,0).

Aus den in Abbildung 20 dargestellten Messdaten können die räumliche Verteilung und die Höhe des im Analysebetrieb auf die Probenoberfläche aufgetragenen Primärelektronenstroms auf einer Fläche von einigen Quadratmillimetern interpoliert werden. Abbildung 21 zeigt die Resultate dieser Kalkulation als Aufsicht und als dreidimensionale Darstellung der Elektronenstromverteilung. Für die Erstellung der Bilder wurde eine lineare Grauskala genutzt. Die Grafiken illustrieren nochmals die aus den Messungen des Strahlprofils abgeleiteten Schlussfolgerungen. Es zeigt sich insbesondere, dass ein Großteil des Elektronenstroms der Ladungskompensation das Analysezentrum ($X=Y=0$) nicht erreicht.

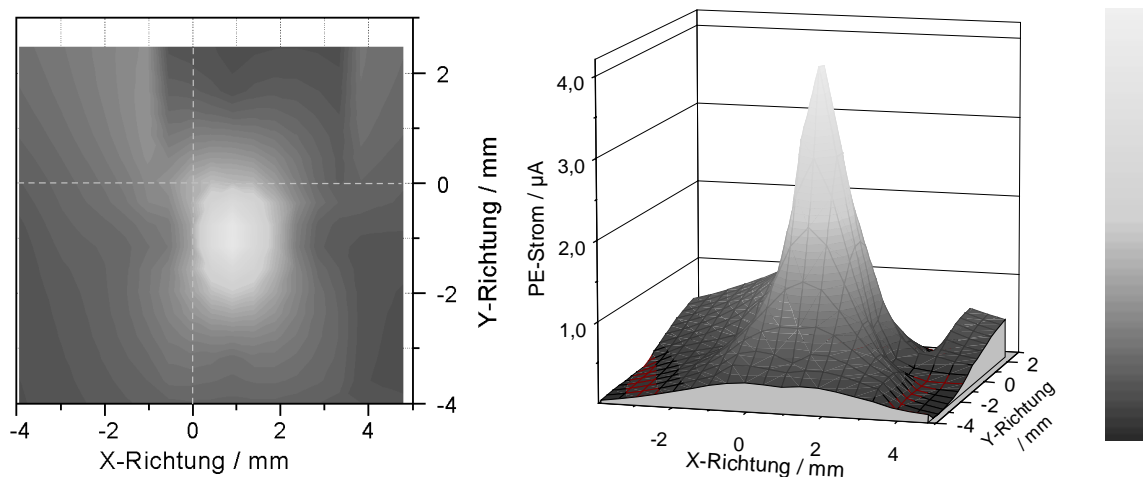


Abbildung 21: Räumliche Verteilung des unter realen Analysebedingungen aufgetragenen Primärelektronenstroms (Die Darstellungen wurden aus den in Abbildung 20 gezeigten Messdaten interpoliert).

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der lateralen Elektronendosisdichteverteilung ergibt sich auch aus großflächigen TOF-SIMS-Abbildungen, so genannten Makrorasterbildern, von elektronenbeschussinduzierten Schäden in submonomolekularen organischen Schichten. Der Zerstörungsgrad der organischen Strukturen ist dabei von der aufgetragenen PEDD abhängig. Wenig belastete Oberflächenbereiche emittieren auch nach längerem Elektronenbeschuss größere Fragmentationen des Irganox 1010, während in Bereichen hoher PEDD keine charakteristischen

Sekundärionen mehr nachweisbar sind. Abbildung 22 zeigt das Ergebnis eines solchen Experiments vor und nach einem 15 minütigen Beschuss einer aus einer 10^{-3} molaren Lösung erstellten Irganox 1010-Schicht auf Silizium mit 30 eV Elektronen. Vor dem Elektronenbeschuss wurde die Probe in die für SIMS-Messungen übliche Messposition gebracht (Extraktionsabstand: 1,47 mm). Während des im gepulsten Betriebsmodus durchgeführten Elektronenbeschusses war die Primärionenquelle deaktiviert, um einen Abbau der organischen Oberflächenschicht durch Ionenbeschuss zu unterbinden. Die durch die Ionenquelle normalerweise zugängliche Analysefläche lag im Zentrum des hier abgebildeten Gesichtsfeldes. Die Abbildungen der lateralen Sekundärionenverteilung wurden mit 10 keV Ga^+ -Primärionen (gebunchter Modus, PI-Strom: 0,3 pA) in der positiven Sekundärionenpolarität unter Verwendung des Manipulatorrasters (Gesichtsfeld: $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) erstellt.

Die Bilder zeigen die laterale Verteilung des Siliziumsubstrats und des Irganox 1010 auf einer logarithmischen Grauskala. Zur Erstellung der Irganox 1010-Abbildung wurden die Intensitäten charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 ab Masse 219 u ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$) aufaddiert. Ein Vergleich der Abbildungen vor (A) und nach (B) dem 15 minütigen Elektronenbeschuss verdeutlicht die massive Schädigung der molekularen Schicht durch die Wechselwirkung mit auftreffenden Elektronen. Im unteren rechten Quadranten sind auf einer Fläche von etwa 40 mm^2 keine charakteristischen Sekundärionen des ursprünglichen Additivs mehr nachweisbar. Die als Zahlenangabe unter den Bildern angegebene Gesamtzählrate geht für das Irganox 1010 zudem um mehr als eine Dekade zurück. Auch die Intensität des Substratsignals ist in dem beschossenen Oberflächenbereich reduziert. Die Bilder der Elektronenschädigung zeigen ferner, dass im normalen Analysebereich ($500 \times 500 \text{ }\mu\text{m}^2$), also im Zentrum des hier gezeigten Gesichtsfeldes, die Schädigung des organischen Materials weniger ausgeprägt ist. Ein Vergleich der Form des massiv geschädigten Bereichs mit der in Abbildung 21 interpolierten Lateralverteilung des Elektronenstroms hebt die prinzipielle Übereinstimmung der Daten hervor.

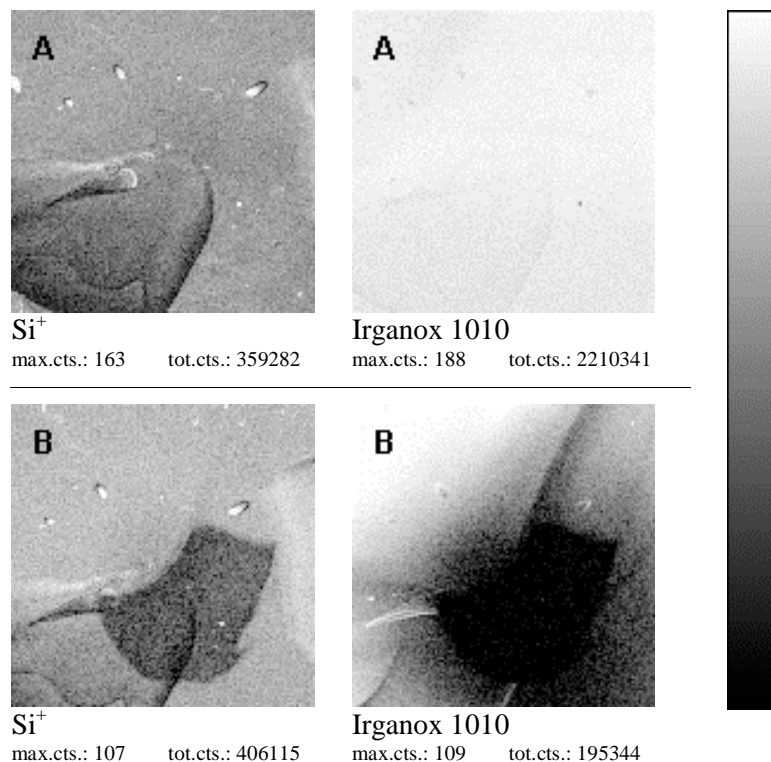


Abbildung 22: Abbildung einer Irganox 1010-Schicht auf Silizium vor (A) und nach (B) 900 s Elektronenbeschuss (Energie: 30 eV; gepulster Betriebsmodus der Elektronenquelle; Extraction Bias: -20 V; Gesichtsfeld: $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$).

4.1.2 Variation der Detektoreinstellung

Da sich die Wahl der Detektorparameter auf die Empfindlichkeit der Registrierung auswirkt, wurde der Einfluss dieser Betriebsparameter auf die nachgewiesenen Intensitäten molekularer Sekundärionen am Beispiel (sub)monomolekularer Irganox 1010-Schichten auf LDPE untersucht.

Bei der Ausführung der Untersuchungen wurde berücksichtigt, dass Intensitätsänderungen in den Spektren nicht zwingend auf die Variation einer Detektorspannung zurückzuführen sind. Auch Probeninhomogenitäten, veränderte Beschussbedingungen, Vorschädigungen der Probe oder eine veränderte Transmission können die detektierten Intensitäten direkt beeinflussen. Um bei der Durchführung und Auswertung der Messungen derartige Effekte auszuschließen, wurden die Analysen unter Berücksichtigung der folgenden Voraussetzungen durchgeführt:

1. Verwendung eines reproduzierbar herstellbaren, homogenen benetzenden Schichtsystems, das über einen weiten Massenbereich Sekundärionen emittiert:
Ein solches System ist durch das Spin-Coaten von 10^{-2} molaren Irganox 1010-Lösungen auf LDPE verfügbar. Auf jeder der analysierten Probenposition wurden 3 bis 8 Spektren aufgenommen, um den Einfluss verbleibender Schichtinhomogenitäten auf die Messergebnisse zu reduzieren.
2. Verwendung identischer Beschussbedingungen zur Zerstäubung der Sekundärionen:
Alle Messungen wurden unter Verwendung polyatomarer SF_5^+ -Primärionen (Energie: 9 keV; 0,11 pA; 30 s) in der negativen Spektrenpolarität durchgeführt. Ferner wurde die Ladungskompensation unter Standardbedingungen ($E_{PE} = 20\text{eV}$) eingesetzt.
3. Vermeidung von beschussinduziertem Abbau:
Abbaueffekte durch Primärionen- oder Elektronenbeschuss können die Intensitäten charakteristischer Sekundärionen empfindlich beeinflussen. Daher wurde der Abbau durch den Primärionenbeschuss mittels eines zuvor bestimmten Abbauwirkungsquerschnitts (vgl. Kapitel 4.1.3.2) berichtigt. Eine Korrektur des durch den Primärelektronenbeschuss verursachten Abbaus wurde nicht vorgenommen.
4. Konstante Transmission der zerstäubten Sekundärionen im Analysator:
Die Analysatorspannungen, d.h. die Extraktions- und Reflektorspannung, sind für den Betrieb des Flugzeitmassenspektrometers unverzichtbar und beeinflussen die erreichbare Massenauflösung und Transmission. Beide Spannungen wurden daher auf die im Anschluss beschriebenen Werte fixiert, um für alle Messungen eine konstante Transmission der untersuchten Sekundärionen zu gewährleisten.

Vor der Durchführung der Analysen wurden zunächst „Standardeinstellungen“ des Massenspektrometers, bestehend aus Analysator- und Detektorspannungen, auf der Basis üblicher Betriebsspannungen definiert. Diese waren:

Analysator:	- Extraktionsspannung:	2000 V
	- Reflektorspannung:	$\geq 30\text{ V} $ oberhalb der Abrisskante
Detektor:	- Nachbeschleunigungsspannung U_{NB} :	10000 V
	- MCP-Szintillator-Spannung $U_{MCP-Szi}$:	9000 V
	- Photomultiplierspannung U_{PM} :	1600 V
	- Diskriminatorschwellwert U_{TL} :	20 mV

Tabelle 7: Standardeinstellungen des TOF-SIMS IV Flugzeitmassenspektrometers.

Die hier aufgelisteten Grundeinstellungen des Spektrometers dienten als Ausgangspunkt bei der Variation der Detektorparameter. In den einzelnen Messreihen wurde je eine Detektorspannung verändert, während die restlichen Spannungen auf ihre Standardwerte fixiert

blieben. Mit den daraus resultierenden Detektoreinstellungen wurden dann Spektren des Irganox 1010 aufgenommen. Anhand der Spektren einer Messreihe wurden anschließend Intensitäten ausgewählter charakteristischer Sekundärionen bestimmt, auf das jeweilige Intensitätsmaximum normiert und als Funktion der Ionengeschwindigkeit oder der jeweiligen Detektorspannung aufgetragen. Die Ionengeschwindigkeit v einer Sekundärionenspezies der Masse $m(X_i^q)$ (in u) errechnet sich aus der Nachbeschleunigungsspannung U_{NB} (in V) nach folgender Formel:

$$v = 1389046 \cdot \sqrt{\frac{U_{NB}}{m(X_i^q)}} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (25)$$

Die Ergebnisse dieser Auswertungen werden in Abbildung 23 für die Fragmentionen $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (59 u), $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3^-$ (277 u) und das Quasimolekülion $(\text{M-H})^-$ (1175 u) gezeigt.

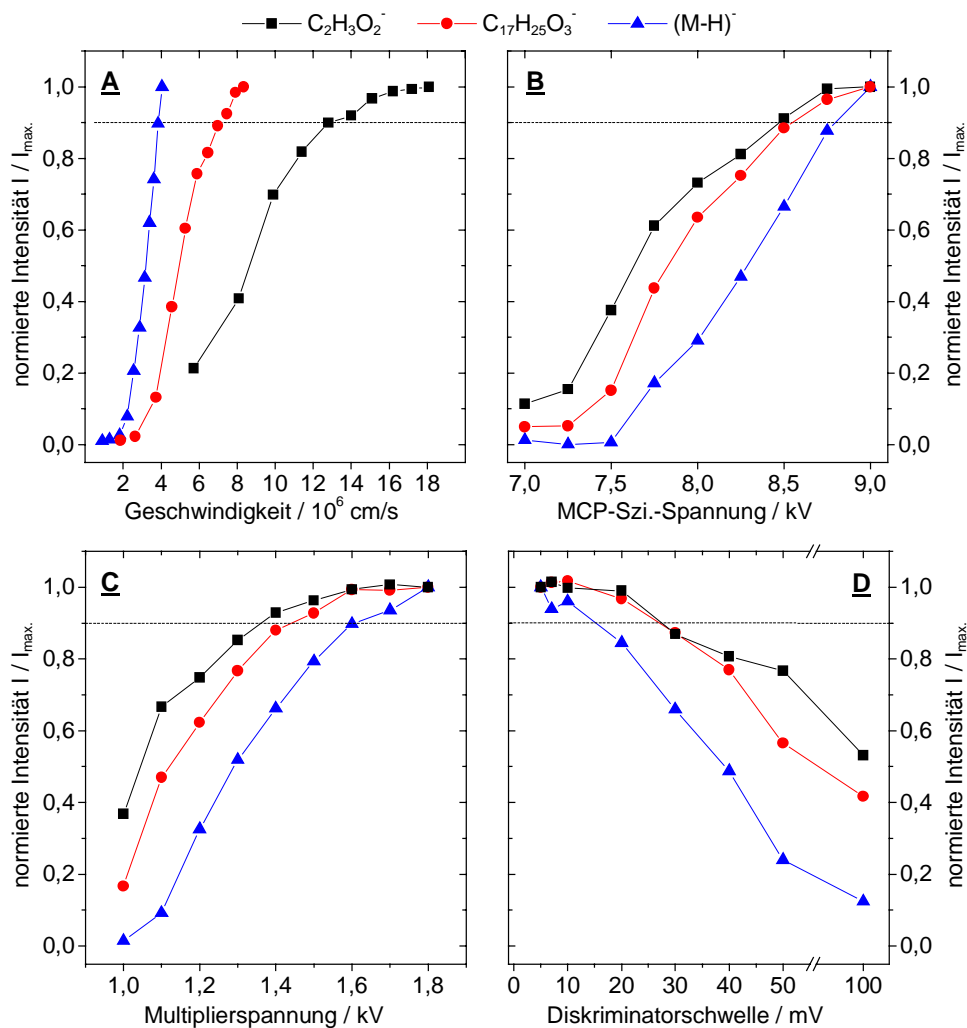


Abbildung 23: Einfluss von Sekundärionengeschwindigkeit (A), Microchannelplate-Szintillator-Spannung (B), Photomultiplier-Spannung (C) und Triggerschwellwert (D) auf den Nachweis charakteristischer Sekundärionen.

In Abbildung 23A sind normierte Sekundärionenintensitäten als Funktion der Sekundärionengeschwindigkeit dargestellt. Der Verlauf der Kurven kann in 3 Bereiche unterteilt werden. Für kleine Geschwindigkeiten beobachtet man bei den schweren Sekundärionen ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3^-$, $(\text{M-H})^-$) ein nahezu quadratisches Anwachsen der normierten Intensitäten. Hieran schließt sich für alle gezeigten Signale ein linearer Anstieg an, der für die leichten Fragmentionen bei hohen Geschwindigkeiten abflacht und sich für das Fragmention $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ asymptotisch einer

Maximalintensität nähert. Für das $(M-H)^+$ und das $C_{17}H_{25}O_3^+$ Signal wird dieses Plateau nicht oder nur ansatzweise erreicht. Die normierten Sekundärionenintensitäten sind bei gegebener Teilchengeschwindigkeit umso höher, je schwerer das jeweilige Sekundärion ist.

Abbildung 23B zeigt den Verlauf der normierten Sekundärionenintensitäten als Funktion der kombinierten MCP-Szintillator-Spannung $U_{MCP-Szi}$. Die Spannungsversorgung dieser Detektorkomponente ist so ausgelegt, dass 10 % der Gesamtspannung als Betriebsspannung U_{MCP} zwischen dem Ein- und Ausgang der Channelplate und weitere 90 % zwischen dem Channelplateausgang und der Szintillatoroberfläche (U_{Szi}) anliegen. Eine unabhängige Variation der Detektorspannungen von Channelplate und Szintillator, wie sie zur getrennten Untersuchung der Einflüsse der beiden Betriebsspannungen auf die detektierte Sekundärionenintensität notwendig wäre, erfolgte nicht. Grundsätzlich steigen die normierten Intensitäten aller drei gezeigten Sekundärionen mit zunehmender MCP-Szintillator-Spannung. Der Anstieg der beiden Fragmentationensignale verläuft hierbei relativ ähnlich. Beide Kurven erreichen bei einer Spannung von 8,5 kV 90 % der Maximalintensität und scheinen sich für höhere Spannungen einem Plateau zu nähern. Der Signalverlauf des Quasimoleküls weicht von dieser Verlaufsform ab und steigt ab 7,5 kV linear mit der Betriebsspannung, ohne eine maximale Intensität zu erreichen. Bei gegebener MCP-Szintillator-Spannung nimmt die normierte Sekundärionenintensität mit zunehmender Sekundärionenmasse ab.

Abbildung 23C stellt die normierte Intensität als Funktion der Photomultiplier-Spannung dar. Bei gegebener Multiplier-Spannung werden mit abnehmender Sekundärionenmasse höhere normierte Intensitäten detektiert. Mit steigender Photomultiplier-Spannung nehmen die normierten Intensitäten der dargestellten Sekundärionensignale zu. Die Fragmentationen erreichen bei Spannungen zwischen 1300 und 1400 V bereits 90 % und bei etwa 1600 V die Maximalintensität. Das Verhalten der normierten Molekülionenintensität unterscheidet sich hiervon, da bei 1600 V lediglich 90 % der Maximalintensität nachgewiesen werden und auch bei höheren Betriebsspannungen eine Sättigung des Signals nicht beobachtet wird.

Der Einfluss des Diskriminatorschwellwerts U_{TL} auf die nachgewiesenen Sekundärionenintensitäten ist in Abbildung 23D dargestellt. Zur Durchführung der Messung wurden die Schwellwerte zwischen 5 und 100 mV variiert. Bei Spannungen unterhalb von 5 mV oszillierte der verwendete Diskriminator, so dass in diesem Bereich auf eine Akquisition der Daten verzichtet wurde. Grundsätzlich kann eine Zunahme der nachgewiesenen Intensitäten mit sinkendem Triggerschwellwert beobachtet werden. Der Verlauf der normierten Fragmentationensignale ist für Triggerschwellwerte kleiner 40 mV fast identisch. Für Triggerschwellen kleiner 20 mV gelingt ein Nachweis der beiden Fragmentationen mit nahezu maximalen Intensitäten. Auch der normierte Intensitätsverlauf des Quasimoleküls steigt mit sinkenden Triggerschwellwerten, erreicht jedoch kein maximales Intensitätsniveau, wie es für die Fragmentationen beobachtet wird.

4.1.3 Einfluss der Primärionenparameter auf die Sekundärionenemission

Bislang wurde der Einfluss der Ladungskompensation und des Sekundärionendetektors auf die Emission und auf den Nachweis molekularer Sekundärionen des Irganox 1010 untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine empfindliche Registrierung einer organischen Oberflächenkomposition der Einsatz der Gerätekomponenten unter optimierten Bedingungen erforderlich ist. Die Effektivität des Nachweises organischer Oberflächenkomponenten hängt aber nicht nur von den gewählten Geräteparametern, sondern auch von der Effizienz der Sekundärionenemission ab. Letztere wird insbesondere von den gewählten Primärionenparametern beeinflusst. Um diesen Umstand genauer zu untersuchen, wurden die SIMS-spezifischen Kenngrößen Sekundärionenausbeute, Abbauwirkungsquerschnitt und Effizienz als Funktion der Primärionenparameter für positive und negative Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE bestimmt.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die bei diesen Experimenten eingesetzten Primärionenspezies und -energien. Die Anregung der Probenoberfläche mit monoatomaren Ga^+ -

und Cs⁺-Primärionen ermöglicht die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Primärionenmassen ($m_{Cs} \sim 2m_{Ga}$) auf die Sekundärionenemission. Ein Vergleich der Auswirkungen von Cs⁺- und SF₅⁺-Anregung erlaubt darüber hinaus einen Einblick in die Wirkung einer polyatomaren Probenanregung bei annähernd konstanter Projektillmasse.

PI	PI-Masse / u	Anzahl der Atome / PI	PI-Energie / keV
Ga ⁺	69	1	5 bis 25
Cs ⁺	133	1	4 bis 10
SF ₅ ⁺	127	6	5 bis 10

Tabelle 8: Eingesetzte Primärionen und ihre relevanten Parameter.

Die Variationen der Primärionenparameter wurden stets an demselben TOF-SIMS-IV Gerät durchgeführt, um Einflüsse unterschiedlicher Analysegeräte auf die Messergebnisse zu vermeiden. Bei der Durchführung der Messungen wurden die bereits in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 dargestellten Einflüsse von Elektronenbeschuss und Detektoreinstellungen auf den Nachweis des Polymeradditivs Irganox 1010 berücksichtigt. Die Einstellung des TOF-SIMS IV Gerätes erfolgte so, dass sowohl die Transmission des Analysators als auch die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors konstant waren. Dazu wurden der Analysator und Detektor mit festen Spannungen (vgl. Tabelle 7) betrieben und lediglich die Spannung der Analysatorlinse und des Reflektors bei Bedarf nachgeregelt. Messungen zur Bestimmung der Sekundärionenausbeuten wurden an mindestens 3 frisch erstellten Proben vorgenommen. Der zur Analyse notwendige Beschuss der Oberfläche mit Elektronen (Energie: 20 eV) erfolgte nur während der Akquisitionszeiten, um die Desorption der organischen Moleküle durch die Wechselwirkung mit Elektronen zu minimieren. Die Messungen begannen im unteren rechten Quadranten einer Probe und wurden in Richtung des oberen linken Quadranten fortgesetzt, um möglichst ungestörte Oberflächenbereiche zu analysieren. Untersuchungen der ionenbeschussinduzierten Probenschädigung erfolgten aufgrund der langen Analysezeiten an jeweils 2 Proben.

4.1.3.1 Sekundärionenausbeute

Abbildung 24 zeigt absolute und relative Sekundärionenausbeuten⁴⁷ des Irganox 1010-Fragmentions C₅₆H₈₃O₉⁺ (899 u) und des Quasimoleküliions (M-H)⁻ (1175 u) in Abhängigkeit vom eingesetzten Primärionentyp. Die Energie aller Primärionen betrug 10 keV. Bei Verwendung von Ga⁺-Primärionen liegen die Ausbeuten charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 im Bereich von einigen 10⁻⁶. Der Einsatz doppelt so schwerer Cs⁺-Projektile führt in Relation zum Ga⁺-Beschuss zu einer Ausbeutesteigerung von etwa einer Dekade. Die Verwendung des polyatomaren SF₅⁺ erhöht die Ausbeute des Quasimoleküliions sogar um mehr als 2 Dekaden. Die exakte Höhe der erreichbaren Ausbeutesteigerungen ist allerdings von der betrachteten Sekundärionenspezies und im Falle des SF₅⁺-Beschusses auch von der Sekundärionenpolarität abhängig. So beobachtet man beim Übergang von Ga⁺- zu Cs⁺-Anregung für die in Tabelle 9 aufgeführten kleineren Fragmentionen des Irganox 1010 polaritätsunabhängig eine Ausbeutezunahme um etwa eine halbe Dekade. Beim Übergang von Cs⁺- zu SF₅⁺-Projektile ist ein weiterer Anstieg der Ausbeuten in der positiven Sekundärionenpolarität um das 4 bis 5-fache und in der negativen Polarität sogar um einen Faktor 7 bis 11 festzustellen (siehe auch Kapitel 4.1.3.4).

⁴⁷ Die relativen Sekundärionenausbeuten sind folgendermaßen definiert: $Y_r = Y_{PI}(X_i^q) / Y_{Ga}(X_i^q)$

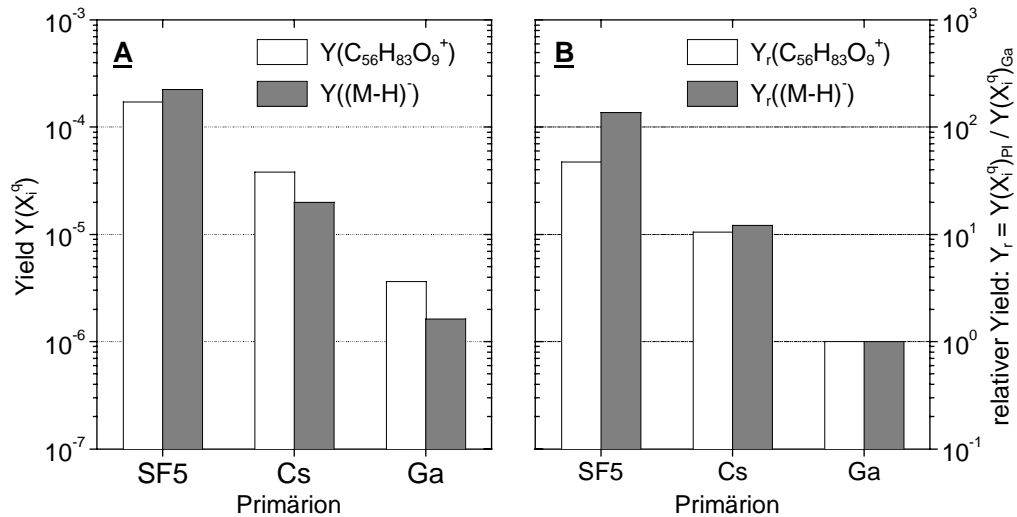


Abbildung 24: Absolute (A) und relative (B) Ausbeute charakteristischer Sekundärionen einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

	Summenformel	SI-Masse	Absolute SI-Ausbeute $Y(X_i^q)$			Relative SI-Ausbeute $Y_r = Y(X_i^q)_{PI} / Y(X_i^q)_{Ga}$		
			SF ₅ ⁺	Cs ⁺	Ga ⁺	SF ₅ ⁺	Cs ⁺	Ga ⁺
pos. SI	C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺	899 u	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	47,2	10,6	1,0
	C ₁₅ H ₂₃ O ⁺	219 u	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	20,8	5,4	1,0
neg. SI	M-H ⁻ (C ₇₃ H ₁₀₇ O ₁₂)	1175 u	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	137,5	12,5	1,0
	C ₁₇ H ₂₅ O ₃ ⁻	277 u	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	44,0	6,0	1,0

Tabelle 9: Absolute und relative Ausbeuten ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

Abbildung 25 zeigt eine logarithmische Darstellung der Sekundärionenausbeute des Irganox 1010-Quasimoleküls (M-H)⁻ und des Fragmentions C₅₆H₈₃O₉⁺ als Funktion der Primärionenenergie. Die Energien wurden in den in Tabelle 8 beschriebenen Bereichen variiert.

Eine Erhöhung der Primärionenenergie wirkt sich im Hinblick auf die Sekundärionenemission für die hier betrachteten Projektile unterschiedlich aus. Bei Verwendung von SF₅⁺- oder Cs⁺-Projektile führt eine Energiezunahme unabhängig von dem betrachteten Sekundärion zu höheren Ausbeuten. Die Steigerung der Primärionenenergie von ihren Minimalwerten auf 10 keV führt beim SF₅⁺-Beschuss zu einer Zunahme der Ausbeute um den Faktor 3 bis 4 und bei Cs⁺-Beschuss zu einem Anstieg um den Faktor 2 bis 3. Dieser Anstieg kann linear angenähert werden, entsprechend einem exponentiellen Anwachsen der Sekundärionenausbeuten mit zunehmender Primärionenenergie. Das Verhalten der Sekundärionenausbeute beim Beschuss mit Ga⁺-Primärionen weicht von den für SF₅⁺ und Cs⁺ beobachteten Abhängigkeiten ab. Eine Steigerung der Primärionenenergie führt zunächst zu einer geringen Zunahme der Sekundärionenausbeute, die im Energiebereich von 7,5 bis 10 keV ein Maximum annimmt. Bei einer weiteren Erhöhung der Primärionenenergie bis hin zu 25 keV lässt sich ein Absinken der Sekundärionenausbeuten um einen Faktor 2 bis 3 feststellen.

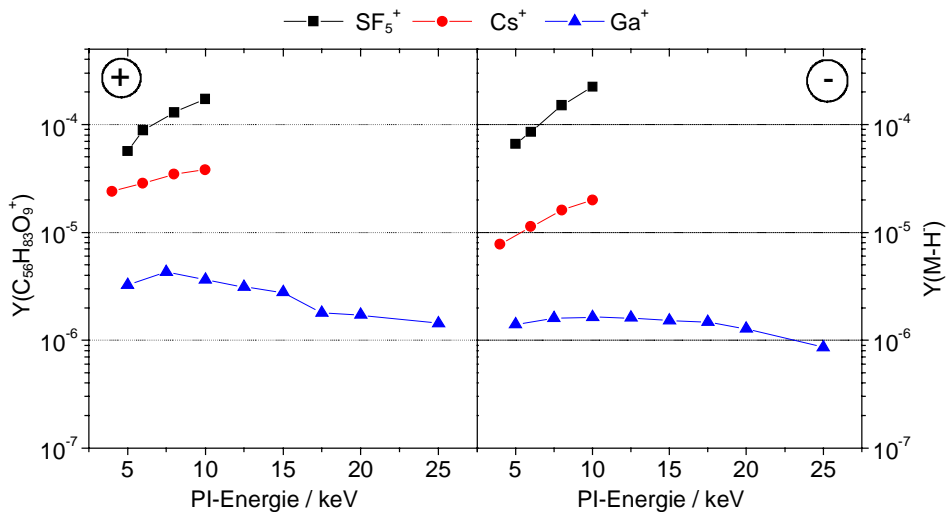


Abbildung 25: Sekundärionenausbeute des Quasimoleküls $(M-H)^-$ (1175 u) und des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u) des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.

Vergleicht man die Sekundärionenausbeuten der verschiedenen Primärionentypen im überlappenden Energiebereich von 5 bis 10 keV, so liefert SF_5^+ für alle betrachteten Sekundärionen stets die höchsten und Ga^+ stets die niedrigsten Ausbeuten. Grundsätzlich gilt also für eine gegebenen Primärionenenergie innerhalb dieses Energiebereichs:

$$Y_{SF_5}(X_i^q) > Y_{Cs}(X_i^q) > Y_{Ga}(X_i^q) \Leftrightarrow Y_{r,SF_5}(X_i^q) > Y_{r,Cs}(X_i^q) > 1$$

Wie man Abbildung 25 entnehmen kann, verändert sich im Energiebereich von 5 bis 10 keV der Abstand der Ausbeutekurven, so dass der hieraus berechnete Wert der relativen Sekundärionenausbeuten Y_r auch von der betrachteten Primärionenenergie abhängt. Die niedrigsten relativen Ausbeuten werden für eine Primärionenenergie von 4 bzw. 5 keV, die höchsten für eine Energie von 10 keV beobachtet.

Die Abbildungen 24A und 25 ermöglichen ferner einen Vergleich der Sekundärionenausbeuten des Quasimoleküls $Y((M-H)^-)$ und des Fragmentions $Y(C_{56}H_{83}O_9^+)$ für eine gegebene Anregungsenergie. So kann bei einer Anregung mit SF_5^+ -Primärionen eine Ausbeuterelation $Y((M-H)^-) / Y(C_{56}H_{83}O_9^+)$ größer 1 festgestellt werden. Beim Einsatz monoatomarer Primärionen (Cs^+ , Ga^+) verschiebt sich dieses Verhältnis hingegen zu Werten deutlich kleiner 1 und somit zu Ungunsten der Emission des Quasimoleküls.

4.1.3.2 Abbauwirkungsquerschnitt

An Irganox 1010-Schichten auf LDPE wurde neben der Bestimmung von Ausbeutewerten auch das Abbauverhalten charakteristischer Sekundärionensignale des Stabilisators als Funktion der aufgetragenen Primärionendosisdichte untersucht. Dazu wurden Abbauwirkungsquerschnitte charakteristischer Sekundärionen nach der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode bestimmt.

In Abbildung 26 sind die aus dem Beschuss mit 10 keV Primärionen resultierenden Abbauwirkungsquerschnitte des Quasimoleküls $((M-H)^-)$ und des größten positiven Fragmentions $(C_{56}H_{83}O_9^+)$ des Irganox 1010 dargestellt. Tabelle 10 enthält zudem die Zahlenwerte der absoluten und relativen Abbauwirkungsquerschnitte einiger ausgewählter Sekundärionen. Die dort aufgelisteten Abbauwirkungsquerschnitte liegen in der Größenordnung von einigen 10^{-13} cm². Der Abbauwirkungsquerschnitt steigt beim Übergang von Ga^+ - zu schwereren Cs^+ -Primärionen nahezu unabhängig vom betrachteten Sekundärion um einen Faktor 1,5. Beim Übergang von Ga^+ - zu polyatomaren SF_5^+ -Beschuss wird ein Anstieg der im Mittel pro Primärion geschädigten Fläche um etwa einen Faktor 2 festgestellt. Die relativen Änderungen der Abbauwirkungsquerschnitte beim Wechsel der anregenden Primärionen sind somit deutlich kleiner als die in Kapitel 4.1.3.1 beschriebenen relativen Änderungen der Sekundärionenausbeuten.

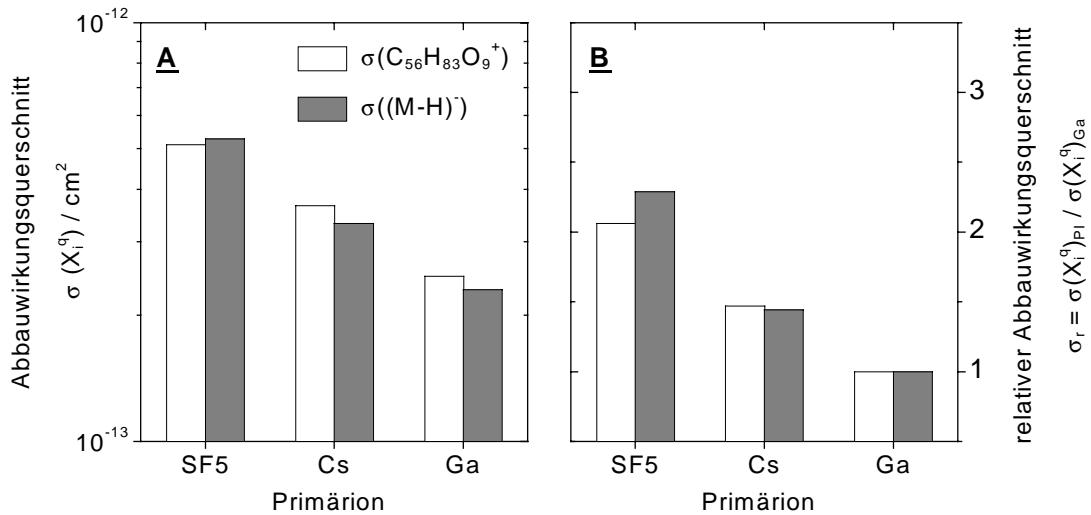


Abbildung 26: Absolute (A) und relative (B) Abbauwirkungsquerschnitte charakteristischer Sekundärionen einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

			Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(X_i^q) / \text{cm}^2$			Relativer Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma_r = \sigma(X_i^q) / \sigma(X_i^q)_{\text{Ga}}$			
		Summenformel	SI-Masse	SF ₅ ⁺	Cs ⁺	Ga ⁺	SF ₅ ⁺	Cs ⁺	Ga ⁺
pos. SI		C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺	899 u	5,1·10 ⁻¹³	3,7·10 ⁻¹³	2,5·10 ⁻¹³	2,0	1,5	1,0
		C ₁₅ H ₂₃ O ⁺	219u	2,9·10 ⁻¹³	1,9·10 ⁻¹³	1,3·10 ⁻¹³	2,2	1,5	1,0
neg. SI		M-H ⁻ (C ₇₃ H ₁₀₇ O ₁₂)	1175 u	5,3·10 ⁻¹³	3,3·10 ⁻¹³	2,3·10 ⁻¹³	2,3	1,4	1,0
		C ₁₇ H ₂₅ O ₃ ⁻	277 u	2,1·10 ⁻¹³	1,8·10 ⁻¹³	1,1·10 ⁻¹³	1,9	1,6	1,0

Tabelle 10: Absolute und relative Abbauwirkungsquerschnitte σ ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

Die in Abbildung 27 dargestellte lineare Auftragung der Abbauwirkungsquerschnitte als Funktion der Primärionenenergie ähnelt den bereits für die Sekundärionenausbeuten beobachteten Verläufen. Für SF₅⁺- und Cs⁺-Beschuss führt eine Steigerung der Primärionenenergie zu einem Anstieg der Wirkungsquerschnitte um einen Faktor 1,4. Ein entsprechender Anstieg der Ga⁺-Primärionenenergie von 5 auf 10 keV führt hingegen lediglich zu einem Anwachsen der Wirkungsquerschnitte um den Faktor 1,1. Erhöht man die Energie der Ga⁺-Ionen über 10 keV hinaus, so erreicht der Abbauwirkungsquerschnitt für die hier dargestellten charakteristischen Sekundärionen ein Maximum bei 12,5 keV und fällt danach kontinuierlich bis auf etwa 80 % des Maximalwertes bei 25 keV Energie ab.

Im Energiebereich von 5 bis 10 keV ist beim Beschuss mit SF₅⁺-Primärteilchen der Abbauwirkungsquerschnitt des Quasimoleküls (M-H)⁻ größer oder gleich dem Wirkungsquerschnitt des Fragmentions C₅₆H₈₃O₉⁺ (vgl. Abbildungen 26A und 27). Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der Anregung mit monoatomaren Cs⁺- und Ga⁺-Projektilen in der Regel den stärkeren Abbau für das Fragmention ($\sigma(\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+) > \sigma((\text{M-H})^-)$).

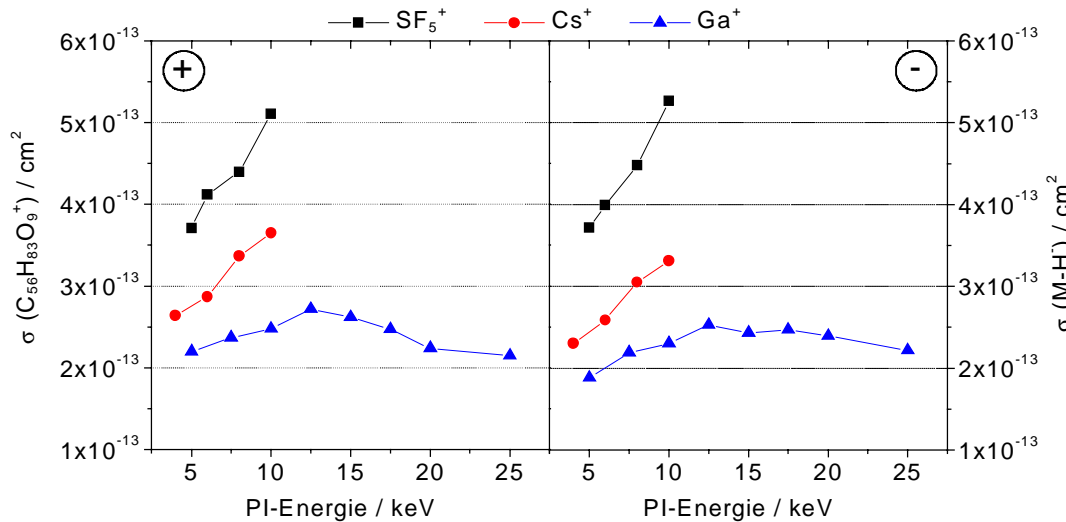


Abbildung 27: Abbauwirkungsquerschnitte σ des Irganox 1010-Quasimoleküls $(M-H)^{\cdot-}$ (1175 u) und des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u) als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.

4.1.3.3 Effizienz

Aus den Sekundärionenausbeuten $Y(X_i^q)$ und den Abbauwirkungsquerschnitten $\sigma(X_i^q)$ charakteristischer Sekundärionen X_i^q des Irganox 1010 wurde die Effizienzen $E(X_i^q)$ bestimmt (vgl. auch Kapitel 2.1.5). Aufgrund ihrer Definition ist die Effizienz ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung der bei vorgegebenen Primärionenparametern erreichbaren Nachweisempfindlichkeit organischer Substanzen. Abbildung 28 und Tabelle 11 geben zunächst einen Überblick über absolute und relative Effizienzwerte ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 für eine Anregung mit 10 keV Primärionen.

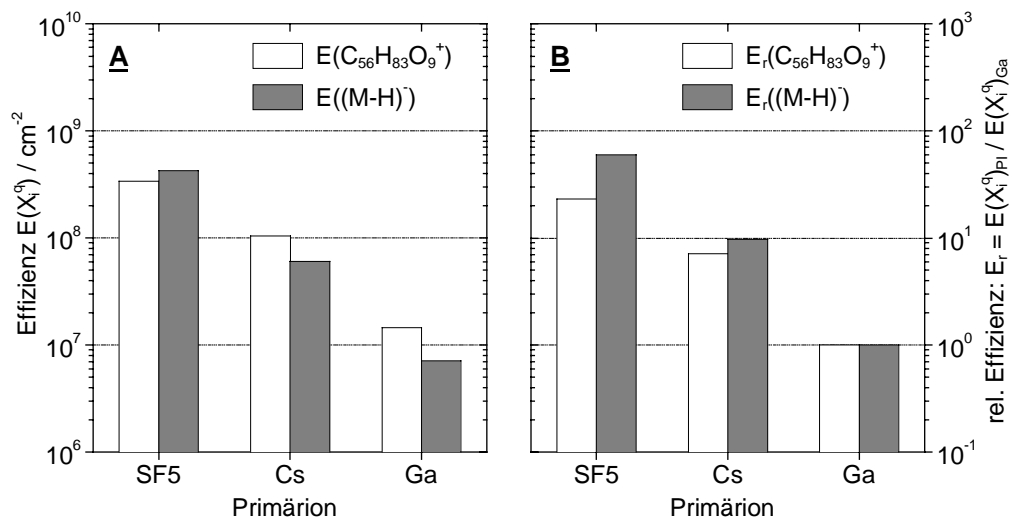


Abbildung 28: Absolute (A) und relative (B) Effizienz charakteristischer Sekundärionen einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

Die aufgeführten Daten zeigen, dass der effizienteste Nachweis charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE durch die Anregung mit molekularen SF_5^+ -Ionen erreicht wird. Die Höhe der Effizienzwerte wird allerdings nicht nur vom verwendeten Primärionentyp, sondern auch von der betrachteten Sekundärionenspezies beeinflusst. Im Vergleich zur Anregung mit Ga^+ -Projektile erhöht der Einsatz von Cs^+ -Primärionen die Effizienzwerte des Quasimoleküls $(M-H)^{\cdot-}$ und des größten positiv geladenen Fragmentions

$C_{56}H_{83}O_9^+$ um das 7 bis 9-fache. Für kleinere Fragmentationen des Irganox liegt die relative Effizienz immerhin bei einem Faktor 4 (vgl. Tabelle 11). Betrachtet man die Anregung mit polyatomaren SF_5^+ , so beobachtet man unterschiedliche Effizienzsteigerungen für Sekundärionen der positiven und negativen Polarität. Während die relative Effizienz für das Quasimoleküllion $(M-H)^-$ auf das 60-fache steigt, findet sich für das Fragmentation $C_{56}H_{83}O_9^+$ eine Zunahme der relativen Effizienz um einen Faktor 20. In Relation zum Einsatz von Cs^+ -Primärionen führt der Einsatz polyatomarer SF_5^+ -Ionen somit zu einer Effizienzsteigerung um einen Faktor 3 in der positiven Polarität und einen Faktor 7 in der negativen Polarität. Diese polaritätsabhängigen Unterschiede der relativen Effizienzwerte werden auch für kleinere Fragmentationen des Irganox 1010 beobachtet (siehe Tabelle 11).

	Summenformel	SI-Masse	Effizienz $E(X_i^q) / \text{cm}^{-2}$			Relative Effizienz $E_r = E(X_i^q) / E(X_i^q)_{Ga}$		
			SF_5^+	Cs^+	Ga^+	SF_5^+	Cs^+	Ga^+
pos. SI	$C_{56}H_{83}O_9^+$	899 u	$3,4 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^7$	22,7	7,1	1,0
	$C_{15}H_{23}O^+$	219 u	$8,5 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$9,4 \cdot 10^9$	9,3	3,6	1,0
neg. SI	M-H ($C_{73}H_{107}O_{12}^-$)	1175 u	$4,3 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^7$	$7,1 \cdot 10^6$	60,6	8,5	1,0
	$C_{17}H_{25}O_3^-$	277 u	$4,2 \cdot 10^9$	$6,5 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	28,0	4,3	1,0

Tabelle 11: Absolute und relative Effizienz E ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

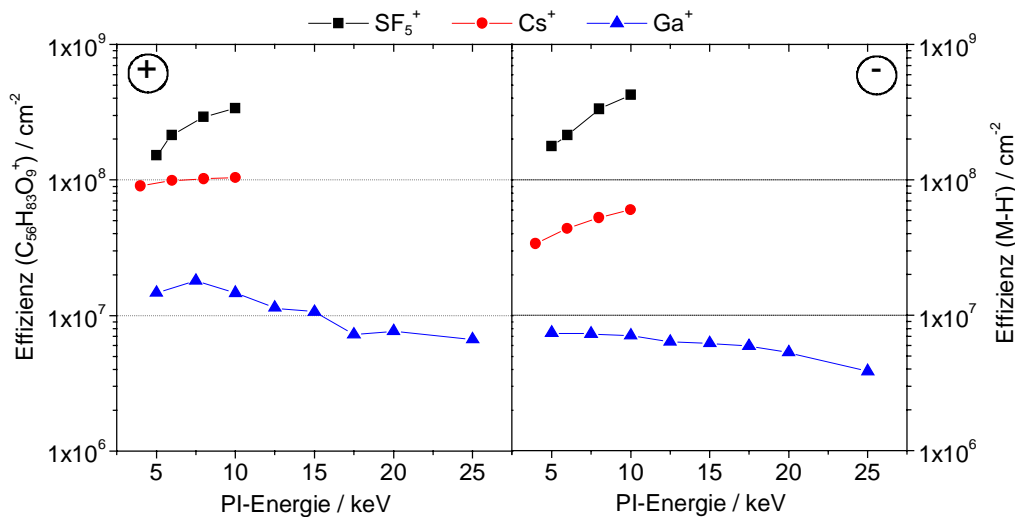


Abbildung 29: Effizienz E des Irganox 1010-Quasimoleküllions $(M-H)^-$ (1175 u) und des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u) als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.

Abbildung 29 zeigt die Effizienzwerte der beiden charakteristischsten Sekundärionen des Irganox 1010 als Funktion der Primärionenenergie. Wie man der Darstellung entnehmen kann, folgen die Effizienzwerte der schon für die Sekundärionenausbeuten und bedingt auch für die Abbauwirkungsquerschnitte beobachteten Abhängigkeit von der Primärionenenergie. Eine Erhöhung der Anregungsenergie von Cs^+ - und SF_5^+ -Primärionen vom jeweiligen Minimalwert auf 10 keV führt zu einer Steigerung der Effizienzwerte. Eine Steigerung der Ga^+ -Primärionenenergie verursacht hingegen ausgehend von einem Maximum bei Anregungsenergien

zwischen 5 und 7,5 keV eine kontinuierliche Abnahme der Effizienzwerte, so dass bei einer Primärionenenergie von 25 keV die Effizienz um den Faktor 2 bis 3 unterhalb der Maximaleffizienz liegt.

Der anhand von Abbildung 29 mögliche Vergleich der Effizienzwerte des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ und des Quasimoleküls $(M-H)^+$ zeigt, dass bei gegebener Anregungsenergie der Beschuss mit monoatomaren Projektilen (Cs^+ , Ga^+) die Effizienz des Fragmentions die des Quasimoleküls übersteigt ($E(C_{56}H_{83}O_9^+) > E((M-H)^+)$). Für die Anregung mit polyatomaren SF_5^+ -Projektilen können hingegen etwa gleich hohe Effizienzwerte beobachtet werden ($E(C_{56}H_{83}O_9^+) \leq E((M-H)^+)$).

4.1.3.4 Fragmentierung

Wie die im Kapitel 4.1.3.1 vorgestellten Daten belegen, beeinflussen die jeweiligen Primärionenparameter die Höhe der Sekundärionenausbeuten von Fragment- und Quasimolekülonen. Während Quasimolekülsignale eine eindeutige Bestimmung der ursprünglichen organischen Oberflächenkomponenten erlauben, ist der Beitrag von Fragmentionen zur Identifizierung stark von der Größe des molekularen Bruchstücks abhängig. Für eine effiziente Ermittlung der chemischen Oberflächenszusammensetzung ist es folglich wünschenswert, durch geeignete Analysebedingungen möglichst viele charakteristische Molekülonen bei gleichzeitig reduziertem Anteil an Fragmentionen zu detektieren.

Aus diesem Grunde wird in diesem Kapitel der Einfluss der Primärionenparameter auf das Fragmentierungsverhalten organischer Oberflächenkomponenten am Beispiel des Irganox 1010 auf LDPE untersucht. Zur Beurteilung des durch verschiedene Primärionentypen bei gegebener Primärionenenergie ausgelösten Fragmentierungsverhaltens wird die bereits in Kapitel 4.1.3.1 definierte relative Sekundärionenausbeute Y_r^{48} verwendet und als Funktion der Sekundärionenmasse aufgetragen (siehe auch [89,90]).

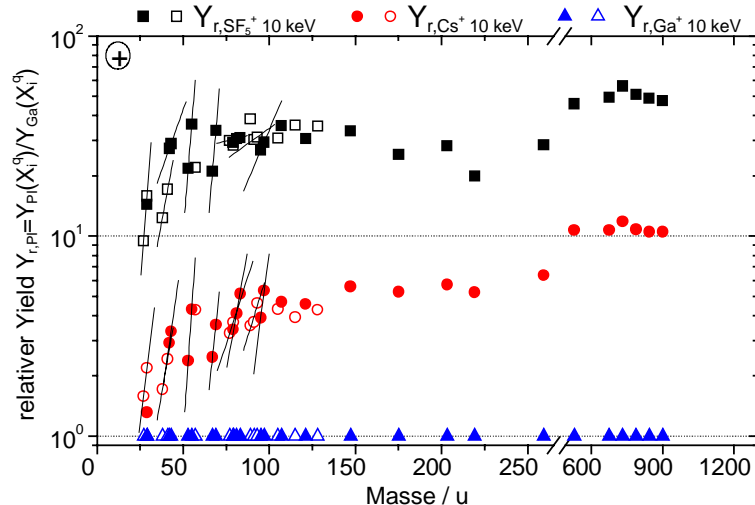


Abbildung 30: Relative Sekundärionenausbeuten Y_r positiver Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10^{-2} m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für verschiedene Primärionentypen ($E = 10$ keV); (Offene Symbole: $Y_r(C_xH_y^+)$; Geschlossene Symbole: $Y_r(C_xH_yO_z^+)$; — Fragmentkaskaden $Y_r(C_xH_yO_z^+)$ mit x, z : fest).

In Abbildung 30 ist der resultierende Verlauf der relativen Ausbeuten Y_r als Funktion der Sekundärionenmasse für positive Sekundärionen dargestellt. Die relativen Ausbeuten wurden nicht nur für charakteristische Sekundärionen des Irganox 1010 oberhalb der Masse 140 u, sondern auch eine Reihe von unspezifischen Kohlenwasserstoffsignalen $C_xH_y^+$ und kleine sauerstoffhaltige Irganox-Fragmentionen $C_xH_yO_z^+$ im unteren Massenbereich berechnet. Wie man

⁴⁸ $Y_r = Y_{PI, 10keV}(X_i^q) / Y_{Ga, 10keV}(X_i^q)$

am Verlauf der relativen Ausbeuten erkennen kann, führt der Übergang von Ga^+ - zu Cs^+ - oder SF_5^+ -Beschuss nicht nur zu einer Parallelverschiebung der relativen Ausbeutewerte, wie sie bei einer bloßen Erhöhung der Ausbeuten aller Sekundärionen zu erwarten wäre.

In Relation zur Anregung mit Ga^+ erhöht sich die relative Sekundärionenausbeute kleinerer Fragmentationen durch den Beschuss mit schwereren Cs^+ -Projektilen zunächst auf $Y_{r,\text{Cs}} \approx 2$. Die relativen Ausbeuten steigen ausgehend von diesem Niveau mit zunehmender Sekundärionenmasse auf $Y_{r,\text{Cs}} \approx 6$ bei Masse 259 u und erreichen $Y_{r,\text{Cs}} \approx 10$ für charakteristische Sekundärionen des Irganox 1010 oberhalb von 500 u. Der Y_r -Verlauf bei SF_5^+ -Beschuss ähnelt dem für Cs^+ -Anregung beschriebenen Gang, wobei die relativen Ausbeuten jedoch um einen Faktor 5 höher sind. Eine genauere Betrachtung der relativen Ausbeutewerte von Cs^+ - und SF_5^+ -Beschuss wurde im Massenbereich bis 100 u vorgenommen. Die in Abbildung 30 eingefügten Trendlinien verbinden Y_r -Datenpunkte solcher Sekundärionen, die sich lediglich durch die Anzahl der H-Atome unterscheiden. Wie man erkennt, besitzen alle eingefügten Verbindungslinien dieser so genannten Fragmentkaskaden eine positive Steigung β , d.h. der Beschuss mit Cs^+ - oder SF_5^+ -Projektilen führt im Vergleich zur Anregung mit Ga^+ -Primärionen zum vermehrten Nachweis von Fragmentationen mit hohem Wasserstoffgehalt.

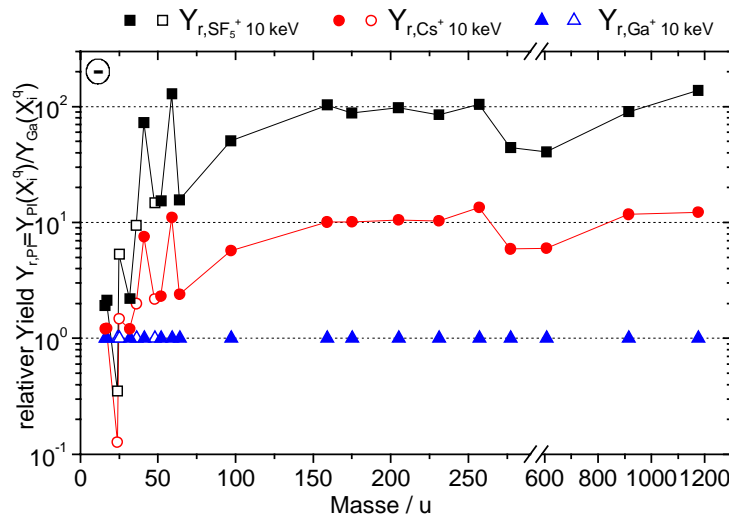


Abbildung 31: Relative Sekundärionenausbeuten Y_r negativer Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10^{-2} m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für verschiedene Primärionentypen ($E = 10$ keV); (Offene Symbole: $Y_r(\text{C}_x\text{H}_y^-)$; Geschlossene Symbole: $Y_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^-)$).

Eine vergleichbare Auftragung relativer Ausbeuten negativer Sekundärionen gegen die Masse findet sich in Abbildung 31. Wieder wurden relative Ausbeuten für Kohlenwasserstoff- und kleine sauerstoffhaltige Fragmentationen des Irganox 1010 (bis 100 u) und für charakteristische Sekundärionen des Irganox 1010 (oberhalb 150 u) aufgetragen. Die Datenpunkte der relativen Sekundärionenausbeuten wurden linear verbunden. Beim Übergang von Ga^+ - zu Cs^+ -Anregung beobachtet man im unteren Massenbereich recht geringe Zuwächse der Sekundärionenausbeute. So findet man für das Fragmentation C_2H^- eine relative Ausbeute von $Y_{r,\text{Cs}}(\text{C}_2\text{H}^-) \approx 1,5$. Die relative Ausbeute steigt allerdings mit zunehmender Sekundärionenmasse zügig an und erreicht ab dem Fragmentation $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (59 u) bereits ein $Y_{r,\text{Cs}} \approx 10$. Im Massenbereich bis 75 u finden sich jedoch auch Datenpunkte mit deutlich geringeren $Y_{r,\text{Cs}}$ -Werten. Bei den zugehörigen Sekundärionensignalen handelt es sich stets um wasserstofflose Fragmente der Form C_xO_z^- ($x = 2-4$; $z = 0, 1$). Somit führt der Beschuss mit Cs^+ -Ionen auch in der negativen Sekundärionenpolarität bevorzugt zur Bildung von Fragmentationen mit höherem Wasserstoffgehalt. Der für Cs^+ gefundene Verhalten der relativen Sekundärionenausbeute wird prinzipiell auch für den Y_r -Verlauf bei SF_5^+ -Anregung beobachtet. Allerdings übersteigen die relativen Ausbeuten bei SF_5^+ -Beschuss die bei Cs^+ -Anregung erzielten Y_r -Werte um das 1,5 bis 5-fache für Fragmentationen bis 35 u und um das 7 bis 10-fache für größere Sekundärionen.

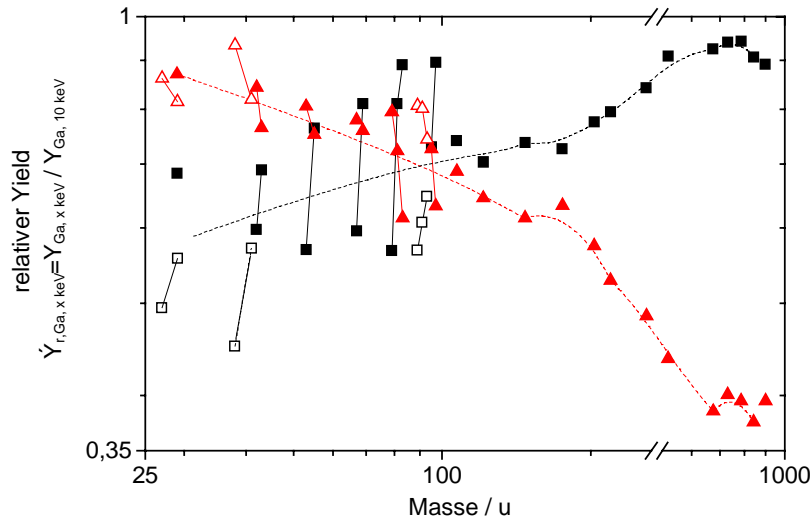


Abbildung 32: Relative Sekundärionenausbeuten \dot{Y}_r positiver Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10^{-2} m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für Ga^+ -Beschlussenergien von 5 keV (Quadrate) und 25 keV (Dreiecke); (Offene Symbole: $\dot{Y}_r(\text{C}_x\text{H}_y^+)$; Geschlossene Symbole: $\dot{Y}_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^+)$; — Fragmentkaskaden $\dot{Y}_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^+)$ mit x, z : fest; --- Trendlinie aller Datenpunkte).

Als weiterer Parameter soll im Folgenden der Einfluss der Primärionenenergie auf das Fragmentierungsverhalten des Irganox 1010 untersucht werden. Dazu wurden wieder relative Sekundärionenausbeuten \dot{Y}_r als Funktion der Masse aufgetragen. Zur Berechnung der Ausbeuteverhältnisse \dot{Y}_r bei gegebener Primärionenspezies wurden nun die beim Beschuss mit x keV bestimmten Sekundärionenausbeuten auf Ausbeutewerte normiert, die für eine Anregung mit 10 keV Energie ermittelt wurden.

$$\dot{Y}_{r, x \text{ keV}}(X_i^q) = Y_{PI, x \text{ keV}}(X_i^q) / Y_{PI, 10 \text{ keV}}(X_i^q) \quad (26)$$

Abbildung 32 zeigt relative Ausbeuten \dot{Y}_r positiver Sekundärionen des Irganox 1010-Spektrums als Funktion der Sekundärionenmasse für eine Anregung mit 5 keV (Quadrate) und 25 keV (Dreiecke) Ga^+ -Primärionen. Die relativen Ausbeuten sind für beide Primärionenenergien unabhängig von der Sekundärionenmasse kleiner 1. Die Höhe der relativen Ausbeuten ist jedoch nicht konstant, sondern ändert sich für die beiden Beschussenergien mit der Sekundärionenmasse. So beobachtet man für eine Anregung mit 25 keV Ga^+ ein kontinuierliches Absinken der relativen Ausbeuten von $\dot{Y}_{r, \text{Ga}, 25 \text{ keV}}(\text{C}_2\text{H}_3^+) \approx 0,9$ auf $\dot{Y}_{r, \text{Ga}, 25 \text{ keV}}(\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+) \approx 0,4$ bei Masse 899 u. Ein gegenläufiges Verhalten beobachtet man für den \dot{Y}_r -Verlauf beim Beschuss mit 5 keV Ga^+ -Ionen. Hier steigen die \dot{Y}_r -Werte von $\dot{Y}_{r, \text{Ga}, 5 \text{ keV}}(\text{C}_2\text{H}_3^+) \approx 0,5$ auf $\dot{Y}_{r, \text{Ga}, 5 \text{ keV}}(\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+) \approx 0,9$ an. Somit führt die Anregung mit 5 keV Ga^+ -Ionen bevorzugt zur Bildung großer Sekundärionen. Dies zeigt sich auch bei einer eingehenderen Betrachtung der \dot{Y}_r -Datenpunkte von Sekundärionen, die sich nur durch die Anzahl der H-Atome unterscheiden. Die diese Fragmentkaskaden verbindenden Trendlinien zeigen beim Beschuss mit 5 keV Ga^+ stets eine positive Steigung β . Folglich ist die Emission von Fragmentationen mit einem hohen Wasserstoffanteil beim Beschuss mit 5 keV Ga^+ -Ionen im Vergleich zur Anregung mit 10 keV bevorzugt. Dem gegenüber indizieren die für eine Anregung mit 25 keV Ga^+ beobachteten negativen Trendliniensteigungen β eine Erhöhung der Sekundärionenausbeuten für Fragmentationen mit geringem Wasserstoffanteil.

Eine entsprechende Auftragung relativer Sekundärionenausbeuten \dot{Y}_r für den Beschuss mit 4 keV Cs^+ und 5 keV SF_5^+ findet sich in Abbildung 33. Für den Cs^+ - und SF_5^+ -Beschluss liegen die dargestellten relativen Ausbeuten aller Sekundärionen bei Werten kleiner 1. Im Falle des Cs^+ -Beschlusses (siehe obere Bildhälfte) beobachtet man im Massenbereich bis 150 u relative Ausbeuten \dot{Y}_r von etwa 0,7 bis 0,9. Erst für charakteristische Sekundärionen des Irganox oberhalb von 150 u ist ein leichtes Absinken der relativen Sekundärionenausbeuten festzustellen, so dass

für das größte positiv geladene Fragmentation des Irganox 1010 ein $\dot{Y}_{r,Cs,4\text{ keV}}(C_{56}H_{83}O_9^+) \approx 0,6$ gefunden wird. Wie schon bei den vorhergehenden Abbildungen wurden zusätzlich Trendlinien der Fragmentkaskaden in den \dot{Y}_r -Verlauf eingezeichnet. Für die Anregung mit 4 keV Cs^+ beobachtet man zumeist eine negative Steigung β dieser Trendlinien, d.h. höhere Sekundärionenausbeuten für Fragmentationen mit geringem Wasserstoffanteil. Die für den Beschuss mit 5 keV SF_5^+ bestimmten relativen Ausbeuten zeigen den für 4 keV Cs^+ beschriebenen Verlauf noch deutlicher. Das $\dot{Y}_{r,SF_5,5\text{ keV}}$ -Niveau liegt im Massenbereich bis 150 u zwischen 0,5 und 0,8 und sinkt für größere Sekundärionenmassen auf Werte zwischen 0,3 und 0,4. Gleichzeitig zeigen alle eingezeichneten Trendlinien eine deutliche negative Steigung.

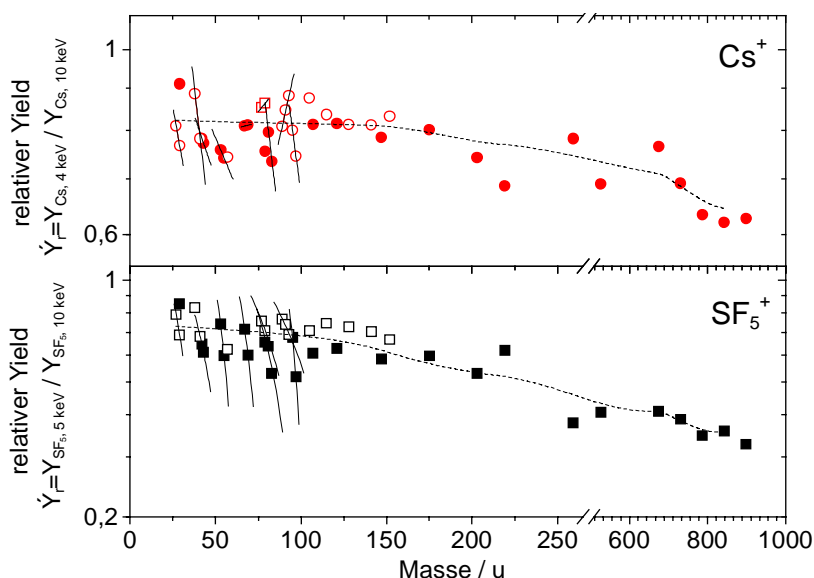


Abbildung 33: Relative Sekundärionenausbeuten \dot{Y}_r positiver Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10^{-2} m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für 4 keV Cs^+ - (oben) und 5 keV SF_5^+ -Beschuss (unten); (Offene Symbole: $\dot{Y}_r(C_xH_yO_z^+)$; Geschlossene Symbole: $\dot{Y}_r(C_xH_yO_z^+)$; — Fragmentkaskaden $\dot{Y}_r(C_xH_yO_z^+)$ mit x, z: fest; --- Trendlinie aller Datenpunkte).

Wie die bislang gezeigten Ergebnisse belegen, beeinflusst die Wahl der eingesetzten Primärionenspezies wie auch die verwendete Primärionenenergie das Fragmentierungsverhalten organischer Moleküle. Um diesen Einfluss der beiden Primärionenparameter auf das Verhalten und die Stärke der Fragmentierung des Irganox 1010 möglichst übersichtlich darstellen zu können, wird im Folgenden eine mittlere Fragmentierung F eingeführt. Diese Fragmentierung F wird definiert als der Quotient aus der Summe aller Ausbeuten intensiver Fragmentationen beider Polaritäten und der Ausbeute des Quasimoleküls $(M-H)^-$. Aufgrund dieser Definition berücksichtigt die mittlere Fragmentierung F die einzelnen Zerfallskanäle⁴⁹ eines organischen Moleküls und kann somit als Maß zur Beschreibung des Gesamtfragmentierungsverhaltens dienen. Bei der Berechnung der Fragmentierung F des Irganox 1010 wurden die Sekundärionenausbeuten reiner Kohlenwasserstoffsignale nicht berücksichtigt, um Interferenzen mit entsprechenden Linien des LDPE-Substrats zu vermeiden.

$$F := \frac{\sum_f Y(X_f^{+/-})}{Y((M-H)^-)} \quad (27)$$

mit: $Y(X_f^{+/-})$: Sekundärionenausbeute eines positiv bzw. negativ geladenen Fragmentions $X_f^{+/-}$

⁴⁹ Anhand der SIMS-Spektren sind nur geladene Fragmente zugänglich. Der ebenfalls bekannte Effekt des metastabilen Zerfalls eines Moleküls wird hier nicht berücksichtigt.

$Y(M-H)$: Sekundärionenausbeute des Quasimoleküliions

Die anhand obiger Formel aus den Sekundärionenausbeuten des Irganox 1010 bestimmten Werte der mittleren Fragmentierung F sind in Abbildung 34 für eine Anregung mit 10 keV-Primärionen dargestellt. In der Darstellung erkennt man, dass die Fragmentierung für den Beschuss mit Ga^+ -Primärionen bei etwa 2000 liegt. Verwendet man zur Anregung Cs^+ -Primärionen, reduziert sich F um das 3-fache auf etwa 650. Beim Einsatz von polyatomaren SF_5^+ -Primärionen beobachtet man im Vergleich zur Ga^+ -Anregung sogar einen Rückgang der Fragmentierung um eine knappe Dekade auf rund 250.

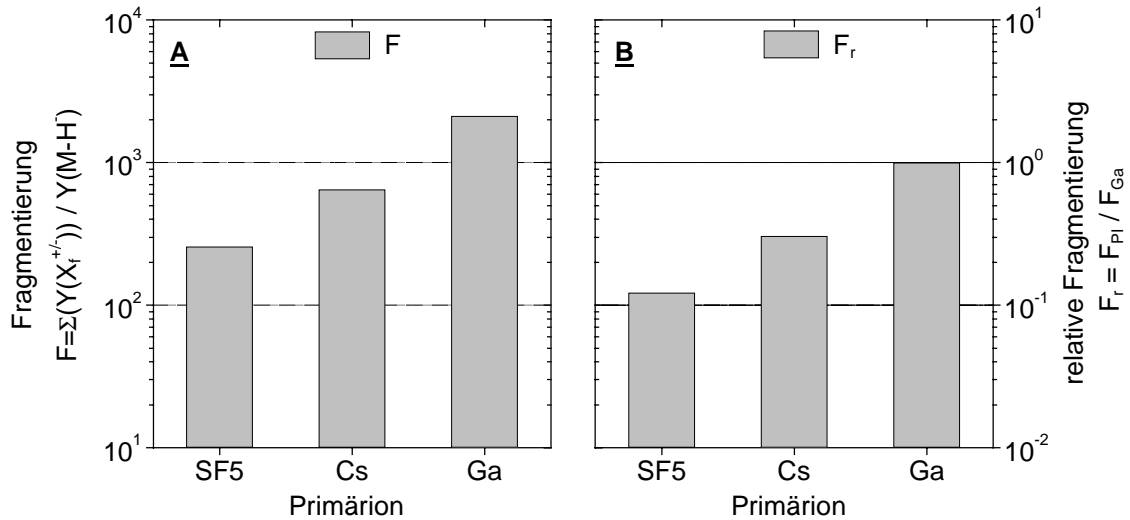


Abbildung 34: Absolute (A) und relative (B) Fragmentierung einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

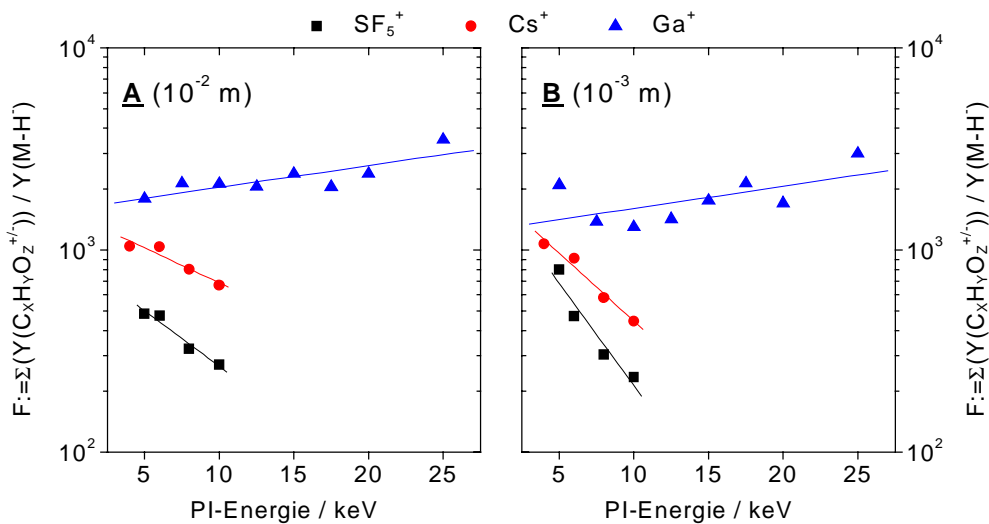


Abbildung 35: Mittlere Fragmentierung F einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE als Funktion der Primärionenenergie für verschiedene Primärionentypen und Oberflächenkonzentrationen (Ausgangskonzentrationen der Irganox 1010-Lösungen: A: 10^{-2} m; B: 10^{-3} m).

In Abbildung 35 sind die Werte der mittleren Fragmentierung F als Funktion der Primärionenenergie für zwei unterschiedliche Oberflächenkonzentrationen des Irganox 1010 skizziert. Wie man erkennen kann, ist der Verlauf der Fragmentierung als Funktion der Energie nahezu unabhängig von der Additivkonzentration. In beiden Diagrammen ist für den Beschuss mit Ga^+ ein Anstieg der Fragmentierung mit zunehmender Primärionenenergie festzustellen. Hingegen beobachtet man für die Anregung mit Cs^+ - oder SF_5^+ -Projektilen eine abnehmende

Fragmentierung bei steigenden Energien. Außerdem verlaufen die beiden Fragmentierungskurven nahezu parallel, wobei die Fragmentierungswerte beim Einsatz des polyatomaren SF_5^+ etwa um einen Faktor 2 unterhalb der Werte bei einer Anregung mit monoatomarem Cs^+ liegen. Die in Abbildung 35 logarithmisch aufgetragenen Datenpunkte der Fragmentierung können in dem hier untersuchten Energiebereich für alle 3 Primärionentypen linear angenähert werden.

4.2 Diskussion

4.2.1 Einfluss des niederenergetischen Elektronenbeschusses

Wie die in Kapitel 4.1.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, führt die Wechselwirkung von Irganox 1010-Schichten auf Silizium mit Primärelektronen zur Schädigung der molekularen Strukturen. Das Ausmaß des pro Elektron im Mittel geschädigten Oberflächenbereichs ist dabei stark abhängig von der jeweiligen Elektronenenergie. Für die während einer Analysezeit t zu erwartende Gesamtschädigung eines Probenareals ist zudem die aufgebrachte Elektronenstromdichte j_e von Bedeutung. Der Einfluss beider Faktoren soll im Folgenden erörtert werden:

SI-Spezies	$\sigma_e, 20 \text{ eV} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{Ga}, 10 \text{ keV}} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{Cs}, 10 \text{ keV}} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{Ga}} / \sigma_e$	$\sigma_{\text{Cs}} / \sigma_e$
$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$	$1,9 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	6842	10000
$\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+$	$4,3 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$	5814	8605

Tabelle 12: Vergleich der festgestellten Wirkungsquerschnitte für den Beschuss mit Elektronen (20 eV) und monoatomaren Primärionen (10 keV).

Abbildung 19 (S. 36) stellt Elektronenschädigungsquerschnitte σ_e der Irganox 1010-Fragmentionen $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$ und $\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+$ als Funktion der Elektronenenergie zwischen 15 und 80 eV dar. Wie bereits beschrieben wurde, konnten für Energien $\leq 30 \text{ eV}$ Schädigungsquerschnitte von einigen 10^{-17} cm^2 mit einem Minimum bei 20 eV festgestellt werden. Die für 20 eV Elektronenbeschuss gefundenen Schädigungsquerschnitte der Irganox 1010-Fragmentionen liegen in der gleichen Größenordnung wie die unter vergleichbaren Analysebedingungen von van Leyen für die PMMA-Fragmentionen CH_3O^- (31 u) und $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4^-$ (185 u) ermittelte Werte von $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [42]. Der durch ein 20 eV-Elektron im Mittel geschädigte Oberflächenbereich ist somit um das $6 \cdot 10^3$ -fache kleiner als der für den Beschuss mit 10 keV Ga^+ - oder Cs^+ -Primärionen festgestellte Wirkungsquerschnitt (vgl. Tabelle 12 und Kapitel 4.1.3.2). Von vergleichbaren Schädigungsverhältnissen wird auch in der Literatur berichtet. So bestimmt van Leyen in seiner Arbeit ein Schädigungsverhältnis von „3 bis 4 Größenordnungen“ für 20 eV Elektronen und 12 keV Ar^+ -Anregung. Gilmore et al. ermittelten bei Untersuchungen an Polymeroberflächen eine Schädigungsrelation von $25 \cdot 10^3$ für den Beschuss mit 15 keV Ga^+ und 20 eV Elektronen [91]. Durch den Vergleich mit Abbauxperimenten, die von Hearn et al. [92] an PMMA und PVC-Oberflächen durchgeführt wurden, schlussfolgerte Gilmore zudem ein Schädigungsverhältnis von rund $4 \cdot 10^3$ für die Anregung mit 4 keV Xe^+ und 20 eV Elektronen.

Während somit die Größenordnung der Schädigungsquerschnitte bei Beschuss mit 20 eV Elektronen mit publizierten Werten übereinstimmt, widerspricht der Verlauf der σ_e -Werte als Funktion der Energie im Bereich kleiner 30 eV den Erwartungen. Eine Steigerung der Elektronenenergie sollte aufgrund der inelastischen Elektron-Elektron Wechselwirkungen⁵⁰ bei ansonsten unveränderten Messbedingungen zu einer stärkeren Schädigung und somit zu größeren Schädigungsquerschnitten führen. Die im Vergleich zur Anregung mit 20 und 30 eV erhöhten Querschnittswerte für einen Beschuss mit 15 eV Elektronen weichen jedoch von dieser Vorstellung ab. Hierfür könnte neben einer fehlerhaften Bestimmung der Primärelektronen-

⁵⁰ vgl. Kapitel 3.3.3.

dosisdichte bei Anregung mit niedrigen Elektronenenergien auch eine zusätzliche Desorption⁵¹ der Irganox 1010-Moleküle ursächlich sein. Der lineare Anstieg der Schädigungsquerschnitte für Elektronenenergien oberhalb von 30 eV entspricht hingegen den Erwartungen und erlaubt es, aus den Geradensteigungen Schädigungsquerschnitte σ_e für eine Elektronenenergie von 500 eV zu berechnen. Die resultierenden Werte von $\sigma_e(C_{15}H_{23}O^+) = 6,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ und $\sigma_e(C_{56}H_{83}O_9^+) = 9,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ liegen in der gleichen Größenordnung wie der von Rading et al. an DPPC⁵²-LB-Filmen auf Goldsubstraten bestimmte Schädigungsquerschnitt des Quasimoleküls von $4,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ [93].

$I_{PE, \text{Gesamt}} / \text{A}$	$I_{PE, \text{Sonde}} / \text{A}$	$j_e / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$T_{1/2}(C_{56}H_{83}O_9^+) / \text{s}$
$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	16,9
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	88,2

Tabelle 13: Zusammenhang von Gesamtelektronenstrom $I_{PE, \text{Gesamt}}$, Elektronenstrom im Sondenbereich $I_{PE, \text{Sonde}}$, Elektronenstromdichte j_e und Halbwertszeiten $T_{1/2}$ im maximalen Analysebereich ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) für die Irganox 1010-Fragmentionen $C_{15}H_{23}O^+$ und $C_{56}H_{83}O_9^+$. (weitere Details siehe Text)

Neben der Elektronenenergie hat die aufgebrachte Elektronenstromdichte j_e einen direkten Einfluss auf das Ausmaß der elektroneninduzierten Oberflächenschädigung. Daher wurde mit einer Kupferdrahtsonde die Elektronenstromverteilung für eine Energie von 20 eV als Funktion des Abstandes zur Analyseposition bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 20 (S. 37) skizziert. Der Darstellung ist zu entnehmen, dass im Maximum der Verteilung eine Elektronenstromdichte von etwa $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ und in der Analyseposition von immerhin $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ bestimmt wurde. Diese Stromdichte übersteigt die bei einer Spektrenakquisition üblicherweise aufgebrachte Primärionenstromdichte von einigen 10^{-9} A/cm^2 um rund 5 Dekaden. Daher ist der Elektronenbeschuss unter den gewählten Bedingungen trotz der um 3 bis 4 Größenordnungen kleineren Schädigungsquerschnitte die dominierende Triebfeder für den Abbau molekularer Strukturen. Der Konsum organischen Materials erfolgt zudem nicht nur in dem von Primärionen beschossenen Areal, sondern aufgrund des Elektronenstrahlprofils auf einer größeren Fläche von etwa 40 mm^2 . Das Ausmaß der resultierenden Oberflächenschädigung dokumentieren die Sekundärionenbilder in Abbildung 22. Neben der großflächigen Zerstörung der Irganox-Schicht durch die Wechselwirkung mit Elektronen kann in den Bildern auch eine reduzierte Siliziumintensität in dem belasteten Oberflächenareal festgestellt werden. Diese Beobachtung indiziert eine völlige Veränderung der chemischen Umgebung nicht nur durch den Abtrag der Additivschicht, sondern wahrscheinlich auch durch die Schädigung der nativen Oxidschicht des Siliziumsubstrats. Ferner überrascht die Form und Kantenschärfe der zerstörten Oberflächenbereiche, zumal die geschädigten Areale bei Vergleichstests an verschiedenen TOF-SIMS IV Geräten in Größe und Form variierten. Als Ursache hierfür ist die jeweilige Gerätekonfiguration⁵³ zu vermuten, da hierdurch unterschiedliche Abschattungseffekte und verzerrende elektrische Felder entstehen können.

Um für eine Elektronenenergie von 20 eV den Einfluss der Stromdichte j_e auf die Lebensdauer einer Irganox 1010-Monolage zu verdeutlichen, wurde für zwei Gesamtelektronenströme $I_{PE, \text{Gesamt}}$ die Halbwertszeit $T_{1/2}$ der Additivmonolage unter Verwendung des Schädigungsquerschnitts $\sigma_e(C_{56}H_{83}O_9^+)$ bestimmt und in Tabelle 13 aufgelistet. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass eine Reduzierung von $I_{PE, \text{Gesamt}}$ die Form des Elektronenstrahlprofils und somit das Verhältnis von Gesamt- zu Elektronenstrom in der Sondenfläche nicht beeinflusst. Wie man anhand der tabellierten Halbwertszeiten erkennen kann,

⁵¹ Denkbar ist vor allem eine durch lange Messzeiten begünstigte thermische Desorption des Irganox 1010 auf Silizium. Des Weiteren wäre auch ein Zerfall des Moleküls durch die Wechselwirkung mit UV-Licht möglich. Allerdings konnte eine solche Schädigung experimentell nicht bestätigt werden.

⁵² DPPC: Dipalmitylphosphatidylcholin ($C_{40}H_{80}NPO_8$, 733 u)

⁵³ Anzahl der PI-Quellen, Abstand von Extraktor und Probe, Höhe des „Extraction Bias“, Position der PE-Quelle, ...

ist selbst für einen moderaten Gesamtelektronenstrom $I_{PE,Gesamt}$ von 10 μA während der normalen Akquisitionszeit eines SIMS-Spektrums von etwa 60 s eine erhebliche Schädigung einer Irganox 1010-Schicht zu erwarten.

Obige Diskussion hat gezeigt, dass neben der Verwendung einer angepassten Elektronenenergie von weniger als 30 eV eine deutliche Reduzierung der Elektronenstromdichte j_e notwendig ist, um die Schädigung organischer Moleküle durch den Elektronenbeschuss zu minimieren. Im Hinblick auf den empfindlichen Nachweis organischer Oberflächenspezies sollte die Elektronenstromdichte und damit die insgesamt aufgebrachte Primärelektronendosisdichte so gewählt werden, dass die Wahrscheinlichkeit, Sekundärionen aus bereits durch Elektronen gestörten Oberflächenbereichen zu detektieren, gering ist. Eine derartige maximal zulässige Primärelektronendosisdichte $PEDD_{max}$ kann in Analogie zur Definition des statischen SIMS-Limits aus Schädigungsquerschnitten abgeschätzt werden. Verwendet man den Schädigungsquerschnitt des Fragmentions $\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+$ und akzeptiert man eine Schädigung von 5 % der Gesamtanalysefläche als zulässige Obergrenze, so ergibt sich für $PEDD_{max}$:

$$PEDD_{max} \ll 1 / \sigma_e \stackrel{5\%}{\Rightarrow} PEDD_{max} \leq 0,05 / 4,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

Gilmore et al. haben für dünne Polymerschichten auf Silizium und an Polymerfestkörpern unter Verwendung der G-SIMS-Prozedur einen vergleichbaren Grenzwert der Elektronendosisdichte von $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt [91]. Nimmt man an, dass eine typische Analysezeit eines SIMS-Spektrums 60 s beträgt, so kann aus $PEDD_{max}$ auch eine maximal zulässige Elektronenstromdichte von $j_e \leq 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ und über das Elektronenstromprofil ein Gesamtelektronenstrom $I_{PE,Gesamt} \leq 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ berechnet werden. Dieser für eine leitende Probenoberfläche bestimmte Gesamtelektronenstrom ist als Richtwert zur Abschätzung geeigneter Kompensationsbedingungen isolierender Proben verwendbar, falls die bei der Berechnung angenommene Elektronenstromdichteverteilung erhalten bleibt. Die Form des Elektronenstrahlprofils wird allerdings beim Beschuss isolierender Oberflächen maßgeblich von der Stärke der beschussinduzierten Aufladung und damit von den dielektrischen Eigenschaften der jeweiligen Probe beeinflusst. Infolgedessen ist die bei gegebenem Gesamtelektronenstrom während der Analysezeit auf eine isolierende Oberfläche aufgebrachte Elektronendosisdichte $PEDD$ und damit auch die durch den Elektronenbeschuss erzeugte Oberflächenschädigung einer realen, nichtleitenden Probe in der Regel nicht genau bestimmbar.

Zusätzlich zu der aus dem Schädigungsverhalten abgeleiteten maximal zulässigen soll an dieser Stelle auch die zur Kompensation von Aufladungen minimal notwendige Primärelektronendosisdichte $PEDD_{min}$ ermittelt werden. Eine einfache Abschätzung ergibt sich aus der während einer Analyse durch die Primärionenanzregung generierten Anzahl an Sekundärelektronen. Bei gegebenen Analysebedingungen berechnet sich dieser Wert durch die Multiplikation der aufgebrachten $PIDD$ mit der ionenbeschussinduzierten Sekundärelektronenausbeute γ^{54} . Die Höhe der Sekundärelektronenausbeute wird von der Primärionenmasse und -energie, dem Ladungszustand und der Anzahl von Atomen je Projektil, dem Beschusswinkel und den Eigenschaften des Probenmaterials beeinflusst (vgl. auch Kapitel 2.1.7.3). Typische Ausbeutewerte auf Metallsubstraten liegen für die bei der statischen SIMS eingesetzten Primärionenenergien von einigen 10 keV bei $\gamma \leq 2$ (vgl. Abbildung 7; [73]). Für polyatomare Projektile oder bestimmte Substrate werden jedoch auch Elektronenausbeuten γ von mehreren 10 Elektronen pro Primärion beobachtet. Die Zahl der aufgebrachten Primärelektronen sollte die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen deutlich übersteigen, um eine effektive Kompensation der Aufladungen zu gewährleisten. Daher wurde $PEDD_{min}$ und alternativ die maximale Elektronenstromdichte $j_{e,min}$ folgendermaßen abgeschätzt:

$$PEDD_{min} = 100 \cdot PIDD \Leftrightarrow j_{e,min} = 100 \cdot j_{PI}$$

mit: j_{PI} : Primärionenstromdichte

⁵⁴ Die Sekundärelektronenausbeute ist definiert als die pro Primärion generierte Anzahl an Sekundärelektronen.

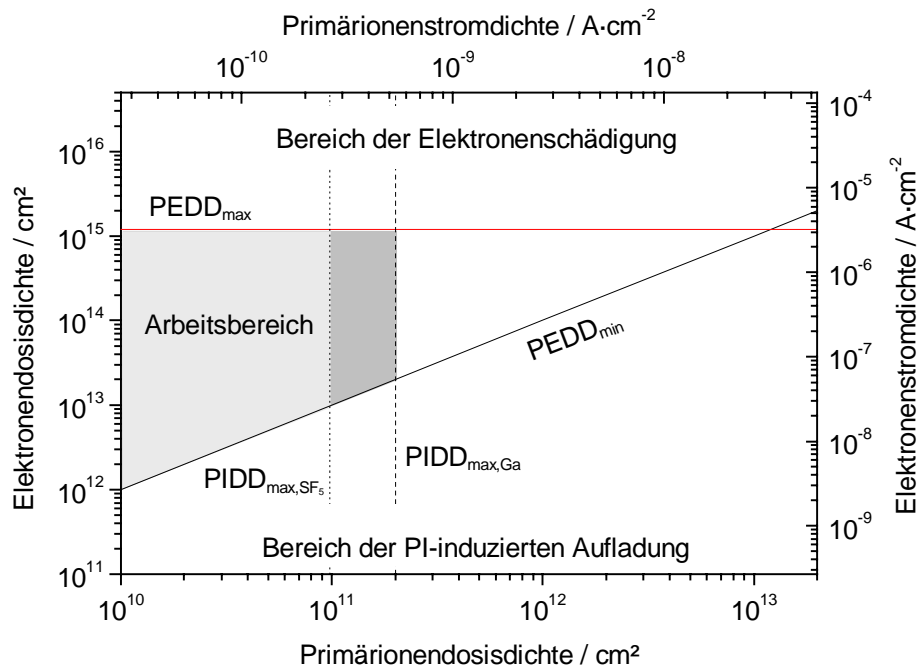


Abbildung 36: Darstellung der minimal benötigten ($PEDD_{min}$) und maximal zulässigen ($PEDD_{max}$) Primärelektronendosisdichte als Funktion der Primärionenendosisdichte. Zudem ist das statische SIMS-Limit für den Beschuss mit 10 keV Ga^+ und SF_5^+ ($PIDD_{max,PI}$) eingezeichnet. Die Schnittpunkte der Geraden definieren den „Arbeitsbereich“, der eine statische Analyse ohne Aufladungsprobleme ermöglicht. Die Stromdichten wurden für eine Analysezeit von 60 s bestimmt.

Der Zusammenhang von maximal zulässiger und minimal notwendiger $PEDD$ ist in Abbildung 36 als Funktion der $PIDD$ aufgetragen. Aus den Abbauwirkungsquerschnitten des Irganox-Fragmentions $\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+$ für 10 keV Ga^+ - und SF_5^+ -Beschuss wurden zudem die statischen Limits⁵⁵ der Primärionenendosisdichte $PIDD_{max}$ von $2,0 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ und $9,8 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ bestimmt und in die Grafik eingezeichnet. Die Grenzdosisdichten und die Ordinate definieren einen „Arbeitsbereich“. Lediglich in diesem Bereich sind statische Analysen isolierender organischer Oberflächen ohne Aufladungsprobleme möglich. Überschreiten die während einer Messung aufgetragenen Primärelektronen- oder Primärionenendosisdichten ihre maximal zulässigen Grenzwerte $PIDD_{max}$ und $PEDD_{max}$, so ist im Spektrum der Anteil an Sekundärionen aus bereits geschädigten Oberflächenbereichen nicht mehr zu vernachlässigen. Bei Unterschreiten der minimal benötigten $PEDD_{min}$ droht hingegen eine unvollständige Kompensation ionenbeschussinduzierter Probenaufladungen. Wie man erkennt, ist aufgrund der niedrigeren $PIDD_{max}$ der Arbeitsbereich für den Beschuss mit SF_5^+ -Primärionen kleiner als der für die Analyse mit Ga^+ -Projektilen. Wie die Diskussion weiter unten zeigen wird, wird dieser Nachteil durch die bei polyatomarer Anregung deutlich höheren Sekundärionenausbeuten Y mehr als ausgeglichen.

4.2.2 Einfluss der verwendeten Detektorparameter

Die Höhe der im Spektrum nachgewiesenen Intensitäten $I(X_i^q)$ hängt von der Zahl zerstäubter Sekundärionen, der Transmission T und der Detektornachweiswahrscheinlichkeit D des Spektrometers ab. Ausgehend von Gleichung (8) (S. 9) ergibt sich somit für $I(X_i^q)$:

$$I(X_i^q) = I_z(X_i^q) \cdot T(X_i^q) \cdot D(X_i^q) \quad (28)$$

⁵⁵ Bei der Bestimmung des statischen Limits ($PIDD_{min}$) wurde eine maximale zulässige Schädigung von 5% der Gesamtanalysefläche angenommen.

mit: $I_z(X_i^q)$: Zahl der zerstäubten Sekundärionen X_i^q
 $T(X_i^q)$: Transmission des Spektrometers für Sekundärionen X_i^q
 $D(X_i^q)$: Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers für Sekundärionen X_i^q

Obiger Formel ist zu entnehmen, dass sich eine Änderung der Nachweiswahrscheinlichkeit $D(X_i^q)$ direkt auf die Intensität detektierter Sekundärionen der Spezies X_i^q auswirkt, falls die Zahl zerstäubter Sekundärionen $I_z(X_i^q)$ und deren Transmission $T(X_i^q)$ konstant ist. Diese Voraussetzung erfüllen die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Analysen. Folglich kann anhand der Daten der Einfluss der Detektorspannungen auf die nachgewiesenen Sekundärionenintensitäten des Irganox 1010 untersucht und für einzelne Sekundärionen auch die Nachweiswahrscheinlichkeit $D(X_i^q)$ bestimmt werden.

4.2.2.1 Nachbeschleunigung

In Abbildung 23A sind die normierten Signalintensitäten von drei Sekundärionen des Irganox 1010 als Funktion der Ionengeschwindigkeit aufgetragen. Wie man erkennt, führt eine Steigerung der Sekundärionengeschwindigkeit zu einem Anwachsen der detektierten Intensitäten. Der Verlauf der Intensitätskurven wird dabei im Bereich kleiner und mittlerer Ionengeschwindigkeiten v durch die kinetisch induzierte Elektronenemission (vgl. Kapitel 2.1.7.3) bestimmt, die für die Erzeugung primärer Elektronen an der MCP-Oberfläche ursächlich ist. Folglich wachsen die Sekundärionenintensitäten oberhalb einer Grenzgeschwindigkeit v_0 zunächst quadratisch und nachfolgend linear an. Die Zahl der an der Channelplate primär freigesetzten Elektronen steigt jedoch nicht nur mit zunehmender Ionengeschwindigkeit v , sondern erhöht sich bei festem v auch mit der Masse des betrachteten Sekundärions. Entsprechend beobachtet man in Abbildung 23A bei einer gegebenen Geschwindigkeit v mit zunehmender Sekundärionenmasse steigende normierte Intensitäten. Eine Abweichung des zur Sekundärionengeschwindigkeit v proportionalen Anwachsens der Zahl primärer Elektronen und der Sekundärionenintensität tritt erst dann auf, wenn die primäre Elektronenausbeute γ im Mittel ausreicht, jedes einfallende Sekundärion der Spezies X_i^q mit hoher Wahrscheinlichkeit nachzuweisen. Eine solches Verhalten sollte bei hinreichend hohen Ionengeschwindigkeiten auftreten und zu einer asymptotischen Annäherung an eine Maximalintensität führen (vgl. Abbildung 5). Falls nachfolgende Detektorkomponenten keine Signale diskriminieren, kann das Erreichen dieses Intensitätsplateaus auch als Nachweiswahrscheinlichkeit $D \approx 1$ interpretiert werden. Im Experiment wurde dieses Verhalten für das Irganox 1010-Fragmentation $C_2H_3O_2^-$ und in Ansätzen auch für das $C_{17}H_{25}O_3^-$ -Signal festgestellt. Die normierten Intensitätskurven beider Sekundärionen können daher als Verlauf der Nachweiswahrscheinlichkeit $D(X_i^q)$ gedeutet werden. Aus dem Gang des $C_{17}H_{25}O_3^-$ -Signals lässt sich zudem folgern, dass für Sekundärionen oberhalb von 300 u eine Nachbeschleunigung von mehr als 10 kV benötigt wird, um die zum Erreichen des Intensitätsplateaus erforderlichen Ionengeschwindigkeiten zu erhalten. Entsprechend beobachtet man für das Quasimolekülion des Irganox 1010 auch bei einer der Nachbeschleunigungsspannung von 10 kV entsprechenden Geschwindigkeit von $\sim 4 \cdot 10^6$ cm/s noch einen linearen Anstieg der normierten Sekundärionenintensität. Der Intensitätsverlauf erlaubt in diesem Fall keine Aussage über eine Nachweiswahrscheinlichkeit. Der Verlauf der (M-H)⁻-Intensitätskurve ermöglicht jedoch eine Abschätzung der Grenzgeschwindigkeit v_0 der kinetisch induzierten Elektronenemission zu $v_0 < 2 \cdot 10^6$ cm/s. Bis zu diesem Wert, der sich mit publizierten Grenzwerten deckt [52][94], gelingt der Nachweis des Irganox 1010-Quasimolekülions. Untersuchungen der Nachweiswahrscheinlichkeit D von Cr-Clusterionen (Abbildung 37; [52]) und perfluorierten Polyethern [94] bestätigen, dass eine Nachbeschleunigung von 10 kV für Sekundärionen oberhalb von 300 u zum Erreichen der maximalen Nachweiswahrscheinlichkeit nicht ausreicht. Die dortigen Messungen belegen bei einer Nachbeschleunigung von 10 kV ein Absinken von D in Relation zum Maximalwert um 5 bis 10 % für Sekundärionenmassen von etwa 500 u. Untersuchungen von Gilmore et al. an dünnen Polystyrolschichten auf geätzten Silbersubstraten zeigen hingegen, dass Sekundärionen mit einer Nachbeschleunigung von 10 keV bis zu einer Masse von 850 u mit einer Wahrscheinlichkeit von $D \approx 1$ nachgewiesen werden können. Durch Alterungsprozesse der

Channelplate sinkt die Grenze der mit hoher Wahrscheinlichkeit nachweisbaren Massen jedoch auf unter 500 u [55].

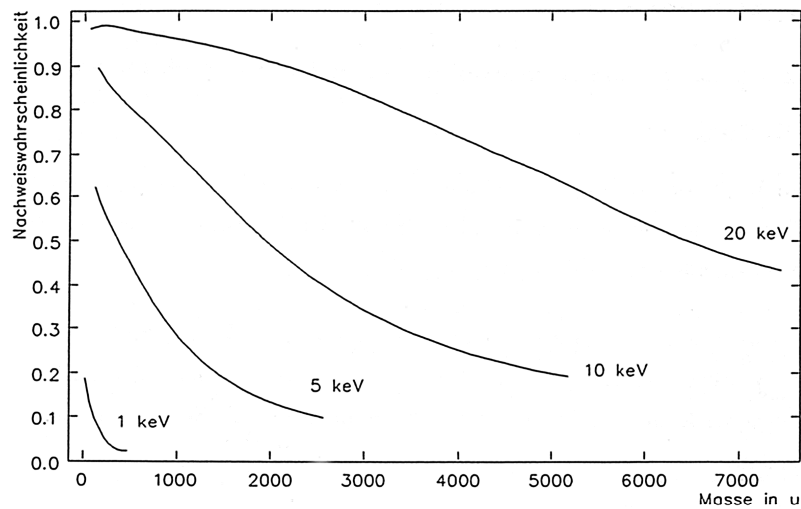


Abbildung 37: Massenabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit von Cr-Clustern für verschiedene Ionenenergien [52].

4.2.2.2 MCP-Spannung

Ferner wurde der Einfluss der MCP-Spannung U_{MCP} auf den Signalverlauf der Irganox 1010-Sekundärionen untersucht. Die verwendete Detektorelektronik erlaubte nur eine gleichzeitige Änderung der Channelplatespannung U_{MCP} und der zwischen MCP-Ausgang und Szintillatoroberfläche anliegenden Beschleunigungsspannung U_{Szi} . Ein Anstieg der gekoppelten MCP-Szintillator-Spannung $U_{MCP-Szi}$ von 7 auf 9 kV führt allerdings nur zu einer geringfügigen Steigerung der Photonenausbeute im Szintillator und kann als Ursache der experimentell beobachteten Intensitätsänderungen vernachlässigt werden (vgl. Kapitel 2.1.7.2). Die in Abbildung 23B als Funktion von $U_{MCP-Szi}$ gezeigten Signalverläufe einzelner Sekundärionen sind somit hauptsächlich auf Änderungen der sekundären Elektronenausbeute δ und einer damit einhergehenden Änderung der Verstärkung G der Channelplate zurückzuführen. Beim Vergleich normierter Intensitäten verschiedener schwerer Sekundärionen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die bei gegebener Nachbeschleunigung U_{NB} in Abhängigkeit von der Sekundärionenmasse unterschiedlich hohen primären Elektronenausbeuten γ die Verstärkung G ebenfalls beeinflussen. Wird, wie im Fall des Intensitätsverlaufs des Quasimolekülions, durch das Zusammenwirken von primärer und sekundärer Elektronenausbeute keine Sättigung des Ausgangssignals G erreicht, lässt sich ein linearer Anstieg der Intensität mit steigendem $U_{MCP-Szi}$ beobachten. Dieser lineare Intensitätszuwachs wird zunächst auch für die Fragmentionen festgestellt. Mit zunehmender Betriebsspannung $U_{MCP-Szi}$ flachen die Kurvenverläufe jedoch ab und nähern sich maximalen Intensitätsniveaus, die das Erreichen der maximalen Ansprechwahrscheinlichkeit $D \approx 1$ indizieren [55].

4.2.2.3 Photomultiplier-Spannung und der Diskriminatorschwelle

Aufgrund seines Arbeitsprinzips folgt die Bildung eines Ausgangspulses H_{PM} durch den Photomultiplier den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Verstärkung G der Channelplate. Die Höhe des Ausgangspulses H_{PM} wird von der Anzahl der an der Photokathode freigesetzten primären Elektronen und deren Weiterverstärkung im Photomultiplier bestimmt. Die Zahl der primären Elektronen ist von der Anzahl und Wellenlänge der einfallenden Photonen und den Materialeigenschaften der Photokathode abhängig. Die Weiterverstärkung der Elektronen im Photomultiplier erfolgt durch Vervielfachung an diskreten Dynoden und kann durch die Spannung U_{PM} beeinflusst werden. Der in Abbildung 23C dargestellte Verlauf normierter Sekundärionenintensitäten als Funktion der Multiplierspannung U_{PM} zeigt daher ein ähnliches

Verhalten wie der in Abbildung 23B abgebildete Gang als Funktion der Multiplierspannung U_{MCP} . Bei gegebener Betriebsspannung liefert der Photomultiplier außerhalb seines Sättigungsbereiches ein dem Eingangspuls proportionales Ausgangssignal H_{PM} . Erst für hinreichend hohe U_{PM} -Werte kann für die Fragmentationen eine Annäherung an eine maximale Intensität beobachtet werden. Ein derartiges Intensitätsplateau wird für das Quasimoleküllion nicht erreicht. Für den effizienten Nachweis schwerer Sekundärionen empfiehlt es sich folglich, die dem Photomultiplier vorgeschalteten Detektorkomponenten mit maximalen Betriebsspannungen zu betreiben, um, ausgehend von einer möglichst großen Zahl primärer Elektronen, an der Photokathode einen möglichst hohen Detektorausgangspuls H_{PM} zu erzeugen.

Die vom Detektor gelieferten Ausgangssignale werden anschließend mittels einer Diskriminatorschwelle U_{TL} vom Untergrundrauschen des Detektors separiert. Wird dieser Schwellwert zu hoch angesetzt, kann insbesondere für ungesättigte Detektorausgangssignale H_{PM} ein erheblicher Anteil der Ausgangspulse diskriminiert werden (vgl. Abbildung 23D). Eine Absenkung der U_{TL} -Werte kann hingegen zu einer Erhöhung der registrierten Intensitäten führen, birgt allerdings die Gefahr eines gleichzeitigen Anstiegs des Signaluntergrundes.

4.2.2.4 Bewertung

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die primäre Elektronenausbeute γ des Ion-Elektron-Konversionsprozesses für den Nachweis großer Sekundärionen von erheblicher Bedeutung ist. Nur wenn es gelingt, jedes einfallende Sekundärion in eine genügende Anzahl von primären Elektronen umzuwandeln, kann nachfolgend durch ausreichend hohe Betriebsspannungen der Channelplate, des Szintillators und des Photomultipliers ein Detektorsignal H_{PM} generiert und eine Nachweiswahrscheinlichkeit von $D \approx 1$ erreicht werden. Diese maximale Nachweiswahrscheinlichkeit erfordert für Sekundärionen oberhalb von 300 u Nachbeschleunigungsspannungen von mehr als 10 kV. Ferner ist zu berücksichtigen, dass selbst bei hinreichender Nachbeschleunigung durch ungenügende Betriebsspannungen der folgenden Detektorkomponenten ein Teil der Detektorsignale $N(H_{PM})$ durch den Diskriminatorschwellwert unterdrückt werden können. Tabelle 14 zeigt dies am Beispiel der drei untersuchten Sekundärionen des Irganox 1010. Wie man erkennt, führt bereits die Standardkonfiguration des Detektors mit leicht erniedrigter Photomultiplier- und erhöhter Diskriminatorspannung zu Intensitätsverlusten bei leichten Sekundärionen von bis zu 6 %. Wesentlich deutlicher wirkt sich eine Veränderung der Detektorkonfiguration allerdings aus, wenn aufgrund einer zu geringen Ionengeschwindigkeit v das maximale Intensitätsplateau noch nicht erreicht ist. Für das Quasimoleküllion beträgt die Intensitätseinbuße daher bereits 24 %. Eine Verringerung dieser Verluste könnte durch die Implementierung einer massenabhängigen Diskriminatorschwelle bewirkt werden. Durch hohe Schwellwerte könnte im unteren Massenbereich des Spektrums eine effiziente Rauschunterdrückung gewährleistet werden, ohne einen nennenswerten Anteil der Detektorausgangspulse zu unterdrücken. Ein Absinken der Diskriminatorschwelle im höheren Massenbereich würde es hingegen erlauben, auch schwächere Detektorsignale H_{PM} noch empfindlich zu registrieren. Wie die in Tabelle 14 aufgeführten Daten ferner zeigen, führt eine weitere Absenkung der Nachbeschleunigungs- U_{NB} und Photomultiplierspannung U_{PM} , wie sie teilweise zur Verbesserung der Form der Sekundärionensignale eingesetzt wird, zu weiteren drastischen Intensitätsverlusten. Die Reduzierung der Nachbeschleunigung und das damit verbundene Absinken der Anzahl primärer Elektronen wirkt sich nun auch deutlich auf die Intensitäten kleinerer Fragmentationen aus und führen dazu, dass das Quasimoleküllion des Irganox 1010 nur noch mit 14 % der maximal möglichen Intensität nachgewiesen wird.

Detektorparameter	Intensität in % der maximalen Intensität		
	$C_2H_3O_2^-$ (59 u)	$C_{17}H_{25}O_3^-$ (277 u)	$(M-H)^-$ (1175 u)
U_{NB} : 10000 V $U_{MCP-Szi}$: 9000 V U_{PM} : 1800 V U_{TL} : 5 mV	100	100	100
“Standardeinstellungen” U_{NB} : 10000 V $U_{MCP-Szi}$: 9000 V U_{PM} : 1600 V U_{TL} : 20 mV	97	94	76
U_{NB} : 5000 V $U_{MCP-Szi}$: 9000 V U_{PM} : 1300 V U_{TL} : 20 mV	74	56	14

Tabelle 14: Auswirkung der gewählten Detektorparameter auf die Intensität charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010.

4.2.3 Einfluss der verwendeten Primärionenparameter

4.2.3.1 Vergleich der experimentellen Daten mit publizierten Befunden

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, wird die Effizienz E der Sekundärionenbildung bei einer Variation der Beschussbedingungen primär über die Höhe der Sekundärionenausbeute und in weit geringerem Maße über Änderungen des Abbauwirkungsquerschnitts beeinflusst⁵⁶. Ein ähnlich dominanter Einfluss der Sekundärionenausbeute auf die Effizienz E wurde auch bei Untersuchungen an Polymeren [95] und LB-Schichten [4] beobachtet.

Grundsätzlich wirkt sich sowohl ein Wechsel der eingesetzten Primärionenspezies als auch eine Variation der Primärionenenergie auf die Höhe der Effizienz aus. Die im Kapitel 4.1.3 beschriebenen Ergebnisse verdeutlichen allerdings, dass eine Variation der Primärionenspezies weit stärkere Veränderungen der Effizienz E hervorruft als eine Änderung der anregenden Primärionenenergie. Bei einer Steigerung der Projektillmasse durch den Übergang von Ga^+ - zu schwereren Cs^+ -Ionen wurden für die größten charakteristischen Sekundärionen des Irganox 1010 Effizienzgewinne von $E_r \approx 7$ bis 9 und entsprechende Ausbeutezuwächse von $Y_r \approx 11$ bis 13 ermittelt. Diese Gewinne sind für vergleichbar schwere Sekundärionen nahezu polaritätsunabhängig. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Untersuchungen des Einflusses der Projektillmasse auf die Sekundärionenausbeute am Beispiel von Polymeranalysen mit Ar^+ - und Xe^+ -Ionen festgestellt [4,96].

Ein Einsatz der im Vergleich zum Cs^+ etwa gleich schweren, aber polyatomaren SF_5^+ -Projektil führt zu einer weiteren Effizienzerhöhung E_r , die für das Quasimolekülion des Irganox 1010 das 60-fache des bei Ga^+ -Beschuss erreichten Wertes annimmt. Die erzielten Effizienzgewinne sind für Sekundärionen vergleichbarer Masse nun aber von der jeweiligen Sekundärionenpolarität abhängig. Wie den Tabellen 9 und 11 zu entnehmen ist, sind die Ausbeute- und Effizienzgewinne negativer Sekundärionen etwa 3 mal größer als vergleichbare Werte in der positiven Polarität. Dieser Effekt ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der verwendeten molekularen Primärionen, wie Untersuchungen an Irganox 1010 in Polyethylen ergaben [96]. Asymmetrische Ausbeuteerhöhungen zu Gunsten negativer Sekundärionen beim Wechsel von Xe^+ - zu SF_5^+ -Anregung wurden von Szymczak et al. auch auf Siliziumoberflächen beobachtet [97]. Szymczak erörtert als potentielle Ursache dieser Ausbeuteerhöhung eine bei molekularer Anregung deutlich erhöhte, beschussinduzierte Sekundärelektronenemission. Hierdurch wäre eine überdurchschnittliche Bildung negativer Sekundärionen möglich. Andererseits könnte die Anregung mit atomaren Primärionen durch

⁵⁶ Beim Übergang von Ga^+ - zu SF_5^+ -Beschuss ist für das Quasimolekülion des Irganox 1010 ein Ausbeutezuwachs um mehr als 2 Dekaden festzustellen, während die im Mittel pro Primärion konsumierte Fläche um kaum mehr als einen Faktor 2 ansteigt.

hohe Analyseströme oder eine gute Fokussierung des Analysestrahls auch durch nicht zu kompensierende Aufladungen im Schuss zu einer verminderten Emission negativer Sekundärionen führen. Eine abschließende Erklärung dieses Phänomens ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich.

Die durch den molekularen Beschuss bewirkten Ausbeute- und Effizienzsteigerungen erscheinen jedoch nicht nur wegen der Ausbeuteasymmetrie bemerkenswert. Allein schon die durch den Übergang von Cs^+ - zu polyatomaren SF_5^+ -Primärionen erreichten Effizienzsteigerungen um einen Faktor 3 bis 7 sind hinsichtlich des sensitiven Nachweises organischer Spuren beachtlich. In einer Reihe von Veröffentlichungen wurden vergleichbare Steigerungen beim Übergang von atomaren zu molekularen Primärionen für verschiedene Primärionenparameter und Probensysteme beschrieben [98,99]. Die Höhe der erzielbaren Ausbeutegewinne ist von der Größe der betrachteten Sekundärionen und der Anzahl der Atome pro Primärion [100,101] abhängig und nähert sich für mehr als 6 Atome je Projektil einem maximalen Niveau [96]. In aller Regel werden ausgeprägte Ausbeutesteigerungen dann beobachtet, wenn die Stoßkaskade in Substraten geringer Dichte (z.B. dicke organische Schichten, Polymere) verläuft. Handelt es sich bei den analysierten organischen Schichten hingegen um Monolagen auf Metallunterlagen hoher Dichte⁵⁷, reduziert sich der durch molekulare Anregung erzielbare Ausbeutegewinn deutlich [102,103,16]. In diesen generellen Trend fügen sich die hier gefundenen Ergebnisse der Untersuchungen an Irganox 1010-Monolagen auf LDPE ($\rho \leq 1 \text{ g/cm}^3$) gut ein.

Neben dem Einfluss der Primärionenspezies wurde auch die Auswirkung der Projektilenergie auf die Effizienz untersucht. In den variierten Energiebereichen ändern sich Ausbeuten bis zu einem Faktor 4 und Wirkungsquerschnitte maximal um das 1,4-fache, so dass resultierende Variationen der Effizienzwerte bis zu einem Faktor 3 beobachtet werden können. Beim Beschuss mit Cs^+ - oder SF_5^+ -Ionen beobachtet eine mit der Energie näherungsweise exponentiell oder, wie in Abbildung 29 bei logarithmischer Darstellung, linear ansteigende Effizienz- und Ausbeutekurve. Steigende Ausbeutewerte wurden auch von Appelhans et al. bei Untersuchungen dicker pharmazeutischer Wirkstoffschichten auf Molybdän mit Cs^+ - oder SF_6^- -Ionen im Energiebereich von 4 bis 20 keV beobachtet [102]. Zudem konnte bei Untersuchungen an PMA⁵⁸-LB-Multischichten auf Silber mit Xe^+ - und SF_5^+ -Ionen durch Steigerungen der Anregungsenergien von 5 auf 10 keV ein Zuwachs der Effizienzwerte um etwa einen Faktor 2 festgestellt werden [104].

Eine Anregung mit zunehmenden Ga^+ -Beschussenergien führt hingegen oberhalb eines Maximums bei Energien von 5 bis 7,5 keV zu einem Absinken der Effizienz großer charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 (vgl. Kapitel 4.1.3.3). Dieser Verlauf der Effizienzkurven bei Ga^+ -Beschuss scheint mit den wenigen experimentellen Befunden an dicken organischen Probensystemen zunächst unvereinbar. So wurde bei Analysen an Arachidinsäure-LB-Multischichtsystemen auf Gold im Gegensatz zu den hier vorliegenden Resultaten ein kontinuierlicher Anstieg der Effizienz mit der Ga^+ -Energie festgestellt [4]. Bei diesen Analysen konnte allerdings selbst bei einer aus 7 Einzelschichten bestehenden Probe ein mit der Anregungsenergie anwachsendes Goldsubstratsignal detektiert werden, so dass sich die Stoßkaskade anders als in dem hier untersuchten Fall zumindest partiell im dichten Au-Substrat ausbreiten konnte. Der unterschiedliche Gang der Effizienzkurven könnte somit nicht nur auf die Eigenschaften der untersuchten organischen Substanzen, sondern insbesondere auch auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Substratmaterialien (Gold, LDPE) zurückzuführen sein.

Die Variation der Primärionenparameter führt nicht nur zu Änderungen der Effizienz, mit der das charakteristische Irganox 1010-Quasimolekülion (M-H^-) emittiert wird, sondern wirkt sich auch auf die Bildung kleiner, unspezifischer Fragmentationen aus. Um diese Wirkung auf die Fragmentationformation und das Erscheinungsbild des Gesamtspektrums beurteilen zu können, wurden auf der Basis der Sekundärionenausbeuten im Kapitel 4.1.3.4 folgende Größen bestimmt:

⁵⁷ Typische Dichten für einige Metalle: ρ_{Au} : 19,28 g/cm³; ρ_{Ag} : 10,5 g/cm³; ρ_{Cu} : 8,93 g/cm³; ρ_{Ni} : 8,91 g/cm³

⁵⁸ PMA: Polymethacrylat

1. Verlauf der relativen Sekundärionenausbeute Y_r als Funktion der Masse (Y_r -Trend)
2. Mittlere Steigung β der Trendlinien der Fragmentkaskaden
3. Mittlere Fragmentierung F und die zugehörige relative Fragmentierung F_r

	PI-Typ	PI-Energie / keV	Mittlere Kaskadensteigung β	Y_r -Trend mit steigender Masse	F	F_r
Einfluss des PI-Typs	Ga ⁺	10	0	----	2112,7	1
	Cs ⁺		+ 0,15	↑	643,3	0,3
	SF ₅ ⁺		+ 0,11	↑	257,5	0,12
Einfluss der PI-Energie	Ga ⁺	5	+ 0,08	↑	1780,1	0,8
		10	0	----	2112,7	1
		25	- 0,04	↓	3504,4	1,7
	Cs ⁺	4	-0,02	↓	1090,0	1,7
		10	0	----	643,3	1
	SF ₅ ⁺	5	- 0,07	↓	467,3	1,8
		10	0	----	257,5	1

Tabelle 15: Fragmentierungsverhalten von Irganox 1010 auf LDPE in Abhängigkeit von der Primärionenspezies und -energie. Aufgelistet sind: die mittlere Fragmentkaskadensteigung β für $C_xH_yO_z$ mit x, z : konstant; das tendenzielle Verhalten der relativen Sekundärionenausbeuten Y_r mit steigender Sekundärionenmasse (auf- bzw. absteigender Trend: ↑ bzw. ↓); die mittleren Fragmentierungen F und die daraus abgeleiteten relativen Fragmentierungen F_r (nähere Informationen siehe Text).

Die mittlere Fragmentierung F gibt die Zahl der pro Quasimolekülon detektierten Fragmentationen an. Ein Vergleich der durch veränderte Anregungskonditionen bewirkten Verschiebungen im Fragmentierungsverhalten ergibt sich aus dem Quotienten der mittleren Fragmentierungen F_r . Allerdings erlaubt die globale Definition der mittleren Fragmentierung F keine individuelle Betrachtung einzelner Ausbeuteänderungen eines Fragment- oder Quasimoleküls als Funktion der jeweiligen Anregungsparameter.

Eine solche detailliertere Betrachtung des Fragmentierungsverhaltens kann anhand so genannter Y_r -Kurven (vgl. Abb. 30 bis 33), d.h. Auftragungen relativer Sekundärionenausbeuten als Funktion der Sekundärionenmasse, durchgeführt werden. Aus diesen Darstellungen ist neben einer mittleren Ausbeutesteigerung auch zu entnehmen, wie sich eine Variation der Anregungsparameter auf die Bildung unspezifischer Fragmentationen und großer charakteristischer Sekundärionen auswirkt. Dieser globale Trend liefert, wie die in Tabelle 15 aufgelisteten Ergebnisse der Fragmentierungsuntersuchungen zeigen, vergleichbare Informationen wie die entsprechenden relativen Fragmentierungswerte F_r .

Weiterhin erlauben Y_r -Kurven, die Auswirkungen von Parametervariationen auf Ausbeuten einzelner Sekundärionen oder das Verhalten von Fragmentkaskaden zu untersuchen. Fragmentkaskaden sind Serien von Fragmentationen, die sich lediglich durch ihren Wasserstoffanteil unterscheiden. Nach einem von Gilmore et al. entwickelten Modell [105] steigt die Intensität von Fragmentationen mit geringem Anteil an Wasserstoffatomen mit der zum Zeitpunkt des Zerstäubungsprozesses oberflächennah vorhandenen Energiedichte an. Gilmores Modellannahme setzt voraus, dass die durch den Beschuss in oberflächennahe Probenbereiche implantierte Energiedichte durch eine statistisch gemittelte Oberflächenplasmatemperatur T_p beschrieben werden kann. Ferner nimmt er an, dass die Bildung einer Fragmentkaskade der Form

$C_xH_yO_z$, $C_xH_{y-1}O_z$, ... durch eine sukzessive Abspaltung von Wasserstoffatomen erfolgt, und dass zur Abspaltung jedes H-Atoms stets die gleiche mittlere Energie ΔE erforderlich ist. Setzt man zudem voraus, dass sich aus N_0 Bruchstücken der Form $C_xH_yO_z$ N_i Fragmente der Form $C_xH_{y-i}O_z$ bilden und dass sich aus der Zahl zerstäubter Fragmente N_i der Anteil geladener Fragmentationen N_i^q durch Multiplikation mit der Wahrscheinlichkeit $P_i^q(T_P)^{59}$ ergibt, so kann N_i^q geschrieben werden als:

$$N_i^q(T_P) = N_i \cdot P_i^q(T_P) = N_0 \cdot P_i^q(T_P) \cdot \exp\left(\frac{-i\Delta E}{kT_P}\right) \quad (29)$$

mit: i : Anzahl der abgespaltenen H-Atome
 k : Boltzmann-Konstante
 T_P : Oberflächenplasmatemperatur
 P_i^q : Produkt aus der Ionisierungswahrscheinlichkeit und der Wahrscheinlichkeit nachfolgender Intensitätsverluste

Für eine gegebene Detektorkonfiguration ist diese Zahl proportional zur Intensität $I(X_i^q)$ und Ausbeute $Y(X_i^q)$ registrierter Sekundärionen. Nimmt man ferner an, dass eine Variation der Primärionenparameter zu den Plasmatemperaturen T_{P1} und T_{P2} führt, ergibt die Berechnung von Ausbeuteverhältnissen der Fragmentkaskaden folgenden Ausdruck:

$$\frac{Y_{T_{P1}}(X_i^q)}{Y_{T_{P2}}(X_i^q)} \propto \frac{N_i^q(T_{P1})}{N_i^q(T_{P2})} = K(T_{P1}, T_{P2}) \cdot \exp\left(\frac{-i\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T_{P1}} - \frac{1}{T_{P2}}\right)\right) = K(T_{P1}, T_{P2}) \cdot \exp(-\beta i) \quad (30)$$

Während der Parameter K die Verhältnisse der zerstäubten Fragmente N_0 sowie Ionisierungs- und Verlustwahrscheinlichkeiten als Funktion der Plasmatemperaturen enthält, entspricht β dem in der Klammer der Exponentialfunktion gegebenen Ausdruck. Der Faktor β ist bei einer logarithmischen Auftragung relativer Sekundärionenausbeuten $Y_r(X_i^q)$ als Funktion der Masse aus der Steigung der Trendlinien der Fragmentkaskaden bestimmbar. Eine negative Steigung β indiziert, dass die durch T_{P1} beschriebene Anregung in Relation zu den Referenzparametern (T_{P2}) höhere Energiedichten an der Probenoberfläche deponiert und zu einer stärkeren Abspaltung von Wasserstoffatomen während des Zerstäubungsprozesses führt. Diese Fragmentierung soll im Folgenden auch als „harte“ Fragmentierung bezeichnet werden und so sprachlich gegen die Bildung von Fragmenten mit hohem Wasserstoffgehalt („weiche“ Fragmentierung = positives Vorzeichen von β) abgegrenzt werden.

Die mittleren Kaskadensteigungen β wurden für die in Kapitel 4.1.3.4 gezeigten Y_r -Kurven bestimmt und in Tabelle 15 aufgelistet. Die tabellierten Werte liefern ein nahezu einheitliches Bild des Fragmentierungsverhaltens des Irganox 1010 als Funktion der Beschussbedingungen. Zunehmend weichere Fragmentierungen gehen mit überdurchschnittlichen Ausbeutezuwächsen für charakteristische Sekundärionensignale im oberen Massenbereich und mit abnehmenden mittleren Fragmentierungswerten F einher. Somit liefern sowohl die Kaskadensteigung β als auch die mittlere Fragmentierung F vergleichbare Informationen über das Ausmaß der beschussinduzierten Fragmentationbildung.

Der Einfluss der Anregungsparameter auf das Fragmentierungsverhalten des Irganox 1010 ist anhand der mittleren Fragmentierungswerte F in Abbildung 35 dargestellt. Beim Wechsel von Ga^+ - über Cs^+ - zu SF_5^+ -Beschuss beobachtet man bei fester Primärionenenergie ein Absinken der mittleren Fragmentierung des Irganox 1010 auf LDPE. Die Fragmentierung F erhöht sich zudem durch zunehmende Ga^+ -Anregungsenergien, während beim Beschuss mit Cs^+ - oder SF_5^+ -Ionen abnehmende F -Werte beobachtet werden.

⁵⁹ $P_i^q(T_P)$ berücksichtigt die Ionisierungswahrscheinlichkeit sowie die Wahrscheinlichkeit möglicher Intensitätsverluste durch metastabile Zerfälle oder Neutralisationsprozesse.

Probe	Ausmaß der Fragmentierung als Funktion der:		Lit.
	Primärionenspezies	Primärionenenergie	
Irganox 1010 auf LDPE (Monolage) ⁶⁰	$\text{Ga}^+ > \text{Cs}^+ > \text{SF}_5^+$	Ga^+ (5 - 25 keV): ↑ Cs^+ (4 - 10 keV): ↓ SF_5^+ (5 - 10 keV): ↓	diese Arbeit
i. Polystyrol auf Si ⁶¹ ii. Polycarbonat auf Si ⁶¹ (Monolagen)	$\text{Ga}^+ \geq \text{Ar}^+ > \text{Cs}^+ > \text{SF}_5^+$	Ga^+ (12 - 25 keV): ↑ (nur für i. bestimmt) Ar^+ (4 - 10 keV): ↑ Cs^+ (5 - 10 keV): ↑ SF_5^+ (5 - 10 keV): ↓	[105]
iii. Teflonfolie ⁶¹	$\text{SF}_5^+ > \text{Ga}^+ \approx \text{Cs}^+$	Ga^+ (12 - 25 keV): ↑ Cs^+ (5 - 10 keV): ↓ SF_5^+ (5 - 10 keV): ↓	
Tetraphenylphosphoni-umbromid auf Ag ⁶²	$\text{CF}_3^+ > \text{N}_2^+ > \text{Ar}^+$	Ar^+ (0,5 - 5keV): ↓ N_2^+ (0,5 - 5keV): ↓ CF_3^+ (0,5 - 5keV): ↓	[89]
Hexadecanthiol auf Au ⁶²	$\text{C}_{60}^+ > (\text{Bi}_2\text{O}_3)\text{BiO}^+ > \text{Cs}^+$	----	[106]
i. Organische Moleküle (Monolagen auf Stahl) ⁶²	$(\text{CsI})_2\text{Cs}^+ > (\text{CsI})\text{Cs}^+ > \text{Cs}^+$	----	[90]
ii. Organische Moleküle (Multilagen) ⁶²	Uneinheitlich	----	
Anthranilsäure ⁶² (Monolagen auf Stahl)	$\text{C}_{60}^+ > (\text{CsI})_2\text{Cs}^+ > (\text{CsI})\text{Cs}^+ > \text{Cs}^+$	----	[107]
Teflonfolie ⁶²	----	SF_6^0 (3 - 17 keV): ↓	[108]

Tabelle 16: Zusammenfassende Darstellung von Untersuchungen der Fragmentierung organischer Molekülschichten als Funktion der Primärionenparameter (mit steigender PI-Energie zunehmende (abnehmende) Fragmentierungswerte sind mit ↑ (↓) gekennzeichnet).

In einer Reihe von Publikationen wird das Fragmentierungsverhalten verschiedener organischer Mono- und Multischichtsysteme unter Ionenbeschuss beschrieben. Wie die in Tabelle 16 gegebene Zusammenstellung der Resultate dieser Untersuchungen verdeutlicht, liefern die bisherigen Daten kein einheitliches Bild der beschussinduzierten Fragmentierung molekularer Schichten. So beobachten Gilmore et al. bei der Analyse dünner Polymermonolagen auf Silizium eine Abnahme der Fragmentierung mit wachsender Primärionenmasse [105], während andere Autoren bei Untersuchungen organischer Monoschichten einen Anstieg der Fragmenterzeugung mit der Projektilmasse und einer zunehmenden Anzahl von Atomen pro Primärion feststellen. Das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Fragmentierungsverhalten monomolekularer Irganox 1010-Schichten auf LDPE als Funktion der Primärionenspezies stimmt somit mit den Ergebnissen Gilmores überein. Die Änderung als Funktion der Primärionenenergie weicht jedoch von den an Polymermonoschichten gewonnenen Daten ab und entspricht der von Gilmore et al. an dicken Teflonfolien beobachteten Energieabhängigkeit. Ein Rückgang der Fragmentierung, wie er in dieser Arbeit für Cs^+ - und SF_5^+ -Ionen festgestellt wurde, wird auch

⁶⁰ Die Definition der mittleren Fragmentierung ist durch Gleichung (27) gegeben.

⁶¹ Das Fragmentierungsverhalten wurde anhand der Steigung β der Fragmentkaskaden beurteilt (vgl. Kapitel 4.1.3.4).

⁶² Das Fragmentierungsverhalten wurde durch das Intensitätsverhältnis eines charakteristischen Fragments und des Quasimoleküls ermittelt.

von Hand et al. für Anregungen mit relativ niedrigen, ansteigenden Energien im Bereich von 0,5 bis 5 keV beschrieben [89].

4.2.3.2 Erklärungsansätze aus der Literatur

Grundsätzlich stellt sich die Frage, wie das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Verhalten der Effizienz und der mittleren Fragmentierung als Funktion der Primärionenspezies und -energie erklärt werden kann. Insbesondere zu den bei molekularem Beschuss festgestellten Ausbeute- und Effizienzsteigerungen haben verschiedene Autoren Erklärungsansätze entwickelt. Im Folgenden sollen diese Vorstellungen und einige in diesem Zusammenhang wichtige experimentelle Daten erörtert werden.

Eine Variation der Primärionenparameter kann sich prinzipiell über die der Sekundärionenenergie zu Grunde liegenden Zerstäubungs- und Ionisierungsprozesse auf die detektierten Intensitäten charakteristischer Sekundärionen auswirken. Eine Veränderung des Zerstäubungsverhaltens sollte die Gesamtzahl emittierter Teilchen variieren, ohne das Verhältnis neutraler und geladener Sekundärteilchen zu beeinflussen. Hingegen müsste sich eine reine Variation der Ionisierungsausbeute auf den Quotienten geladener und neutraler Sekundärteilchen auswirken, ohne die Gesamtzahl der zerstäubten Teilchen zu ändern. Aufgrund dieser Zusammenhänge können Analysen der totalen Zerstäubungsausbeuten neutraler und geladener Teilchen Aufschluss darüber geben, ob die beim Beschuss organischer Oberflächen mit schwereren Primärionen oder molekularen Projektilen beobachteten Ausbeuteanstiege auf eine Veränderung des Zerstäubungs- oder Ionisierungsverhaltens zurückzuführen sind.

Derartige Untersuchungen wurden von Schröder et al. an Adenin-Multischichten durchgeführt [109]. Die experimentellen Daten belegen, dass eine Erhöhung der Primärionenmasse durch den Übergang von Ar^+ - zu Xe^+ -Beschuss das Verhältnis geladener und neutraler Sekundärteilchen nicht verändert. Somit sollte der mit dem Einsatz schwererer Xe^+ -Ionen einhergehende Anstieg der Sekundärionenausbeuten im Wesentlichen auf eine erhöhte Zerstäubungsausbeute zurückzuführen sein. Beim Beschuss mit molekularen SF_5^+ -Projektilen konnte hingegen eine Verschiebung der Ausbeuten zu Gunsten geladener Sekundärteilchen festgestellt werden. Die bislang vorliegenden Daten weisen allerdings darauf hin, dass der hieraus abgeleitete Anstieg der Ionisierungsausbeute nicht ausreicht, um die festgestellten Zuwächse der Sekundärionenausbeute beim Wechsel von Ar^+ - zu SF_5^+ -Beschuss zu erklären. Neben der Steigerung der Ionisierungsausbeute muss der Einsatz molekularer Sekundärionen daher durch eine wesentlich effizientere Zerstäubung von Sekundärteilchen zu einem Anstieg der Sekundärionenausbeuten führen.

Der von Schröder an Adenin-Schichten nachgewiesene Anstieg der Zerstäubungsausbeute Y_z bei molekularer Anregung wurde von Gillen et al. auch an PMMA^{63} -Schichten unter Ar^+ - und SF_5^+ -Beschuss beobachtet [16]. Weitergehende Untersuchungen der Beschusseffekte beider Primärionenspezies an PMMA belegen zudem eine extreme Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Polymers durch Ar^+ -, nicht aber durch SF_5^+ -Beschuss [110]. Hieraus folgert Gillen, dass im statistischen Mittel der SF_5^+ -Beschuss im Vergleich zur atomaren Anregung zu einer sehr viel oberflächennäheren Energiedeposition führt. Diese Folgerung deckt sich zudem mit den in Tabelle 17 aufgelisteten Werten projizierter Eindringtiefen R_p von Primärionen in Polyethylen. Die Daten zeigen, dass SF_5^+ -Ionen im Mittel weniger tief in das Polymer eindringen und somit ihre Energie oberflächennäher deponieren als monoatomare Projektilen wie Ar^+ oder Cs^+ .

Aufgrund der Untersuchungen von Schröder und Gillen erscheint es zulässig, die beobachteten Abhängigkeiten durch Modellvorstellungen zu beschreiben, die bei konstanter Ionisierungswahrscheinlichkeit lediglich den Aspekt der Zerstäubung berücksichtigen.

⁶³ PMMA: Polymethylmethacrylat

Ein Erklärungsansatz von Appelhans et al. führt die durch den Beschuss molekularer Multischichtsysteme mit polyatomaren Primärionen erreichten Ausbeutesteigerungen auf das zeitlich ($< 10^{-15}$ s) und räumlich (S-F Bindungslänge: 1,75 Å) nahe Auftreffen einzelner Atome auf die Probenoberfläche zurück. Durch diese Koinzidenz könnten die einzelnen Stoßkaskaden überlappen und im Bereich der Probenoberfläche aufgrund höherer Energiedichten zu einer effektiveren Zerstäubung führen [102]. Allerdings liefert dieser Ansatz keine Erklärung für die deutliche Abhängigkeit der Ausbeutegewinne von den Eigenschaften des verwendeten Substrats.

Ein aus Molecular-Dynamics-Simulationen abgeleiteter qualitativer Erklärungsansatz von Krantzman et al. berücksichtigt zusätzlich Eigenschaften wie die Dichte und Gitterstruktur des Substratmaterials [111,37]. Nach diesem Modell fragmentieren Primärionen, die auf dichte Materialien auftreffen, an der Probenoberfläche und werden zu einem Großteil reflektiert. In diesem Fall bietet die molekulare keinen nennenswerten Vorteil gegenüber der atomaren Anregung. Dies würde erklären, warum man beim Beschuss monomolekularer Schichten auf Metallen mit SF_5^+ im Vergleich zur Anregung mit Xe^+ - oder Cs^+ -Ionen nur geringe Ausbeuteanstiege beobachtet. Nimmt jedoch die Dichte des Substratmaterials ab, so steigt die Wahrscheinlichkeit, intakte Primärionen in die Oberfläche zu implantieren. Eindringende molekulare Primärionen könnten nun unterhalb der obersten Monolagen des Festkörpers dissoziieren und so über einen erhöhten Impuls zurück zur Probenoberfläche zu einer besseren Zerstäubung der Oberflächenspezies führen („Substrateffekt“).

Die Vorstellungen von Appelhans und Krantzman erklären den beim Übergang von monoatomarem zu polyatomarem Beschuss feststellbaren Anstieg der Ausbeuten molekularer Sekundärionen nur qualitativ. Änderungen des Fragmentierungsverhaltens organischer Oberflächenspezies oder Vorhersagen über den Verlauf der Sekundärionenausbeute als Funktion der Primärionenenergie bleiben in beiden Modellen unberücksichtigt.

Einen Ansatz zur Berechnung der Zerstäubungsausbeuten von Sekundärteilchen als Funktion der Primärionenspezies und -energie liefert hingegen das von Sigmund für den Sputterprozess in amorphen und polykristallinen Festkörpern entwickelte Modell der linearen Stoßkaskade [18]. Hiernach ist die Ausbeute zerstäubter Teilchen Y_z für Anregungsenergien von einigen 10 keV proportional der Nuclear-Stopping-Power SP_n und umgekehrt proportional der Bindungsenergie E_B der zerstäubten Oberflächenkomponenten (vgl. auch Kapitel 2.1.1):

$$Y_z \propto SP_n / E_B \quad (31)$$

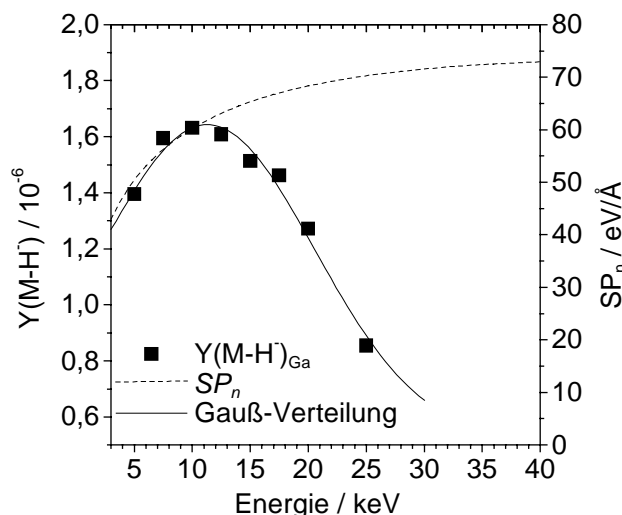


Abbildung 38: Verlauf der Sekundärionenausbeute $Y(M-H)$ des Irganox 1010-Quasimoleküllions und der Nuclear-Stopping-Power SP_n als Funktion der Ga^+ -Primärionenenergie. Zusätzlich wurde an die Daten eine Gauss-Kurve angepasst.

Ausgehend von Sigmunds Theorie wurden in verschiedenen Arbeiten Formeln zur Bestimmung der Stopping-Power SP_n hergeleitet [z.B. 22], so dass eine Gegenüberstellung experimenteller Daten mit berechneten Zerstäubungsausbeuten möglich ist. Derartige Vergleiche zeigen für den Beschuss von Metalloberflächen mit atomaren Primärionen eine gute Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Daten [20]. Obwohl das Sigmundsche Modell nicht für molekulare Substrate entwickelt wurde, erscheint es daher zulässig, die als Funktion der Primärionenparameter bestimmten Sekundärionenausbeuten des Irganox 1010 auf LDPE mit den theoretischen Vorhersagen abzugleichen.

Zur Berechnung von Nuclear-Stopping-Power-Werten wurde ein frei verfügbares Softwareprogramm namens SRIM-98⁶⁴ verwendet. Der Algorithmus dieser Software basiert auf den theoretischen Arbeiten von Biersack und Ziegler [112,113]. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Algorithmen findet sich in [114].

SRIM-Kalkulationen für den Beschuss von Polyethylen mit einer Energie von 10 keV liefern SP_n -Werte, die für schwerere Cs^+ - und SF_5^+ -Projektile etwa 20 % bzw. 100 % oberhalb der Werte für die Ga^+ -Anregung liegen (vgl. Tabelle 17). Unter der Annahme einer konstanten Ionisierungswahrscheinlichkeit und Oberflächenbindungsenergie E_B gibt der Anstieg der SP_n -Werte den aus dem Wechsel des Primärionentyps resultierenden Ausbeuteanstieg somit qualitativ richtig wieder. Allerdings weichen die für den Wechsel der Primärionenspezies errechneten Zuwächse der Nuclear-Stopping-Power recht deutlich von den experimentell ermittelten relativen Ausbeutegewinnen ab. Dementsprechend können auch die für Cs^+ - und SF_5^+ -Anregung im Energiebereich bis zu 10 keV berechneten SP_n -Werte und die (M-H)-Ausbeutekurven trotz qualitativ ähnlicher Verläufe nicht zur Deckung gebracht werden. Auch für eine Anregung mit Ga^+ -Ionen ist, wie Abbildung 38 zeigt, eine deutliche Abweichung der Nuclear-Stopping-Power und der Ausbeutekurve des Irganox-Quasimoleküls festzustellen. Die Differenzen der theoretischen Vorhersagen und experimentellen Daten belegen, dass die Sputtertheorie nach Sigmund allein die beobachteten Abhängigkeiten nicht ausreichend beschreibt.

Primärion	SP_n in Polyethylen	Projected Range R_p ⁶⁵	Ionenradius R_I [115]	Flächenverhältnisse ⁶⁶ der Ionen
Ga^+	60,3 eV/Å	19,1 nm	1,13 Å	1
Cs^+	72,7 eV/Å	19,2 nm	1,65 Å	2,1
SF_5^+	~122,1 eV/Å ⁶⁷	≤ 8,5 nm	~1,75 Å ⁶⁸	2,4

Tabelle 17: Nuclear-Stopping-Power SP_n verschiedener Primärionen in Polyethylen ($\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$) für eine Anregungsenergie von 10 keV und Ionenradius R_I .

4.2.3.3 Modell des Sputterprozesses in molekularen Festkörpern

4.2.3.3.1 Molekularer Substrateffekt und weitere Annahmen

Da die bislang verfügbaren Erklärungsmodelle das im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Verhalten von Sekundärionenausbeute, Wirkungsquerschnitt und mittlerer Fragmentierung nicht hinreichend erklären, soll in diesem Kapitel eine umfassendere, qualitative Vorstellung des Sputterprozesses im molekularen Festkörper entwickelt werden. Das Ziel eines solchen Ansatzes muss es sein, die Einflüsse der Primärionenparameter auf die in Abbildung 29 dargestellte Effizienz der Sekundärionenbildung zu erklären. Ferner sollte das Modell auch Erklärungsansätze für den zum Effizienzverhalten gegenläufigen Verlauf der mittleren Fragmentierung liefern. Für die folgende Diskussion werden folgende Annahmen gemacht:

1. Die infolge der Variation der Primärionenparameter festgestellten Ausbeuteänderungen sind auf einen reinen Zerstäubungseffekt zurückzuführen.
2. Es existiert ein noch näher zu beschreibender „molekularer Substrateffekt“.

⁶⁴ SRIM ist eine Abkürzung für „The Stopping and Range of Ions in Matter“. Das Programm ist für nichtkommerzielle Anwendungen unter der Adresse <http://www.srim.org> unentgeltlich verfügbar.

⁶⁵ R_p ist die Projektion des Primärionenpfads im Festkörper auf die ursprüngliche Einfallsrichtung.

⁶⁶ Zur Berechnung der Flächen wurden kugelförmige Primärionen angenommen.

⁶⁷ Für SF_5^+ -Ionen wurde die Nuclear-Stopping-Power SP_n aus SP_n -Werten für den Beschuss mit 2,5 keV S und 1,5 keV F abgeschätzt.

⁶⁸ Der Wert entspricht der Summe der Kovalenzradien von S und F.

-
3. Die von Benninghoven im Precursor-Modell entwickelte Vorstellung des Energieübertrags auf molekulare Oberflächenspezies kann auf den hier untersuchten Fall übertragen werden (vgl. auch Abbildung 3 und [5]).

Während sich die unter 1. genannte Voraussetzung eines reinen Zerstäubungseffekts als Folgerung aus den bereits in Kapitel 4.2.3.2 beschriebenen experimentellen Daten ergibt, muss der unter 2. postulierte „molekulare Substrateffekt“ näher erklärt werden.

Die Idee des „molekularen Substrateffekts“ basiert darauf, dass der von Krantzman et al. geforderte „Substrateffekt“ existiert (vgl. Kapitel 4.2.3.2). Setzt man also voraus, dass molekulare Primärionen beim Beschuss von Substraten geringer Dichte mit hoher Wahrscheinlichkeit intakt in den Festkörper eindringen und erst unterhalb der Probenoberfläche dissoziieren, so ist mit der Ausbildung einer Art „Schockwelle“ zu rechnen. Diese Schockwelle entstünde durch einen zeitlichen und räumlichen Überlapp einzelner Stoßkaskaden und würde zu einer gleichzeitigen Bewegung vieler Substratome führen. Derartige Effekte können beim Beschuss mit monoatomaren Primärionen nicht auftreten. Neben der Primärionenbeschaffenheit und der Dichte des Substratmaterials könnten aber auch weitere Substrateigenschaften (Stärke inner- und intramolekularer Wechselwirkungen, Vernetzungsgrad, Kristallinität, ...) einen erheblichen Einfluss auf die Energiedissipation und auf den Zerstäubungsprozess haben. Aufgrund des molekularen Aufbaus eines Polymersubstrats könnte die Wechselwirkung eines Primärions mit einem Substratom nicht nur das einzelne Atom, sondern über den Molekülstrang gleichzeitig eine große Zahl weiterer Substratome in Bewegung setzen. Gelänge es, durch wenige Stöße eines Primärions ausreichend viel Energie in das molekulare Netzwerk nahe der Oberfläche einzuspeisen, ohne es zu zerstören, geriete somit lokal begrenzt eine große Anzahl von Substratomen in Bewegung. Das Ausmaß der durch diesen „molekularen Substrateffekt“ bewirkten kollektiven Bewegung vieler Substratome dürfte erheblich von der Beschaffenheit des verwendeten Substratmaterials abhängen. Die kollektive Schwingung der Substratome sollte zudem auch durch die Primärioneneigenschaften (Masse, Größe, Energie, Anzahl der Atome pro Primärion) beeinflusst werden. Beim Zerfall polyatomarer Primärionen unterhalb der Probenoberfläche wäre aufgrund der geringen Energie der einzelnen Konstituenten und der Koinzidenz der einzelnen Stoßkaskaden eine effektive Einkopplung der Primärionenenergie in das oberflächennahe Substratgeflecht zu erwarten. Auch durch atomare Primärionen sollten kollektive Schwingungen des molekularen Substrats ausgelöst werden. Allerdings ist zu vermuten, dass die punktuelle Wechselwirkung schneller, atomarer Primärionen mit Molekülen des Substrats verstärkt zur Fragmentierung oberflächennaher Molekülketten führt und somit die durch den „molekularen Substrateffekt“ bewirkte kollektive Bewegung der Substratome wesentlich schwächer sein sollte als bei einer polyatomaren Anregung⁶⁹.

Die durch den Beschuss mit polyatomaren Projektilen ausgelöste Schwingung des vernetzten, molekularen Substratvolumens könnte zu einer sehr homogenen Verteilung der in das Oberflächenvolumen eingebrachten Energiedichte führen. Hierdurch könnte sich die Wahrscheinlichkeit erhöhen, die zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie E_B benötigte Energie über mehrere zeitgleiche Impulse gleichmäßig und damit sanfter auf Moleküle zu übertragen und diese als stabile Quasimoleküle zu zerstäuben. Dieser aus der Wechselwirkung eines polyatomaren Primärions mit einem molekularen Substrat geringer Dichte gefolgerte homogene Energie- und Impulsübertrag soll im Folgenden auch mit dem Begriff „Homogenität“ der Anregung umschrieben werden. Die Homogenität einer molekularen Anregung dürfte im Gegensatz zum punktuellen, atomaren Beschuss zu einem deutlichen Anstieg der Zerstäubungsausbeute führen, ohne dass eine entsprechend größere Fläche konsumiert wird⁷⁰.

⁶⁹ Als Indiz für diese Folgerung können die Untersuchungsergebnisse von Gillen an PMMA gewertet werden (vgl. Kapitel 4.2.3.2), die für Ar^+ , nicht aber für SF_5^+ -Beschuss eine Zerstörung der Polymerstruktur belegen.

⁷⁰ Wie aus der Homogenität der molekularen Anregung gefolgert, führt der polyatomare Beschuss nur zu einem geringfügig höheren Flächenkonsum (vgl. Kapitel 4.1.3.2), wobei der für verschiedene Primärionenspezies festgestellte Zuwachs der zerstörten Fläche σ , eine erkennbare Proportionalität zur Größe der Primärionen zeigt (vgl. Tabelle 17).

Die auf den molekularen Substrateffekt zurückzuführende kollektive Bewegung vieler Atome innerhalb eines begrenzten Volumens hätte zudem Ähnlichkeit mit der von Sigmund beschriebenen Spike-Anregung. Im Spike-Volumen ist die Dichte bewegter Substratteilchen so hoch, dass die Annahme einer linearen Stoßkaskade und damit die Theorie des Sputterprozesses in amorphen Festkörpern ihre Gültigkeit verliert. Sigmund beschreibt das angeregte Substratvolumen im Spike-Fall daher als ideales Gas der Temperatur T und leitet für die Sputterausbeute Y_z der Sekundärionen einen exponentiellen Zusammenhang ab [20] (vgl. auch Gleichung (3) in Kapitel 2.1.1). Obwohl die Spike-Anregung in metallischen Festkörpern erst für Primärionenenergien im MeV-Bereich zu erwarten ist, könnte die kollektive Bewegung von Atomen eines molekularen Substrats bereits für SIMS-typische Anregungsenergien von einigen keV zu einem vergleichbaren Verhalten der Zerstäubungsausbeuten führen.

Im Folgenden soll der bei polyatomarer Anregung durch den „molekularen Substrateffekt“ verstärkte homogene Energieübertrag mit dem durch atomare Primärionen ausgelösten inhomogenen Energietransfer auf organische Oberflächenspezies näher beschrieben werden. Dazu wurde in Abbildung 39 die durch die Stoßkaskade im Mittel auf molekulare Oberflächenspezies übertragene Energie E_D als Funktion des Abstandes r zum Primärioneneinschlagpunkt skizziert⁷¹. Wie man erkennt, unterscheiden sich die Energieverteilungen $E_D(r)$ für den Ga^+ -, Cs^+ - und SF_5^+ -Beschuss trotz der als konstant angenommen Primärionenenergien. Diese Unterschiede sind auf das Zusammenwirken der jeweiligen Primärionenspezies und des molekularen Substrateffekts zurückzuführen.

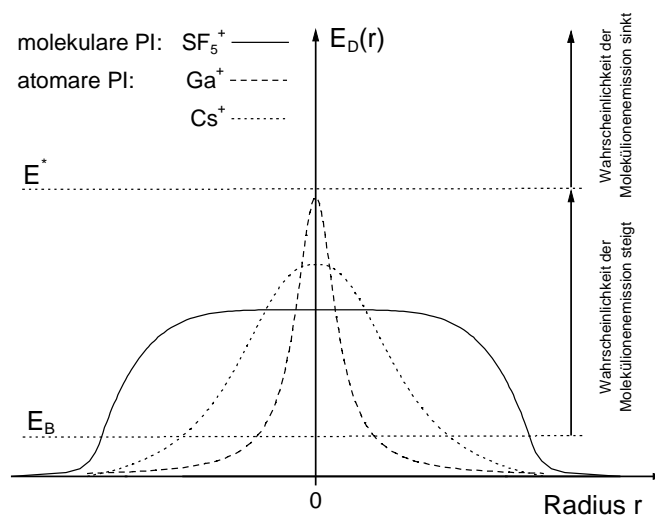


Abbildung 39: Schematischer Vergleich des mittleren Energieübertrags E_D auf Oberflächenspezies durch den Zerstäubungsprozess in Abhängigkeit vom Abstand r zum Auftreffpunkt des Primärions. Die skizzierten Energieverteilungen gelten für Proben geringer Dichte und berücksichtigen die Eigenarten der atomaren und molekularen Anregung (nähere Informationen finden sich im Text).

Die durch den polyatomaren SF_5^+ -Beschuss eines vernetzten molekularen Substrats erreichte homogene Energieverteilung führt zu einem auf der gesamten desorptionsaktiven Fläche gleichmäßigen Energietransfer auf organische Oberflächenspezies. Dementsprechend findet man in Abbildung 39 für die SF_5^+ -Anregung eine breite, gleichmäßig hohe Energieverteilung $E_D(r)$ vor. Im Gegensatz hierzu sollte die Wechselwirkung atomarer Ga^+ -Primärionen in einer wesentlich inhomogeneren, punktuellen Energiedeposition an der Probenoberfläche resultieren, da der molekulare Substrateffekt in diesem Fall schwach ausgeprägt ist. Die Anregung mit Cs^+ -Projektilen verursacht eine der Ga^+ -Anregung verwandte Verteilungsform, die jedoch aufgrund

⁷¹ Diese Art der Darstellung wurde erstmals in dem von Benninghoven entwickelten Precursor-Modell verwendet (vgl. Abbildung 3 und [5]), um die Bildung von Fragment- und Molekülionen zu erklären. In der hier vorliegenden Darstellung wurden allerdings einige Modifikationen eingeführt, die im Text erläutert werden.

der höheren Masse und Größe der Cs^+ -Ionen breiter ist und trotz eines höheren Energietransfers⁷² zur Oberfläche einen niedrigeren Maximalwert aufweist.

In die Darstellung ist zudem das Niveau der Bindungsenergie E_B einer molekularen Oberflächenspezies eingezeichnet. Zur Desorption eines Moleküls kann es nur dann kommen, wenn die transferierte Energie E_D die Oberflächenbindungsenergie E_B übersteigt. Die zu den Schnittpunkten des E_B -Niveaus und der Energieverteilung eines Primärions zugehörigen Abstände r können als der Radius einer kreisförmigen Wirkungsquerschnittsfläche σ interpretiert werden [116]. Wie man der Darstellung entnehmen kann, führt der Beschuss mit molekularen Primärionen zum größten, und die Anregung mit Ga^+ -Ionen zum niedrigsten Flächenkonsum. Eine Erhöhung der Primärionenenergien würde nach obigem Modell über eine entsprechende Verschiebung der E_D -Kurven zu einem Anstieg der Wirkungsquerschnitte führen. Zusätzlich ist in Abbildung 39 das Energieniveau E^* markiert. Dieser Wert definiert die Energie, bei der die Zerstäubung intakter Molekülonen ihre maximale Wahrscheinlichkeit W_M^* erreicht. Die Einführung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Emission von Quasimolekülonen (W_M) und Fragmentationen (W_F) erlaubt es, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Abhängigkeit der Effizienz und der Fragmentierung des Irganox 1010 auf LDPE als Funktion der Primärionenspezies und der Anregungsenergie qualitativ einzuordnen. Dazu ist allerdings zunächst eine intensivere Betrachtung möglicher Einflussfaktoren auf die Zerstäubungswahrscheinlichkeiten von Quasimolekül- (W_M) und Fragmentationen (W_F) notwendig.

4.2.3.3.2 Bildungswahrscheinlichkeiten von Fragment- und Quasimolekülonen

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Sekundärion X_i^q von einem vernetzten organischen Substrat zerstäubt wird, ähnelt nach dem obigen Ansatz des „molekularen Substrateffekts“ dem von Sigmund beschriebenen Fall der Spike-Anregung. Daher soll in der nun folgenden Betrachtung der Zerstäubungswahrscheinlichkeit W eine exponentielle Abhängigkeit dieser Größe von der durch die Stoßkaskade übertragenen Energie E_D angenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit W , ein Sekundärion zu zerstäuben, kann grundsätzlich durch zwei Wechselwirkungsprozesse beeinflusst werden.

Einerseits ist es möglich, ein Sekundärion X_i^q durch die *direkte* Wechselwirkung mit einem auftreffenden Primärion aus der molekularen Oberflächenkomponente M zu emittieren. Die direkte Wechselwirkung sollte zu einer harten Fragmentierung organischer Moleküle und damit bevorzugt zur Bildung kleiner Fragmentationen führen. Entsprechend sollte der Beitrag der zugehörigen Wahrscheinlichkeit W_d zur Gesamtwahrscheinlichkeit W , mit der große charakteristischer Sekundärionen zerstäubt werden, klein sein und mit abnehmender Größe der betrachteten Sekundärionenspezies steigen. Die Höhe der W_d -Werte sollte zudem von der Energie der auftreffenden Primärionen nahezu unabhängig sein, während eine deutliche Abhängigkeit von der jeweiligen Primärionenspezies zu vermuten ist. Die Wahrscheinlichkeit, durch eine direkte Wechselwirkung Sekundärionen zu generieren, sollte mit zunehmender Projektilgröße und mit der Anzahl der Atome pro Primärion ansteigen.

Ferner ist es möglich, Sekundärionen X_i^q durch einen *indirekten* Energieübertrag über die Stoßkaskade aus dem Ausgangsmolekül M zu generieren. Die Wahrscheinlichkeit W_i zur Emission eines molekularen Sekundärions steigt, sobald die durch die Stoßkaskade übertragene Energie E_D die Bindungsenergie E_B und eventuelle Fragmentierungsenergien E_F übersteigt. Falls die transferierte Energie E_D die optimale Energie E^* überschreitet, fällt die Wahrscheinlichkeit W_i zur Bildung eines molekularen Sekundärions X_i^q jedoch wieder und der Emissionsprozess verschiebt sich zu Gunsten der Bildung kleinerer Fragmentationen. Zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit W_i für molekulare Sekundärionen wurde daher eine Normalverteilung angenommen.

⁷² Der Gesamtenergieübertrag auf Oberflächenspezies ist dem Integral der Energieverteilung $E_D(r)$ proportional.

$$W_{i,molekulare SI}(X_i^q) = \frac{I}{\kappa\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(\frac{-(E_D - \bar{E}^*)^2}{2\kappa^2}\right) \quad (32)$$

- mit:
- E_D : Energieübertrag im betrachteten Oberflächenbereich
 - \bar{E}^* : Energie, bei der die Zerstäubung molekularer Sekundärionen X_i^q eine maximale Wahrscheinlichkeit erreicht
 - κ : Standardabweichung der Verteilung

Der Verlauf von W_i weicht für atomare Fragmentionen allerdings von der Gauß-Verteilung ab, da auch ein Anstieg der transferierten Energie E_D oder der proportionalen Plasmatemperatur T_p nicht zu einer weiteren Fragmentierung führen kann. Die Zerstäubungswahrscheinlichkeit W_i sollte für atomare Sekundärionen daher in Analogie zu Sigmunds Spike-Modell folgende Proportionalität aufweisen:

$$W_{i,atomare SI}(X_i^q, T_p) \propto \exp\left(\frac{-(E_B + E_F)}{kT_p}\right) \quad (33)$$

- mit:
- E_B : Bindungsenergie des atomaren Fragmentions X_i^q
 - E_F : Fragmentierungsenergie zu Bildung des atomaren Fragmentions X_i^q
 - k : Boltzmann-Konstante
 - T_p : Oberflächenplasmatemperatur

Die Zerstäubungswahrscheinlichkeit W eines Sekundärions X_i^q aus einem Molekül M ergibt sich aus der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten W_d und W_i .

$$W_{M \rightarrow X_i^q} = W_d(M \rightarrow X_i^q) + W_i(M \rightarrow X_i^q) \quad (34)$$

- mit: W_d : Wahrscheinlichkeit, das Sekundärion X_i^q aus dem Molekül M durch eine direkte Wechselwirkung mit dem auftreffenden Primärion zu emittieren.
 W_i : Wahrscheinlichkeit, das Sekundärion X_i^q aus dem Molekül M durch einen Energieübertrag aus der Stoßkaskade zu zerstäuben.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass insbesondere die Bildung kleinerer Fragmentionen nicht nur aus einer, sondern aus mehreren Ausgangskomponenten M_1, \dots, M_n möglich ist. Für jede dieser Komponenten muss die Zerstäubungswahrscheinlichkeit $W_{M_n \rightarrow X_i^q}$ individuell berechnet werden. Die Gesamtwahrscheinlichkeit W zur Bildung eines Sekundärions X_i^q ist dann:

$$W(X_i^q) = \sum_n W_{M_n \rightarrow X_i^q} \quad (35)$$

Aus den Gesamtwahrscheinlichkeiten $W(X_f^q)$ zur Zerstäubung von Fragmentionen X_f^q kann dann eine totale Wahrscheinlichkeit W_F der Zerstäubung aller Fragmentionen bestimmt werden. Es gilt:

$$W_F = \sum_f W(X_f^q) \quad (36)$$

Eine genaue Berechnung von W_F ist aufgrund der vielen unbekanntenen Einflussgrößen nicht möglich. Für niedrige, positive Energien E_D sollte sich die Wahrscheinlichkeit W_F jedoch auf einem von den energieunabhängigen W_d -Werten beeinflussten Grundniveau $W_{d,F}$ befinden. Mit steigendem Energieübertrag E_D sollte die Fragmentierungswahrscheinlichkeit W_F allerdings zunehmend von den exponentiellen Verläufen der Zerstäubungswahrscheinlichkeiten W_i bestimmt werden.

Neben der Fragmentierungswahrscheinlichkeit W_F kann aus dem hier beschriebenen Modell auch der qualitative Gang der Wahrscheinlichkeit für die Zerstäubung von Quasimolekülonen W_M bestimmt werden. Da die Zerstäubung großer organischer Moleküle durch eine direkte Wechselwirkung mit dem Primärion unwahrscheinlich ist ($W_d \approx 0$), entspricht der W_M -Verlauf als

Funktion der Energie E_D im Wesentlichen der in Gleichung (32) dargestellten Abhängigkeit. Die Wahrscheinlichkeiten W_M und W_F wurden zur Veranschaulichung in Abbildung 40 als Funktion der Energie E_D für einen Primärionentyp schematisch skizziert. Ein Wechsel der Primärionenspezies sollte nach obiger Theorie über eine Änderung der Wahrscheinlichkeiten W_d zur Bildung von Fragmentationen durch die direkte Wechselwirkung mit dem Primärion zu einem veränderten $W_{d,F}$ -Wert führen. Die in Abbildung 40 dargestellten Wahrscheinlichkeiten sind zudem nicht maßstabsgetreu dargestellt, da die Wahrscheinlichkeit W_F den W_M -Wert deutlich übersteigen sollte.

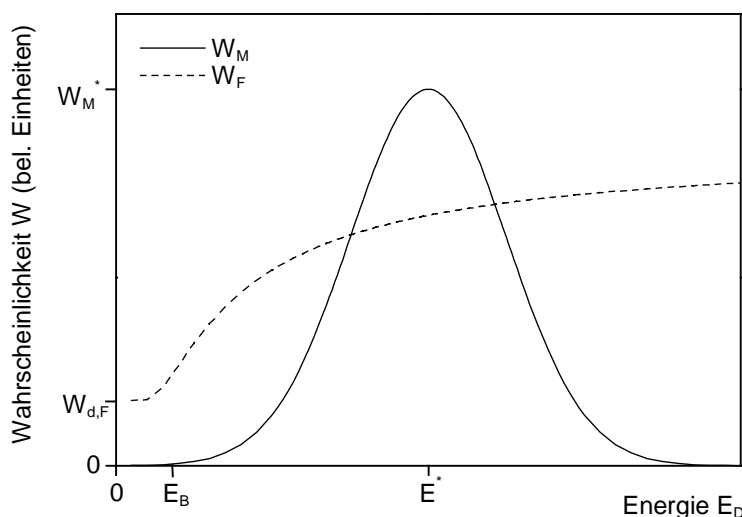


Abbildung 40: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zerstäubung von Quasimolekülonen (W_M) und Fragmentationen (W_F) als Funktion der durch den Primärionenbeschuss auf Oberflächenpezies übertragenen Energie E_D (weitere Details siehe Text).

4.2.3.3 Folgerungen

Der in den Abbildungen 39 dargestellte Energietransfer E_D auf Oberflächenkomponenten durch die Anregung organischer Proben mit verschiedenen Primärionen soll in Verbindung mit den in Abbildung 40 skizzierten Ansätzen zur Zerstäubungswahrscheinlichkeit als Funktion des Energietransfers E_D zur Erklärung der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Abhängigkeiten dienen. Zur Vereinfachung der weiteren Diskussion wurden in Abbildung 41 die beiden Ansätze des Modells daher nochmals gemeinsam dargestellt.

Einfluss der Primärionenspezies

Die Anzahl der von einem infinitesimal kleinen Bereich der Probenoberfläche im Abstand r von dem Primärioneneinschlagpunkt emittierten Quasimolekülonen ist der Wahrscheinlichkeit $W_M(E_D(r))$ proportional. Die in diesem Oberflächenbereich übertragene Energie E_D ist dabei eine Funktion des Abstandes r und wird bei gegebenen Substratmaterial durch die Primärionenparameter beeinflusst. Die Gesamtzahl zerstäubter Molekülonen ist bei einer gegebenen Oberflächenbedeckung $\theta(M)$ mit dem Molekül M folgendem Integralausdruck proportional:

$$I((M - H)^-) = \theta(M) \int_0^{2\pi\infty} \int_0^\infty W_M(E_D(r)) dr d\varphi \quad (37)$$

Der molekulare Beschuss liefert aufgrund der sehr gleichmäßigen Energiedeposition die höchste Ausbeute an Quasimolekülonen, obwohl das Maximum der E_D -Kurve bei polyatomarer Anregung unterhalb der maximalen Werte bei atomarer Anregung liegt. Aus dem Beschuss mit Ga^+ -Ionen ergibt sich hingegen aufgrund des sehr inhomogenen Energietransfers eine weit ungleichmäßigere Emission intakter Molekülonen von der angeregten Oberfläche. In dem in Abbildung 41 skizzierten Fall werden in der Nähe des Ga^+ -Einschlagpunktes Molekülonen, die

nicht durch die direkte Wechselwirkung mit dem Primärion fragmentiert sind, mit hoher Wahrscheinlichkeit intakt emittiert. Mit zunehmendem Abstand r nimmt E_D jedoch rasch ab, so dass die Gesamtzahl emittierter Molekülonen deutlich kleiner ist als beim polyatomaren SF_5^+ -Beschuss. Zwischen diesen beiden Extremformen des Energieübertrags liegt die Energieverteilungskurve des Cs^+ -Beschusses und führt folglich zu einer mittleren (M-H)-Ausbeute.

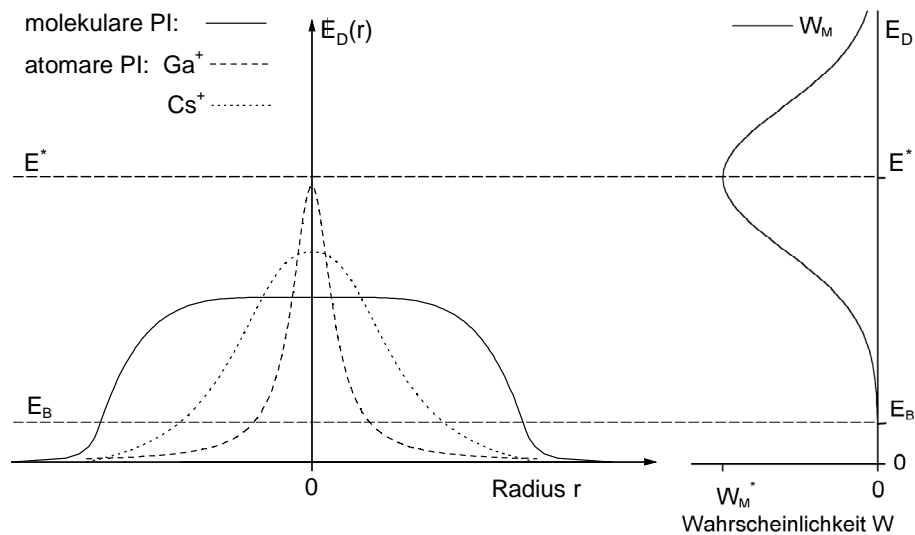


Abbildung 41: Schematische Darstellung des beschussinduzierten Energieübertrags E_D auf Spezies an der Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Abstand r zum Primärioneneinschlagpunkt (links) und Wahrscheinlichkeit W_M der Zerstäubung von Quasimolekülonen als Funktion der Energie E_D (rechts).

Einfluss der Primärionenenergie

Eine Modellvorhersage zur Effizienz der Zerstäubung und zur Fragmentierung organischer Molekülonen als Funktion der Primärionenenergie erfordert zunächst eine Klärung des Einflusses der Primärionenenergie auf die Energieverteilung E_D . Im Folgenden soll daher angenommen werden, dass eine Erhöhung der Beschussenergie in den hier untersuchten Energiebereichen zu einem linearen Anwachsen der insgesamt zur Oberfläche transferierten Energie und somit zu einem entsprechenden Ansteigen der Energieverteilungen $E_D(r)$ führt, ohne die in Abbildungen 39 skizzierten Kurvenformen zu verändern.

Eine mit wachsenden Primärionenenergien einhergehende Erhöhung der zur Oberfläche transferierten Gesamtenergie sollte aufgrund der Verteilungsform der Zerstäubungswahrscheinlichkeit W_M zunächst einen exponentiellen Anstieg der Quasimolekülonenausbeuten bewirken. Ein entsprechendes Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit für den Beschuss mit Ga^+ -, Cs^+ - und SF_5^+ -Ionen beobachtet (vgl. Abbildung 25). Erst wenn die zur Emission intakter Molekülonen optimale Energie E^* vom Maximum der Energieverteilung $E_D(r)$ überschritten wird, ist trotz wachsender Anregungsenergien mit sinkenden Ausbeutewerten zu rechnen. Ein solches Verhalten kann für den Einsatz von Cs^+ - und SF_5^+ -Projektilen nicht festgestellt werden. Somit sollten die durch Cs^+ - und SF_5^+ -Energien zwischen 4 und 10 keV auf Oberflächenspezies übertragenen Energien E_D unterhalb von E^* liegen. Im Gegensatz hierzu sind für die Anregung mit Ga^+ -Ionen sinkende (M-H)-Ausbeuten für Beschussenergien oberhalb 10 keV zu beobachten. Folglich übersteigen die zur Oberfläche übertragenen Energien E_D oberhalb dieser Primärionenenergie die zur Emission intakter Molekülonen optimale Energie E^* . Entsprechend dieser Theorie können die Ausbeuten der Irganox 1010-Quasimolekülonen durch eine Normalverteilung gut angenähert werden (vgl. Abbildung 38).

Wie in den Abbildungen 39 und 41 zudem deutlich wird, führt eine Erhöhung der zur Oberfläche transferierten Gesamtenergie über eine entsprechende Verschiebung der Energieverteilungen $E_D(r)$ auch zu einem Anstieg des Wirkungsquerschnitts. Dieser Zuwachs ist für jedes Primärion allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als die exponentielle Änderung der Zerstäubungswahrscheinlichkeit W_M , so dass der Verlauf der Effizienz E mit zunehmender Primärionenenergie im Wesentlichen von dem Verhalten der Molekülionenausbeute als Funktion der Anregungsenergie bestimmt wird.

Der Verlauf des Wirkungsquerschnitts $\sigma(M-H)$ folgt als Funktion der Ga^+ -Beschussenergie in abgeschwächter Form dem Gang der Molekülionenausbeute $Y(M-H)$. Dieses Verhalten ist nach den bis hierher eingeführten Modellvorstellungen nicht erklärbar, da ein wachsender Energietransfer E_D mit einem Anstieg des Wirkungsquerschnitts $\sigma(M-H)$ verbunden sein sollte. Über die Ursache des experimentell beobachteten Stagnierens bzw. Sinkens der Wirkungsquerschnitte für Ga^+ -Energien oberhalb von 10 keV kann nur spekuliert werden. Grundsätzlich wäre es denkbar, dass steigende Ga^+ -Energien über 10 keV zu einem rückläufigen Energieübertrag E_D und damit zu abfallenden Werten der Molekülionenausbeute und der zugehörigen Wirkungsquerschnitte führen könnten. Mit einem solchen Verhalten sollte ein Rückgang der Nuclear-Stopping-Power einhergehen, für den es allerdings keine Hinweise gibt. Nimmt man hingegen auch weiterhin einen Anstieg der E_D -Werte mit der Anregungsenergie an, so könnte der inhomogene Energieeintrag der Ga^+ -Anregung zu einer nicht mehr zu vernachlässigenden Schädigung der molekularen Substratstruktur führen. Durch derartige Fragmentierungsprozesse würde nicht nur ein Teil der ursprünglich deponierten Energie für den Zerstäubungsprozess verloren gehen. Die Degradation der Substratmoleküle könnte auch die Ausdehnung des kollektiv bewegten Substratbereichs empfindlich einschränken und somit zu einem Rückgang der Sekundärionenausbeute und Wirkungsquerschnitte führen. Eine abschließende Klärung der Kurvenverläufe von Ausbeute und Wirkungsquerschnitt für Ga^+ -Beschussenergien oberhalb von 10 keV ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich.

Überschreitet die Energie E_D das Optimum E^* zur Emission von Quasimolekülionen, so verschiebt sich die Zerstäubung zu Gunsten von Fragmentationen. Die Verläufe der in Abbildung 40 skizzierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Emission von Molekül- und Fragmentationen als Funktion der Energie E_D sollten daher auch das in Abhängigkeit von den Primärionenparametern beobachtete Fragmentierungsverhalten der Irganox 1010-Moleküle beschreiben können. In Abbildung 42 wurde daher der Quotient der Wahrscheinlichkeitsverteilungen W_F und W_M als Funktion der Energie E_D dargestellt. Der Gang dieses Quotienten sollte qualitativ dem Verlauf der mittleren Fragmentierung F als Funktion der Primärionenenergien entsprechen.

Für steigende E_D -Werte unterhalb der Energie E^* beobachtet man ein Absinken des Quotienten W_F/W_M . Dieses Verhalten entspricht einer mit wachsender Beschussenergie abnehmenden mittleren Fragmentierung F , die für Anregung mit Cs^+ - und SF_5^+ -Ionen auch experimentell festgestellt wurde (vgl. Abbildung 35). Für diese beiden Primärionenspezies ist bei niedrigen Primärionenenergien der Anteil an Fragmentationen, die durch die direkte Wechselwirkung mit dem Primärion hart fragmentiert wurden, im Verhältnis zur Gesamtfragmentierung relativ hoch. Ein wachsender Energieübertrag E_D über die Stoßkaskade steigert die Anzahl an weichen Fragmentationen, so dass die aus dem Verhältnis einer niedrig- zu hochenergetischen Cs^+ - oder SF_5^+ -Anregung berechneten relativen Ausbeuten als Funktion der Masse zwangsläufig die in Abbildung 33 experimentell nachgewiesenen negativen Kaskadensteigungen aufweisen müssen (vgl. auch Tabelle 15).

Im Gegensatz hierzu führt die direkte Wechselwirkung der Ga^+ -Primärionen mit molekularen Bestandteilen an der Probenoberfläche aufgrund der geringen Projektilgröße zur Emission eines verhältnismäßig kleinen Anteils hart fragmentierter Sekundärionen. Der weit größere Teil der emittierten Fragmentationen wird durch indirekte Zerfallsprozesse über die Stoßkaskade erzeugt. Die auf diese Art gebildeten Fragmentationen werden aufgrund der inhomogenen Energiedeposition durch den Ga^+ -Beschuss bei steigenden Anregungsenergien mit zunehmend geringerem Wasserstoffanteil emittiert. Aus diesem Ansatz ergibt sich eine mit zunehmender

Anregungsenergie absinkende Kaskadensteigung, die auch experimentell beobachtet wurde (vgl. Abbildung 32 und Tabelle 15). Da die inhomogene Anregung mit Ga^+ -Ionen zu einer Energiedeposition führt, deren Maximum bereits bei Ga^+ -Energien von etwa 10 keV den Wert E^* übersteigt, ergibt sich aus den Verhältnissen der Wahrscheinlichkeitsverteilungen W_F/W_M ein entsprechender Anstieg der mittleren Fragmentierung F (vgl. Abbildung 42).

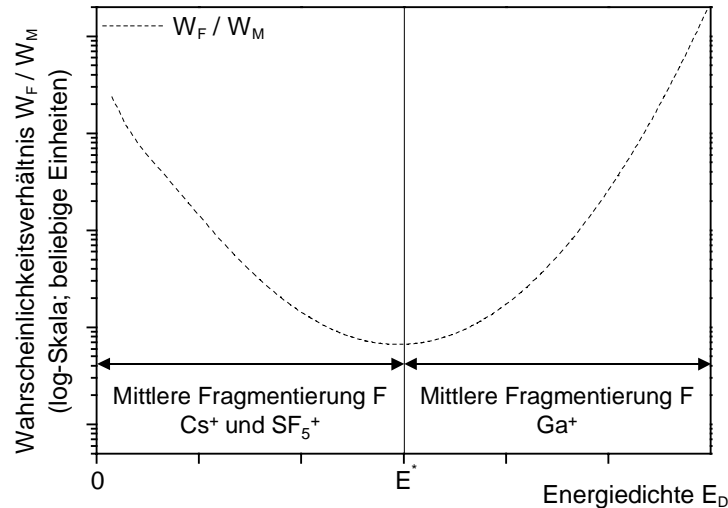


Abbildung 42: Wahrscheinlichkeitsverhältnis W_F/W_M als Maß für die in Abhängigkeit von der Energie E_D zu erwartende mittlere Fragmentierung für den Beschuss mit verschiedenen Primärionen.

Das hier beschriebene Modell ermöglicht die Einordnung eines Großteils der im Rahmen dieser Arbeit gewonnen experimentellen Befunde. Die Einführung des molekularen Substrateffekts und die hiermit verknüpfte Homogenität des Impuls- und Energietransfers auf molekulare Oberflächenspezies erlaubt darüber hinaus auch eine qualitative Einstufung verschiedener publizierter Ergebnisse anderer Autoren. Die diskutierten Besonderheiten des Ga^+ -Beschusses (Verhalten des Abbauwirkungsquerschnitts als Funktion der Primärionenenergie) verdeutlichen, dass der hier formulierte Ansatz noch nicht ausreicht, um alle beobachteten Daten in eine Modellvorstellung zu fassen. Ferner muss betont werden, dass ein experimenteller Nachweis des hier postulierten molekularen Substrateffekts bislang nicht vorliegt.

5. Analyse realer Polymerproben

Die in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungsergebnisse verdeutlichen den Einfluss von Geräte- und Primärionenparametern auf die Emission molekularer Sekundärionen von dicken organischen Substraten. Hieraus ergeben sich jedoch nicht nur grundlegende Einblicke in die Eigenarten des Sputterprozesses im molekularen Festkörper. Die Resultate der systematischen Parametervariationen ermöglichen auch, optimierte Analysebedingungen für den empfindlichen Nachweis organischer Substanzen an der Oberfläche realer Polymersysteme festzulegen. Die so erreichbaren Empfindlichkeitssteigerungen sollten die Einsatzmöglichkeiten der TOF-SIMS als analytisches Werkzeug zur Charakterisierung von Polymeroberflächen erweitern.

In den folgenden Kapiteln sollen daher die aus dem Einsatz der TOF-SIMS resultierenden Applikationsmöglichkeiten und -grenzen auf dem Gebiet der Polymeranalytik beschrieben werden. Ausgehend von den wesentlichen analytischen Fragestellungen: „Was, Wie viel, Wo“ gliedert sich die Beschreibung in die Teile Identifizierung, Quantifizierung, Lokalisierung. Zuvor soll jedoch der unbestreitbare Nutzen statischer TOF-SIMS-Analysen bei der Klärung von Produktionsproblemen im Polymerbereich anhand eines praktischen Beispiels dargelegt werden:

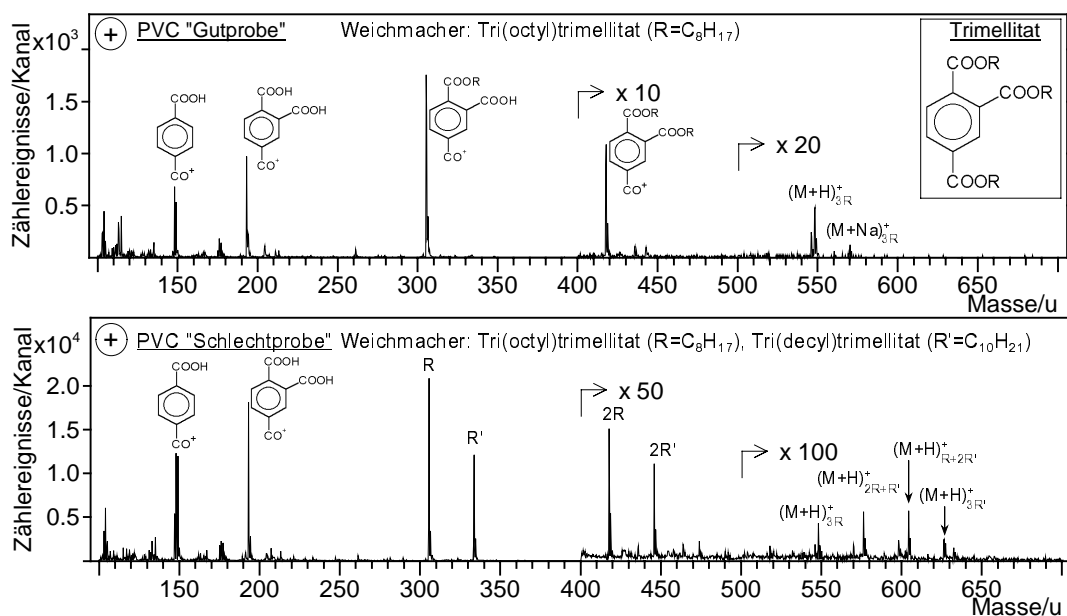


Abbildung 43: Spektren positiver Sekundärionen eines Gut-Schlecht-Vergleichs von PVC-Kunststoffteilen (Details siehe Text).

Die Abbildungen 43 und 44 zeigen TOF-SIMS-Spektren, die an den Oberflächen zweier PVC⁷³-Proben aufgenommen wurden. Die vergleichenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Ursache eines signifikant unterschiedlichen Haftungsverhaltens der PVC-Oberflächen aufzufindig zu machen. In Abhängigkeit von der Güte der Haftung werden die beiden Proben im Folgenden als „Gut-“, und „Schlechtprobe“ bezeichnet. Bei der Auswertung der Spektren ist festzustellen, dass nahezu alle Sekundärionensignale im oberen Massenbereich der Spektren auf die Anwesenheit von Weichmachern auf Trimellitat-Basis zurückzuführen sind. Ein genauerer Vergleich der Spektren von Gut- und Schlechtprobe verdeutlicht jedoch, dass es Unterschiede in der Art der eingesetzten Trimellitate gibt. Während in der Gutprobe ausschließlich Tri(octyl)trimellitate ($R=C_8H_{17}$) nachgewiesen werden, kann an der Oberfläche der Schlechtprobe eine Mischung aus Tri(octyl)trimellitat- ($R=C_8H_{17}$) und Tri(decyl)trimellitat-Molekülen ($R=C_{10}H_{21}$) identifiziert werden. Die haftungsmindernde Weichmachermischung unterscheidet sich somit lediglich durch die Länge der Alkylketten vom unkritischen Tri(octyl)trimellitat der Gutprobe. Ein derartiger Befund wäre mit alternativen

⁷³ PVC: Polyvinylchlorid

oberflächensensitiven Analysemethoden, die molekulare Strukturen anhand der Schwingungseigenschaften reaktiver Gruppen (IR, Raman) oder chemischer Bindungszustände (XPS) nachweisen, nicht möglich gewesen.

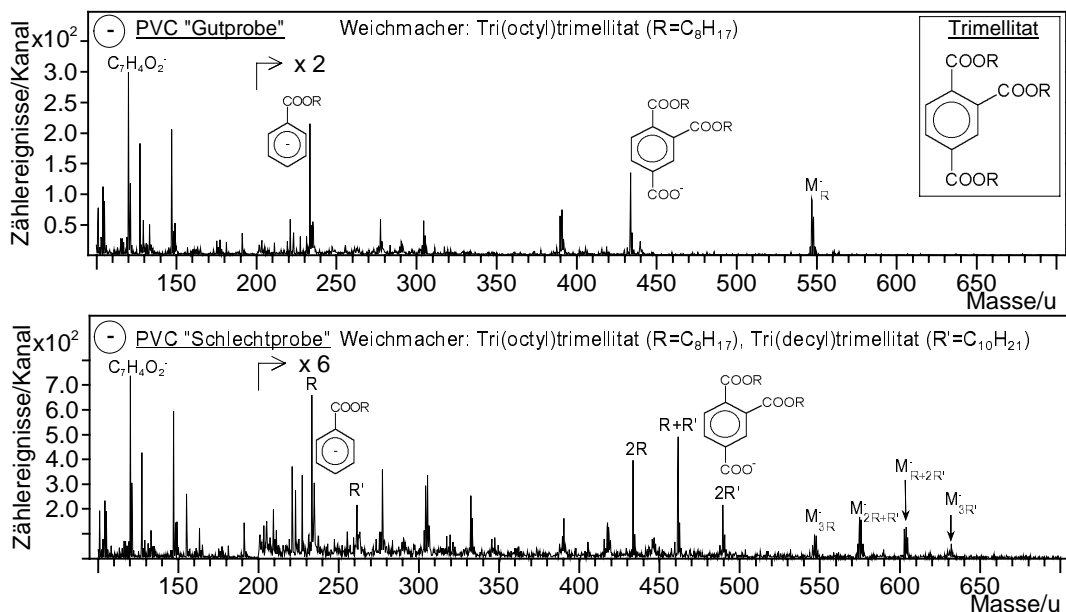


Abbildung 44: Spektren negativer Sekundärionen eines Gut-Schlecht-Vergleichs von PVC-Kunststoffteilen (Details siehe Text).

5.1 Identifizierung

Eine eindeutige Identifizierung molekularer Oberflächenspezies ist häufig bereits anhand weniger charakteristischer Fragment- oder Quasimolekülionensignale möglich (vgl. Kapitel 4 und [117,118,119]). Berücksichtigt man jedoch, dass schon die Zahl technisch relevanter Polymeradditive die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten über 100 Zusatzstoffe weit übersteigen dürfte, ist aus Anwendersicht eine rechnergestützte Identifizierung detektierter Oberflächenkomponenten anhand charakteristischer Sekundärionensignale sinnvoll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zwei verschiedene Ansätze zur softwareunterstützten, einfachen Erkennung von Additiven in Polymeren untersucht.

Bei dem ersten Softwarepaket handelt es sich um eine Datenbank, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Die im Folgenden als TASCON-Datenbank bezeichnete Software baut darauf auf, dass jede organische Substanz anhand ihres charakteristischen Sekundärionen-emissionsmusters erkannt werden kann. Für jede in der Datenbank eingespeicherte Substanz ist dieser spezifische „Fingerabdruck“ durch Auflistungen der Nominalmassen intensiver, charakteristischer positiv und negativ geladener Sekundärionen dokumentiert. Die Einträge von Substanznamen und Nominalmassen können zudem durch eine Vielzahl analytisch sinnvoller Informationen ergänzt werden. So können allen Nominalmasseneinträgen die Summenformeln der zugehörigen Sekundärionen zugeordnet werden, um eine eindeutige Identifizierung weiter zu erleichtern. Ferner können zu jeder Substanz Informationen wie Summen- und Strukturformeln sowie zusätzliche Hinweise⁷⁴ vermerkt werden. Alle abgespeicherten Informationen können nach vorgegebenen Kriterien gefiltert werden, so dass die TASCON-Datenbank als Nachschlagewerk verwendet werden kann. Um eine Identifizierung der chemischen Zusammensetzung einer unbekanntes Probenoberfläche anhand von TOF-SIMS-Spektren zu ermöglichen, wurde eine einfache Suchroutine implementiert. Diese erlaubt es, die auf einer fremden Polymeroberfläche detektierten Nominalmassen mit den charakteristischen Emissionsmustern der in der TASCON-

⁷⁴ Zusätzliche Substanzinformationen sind: Aliasnamen, Strukturformel, Verwendungszwecke, Lösungsmittel, Sicherheitshinweise, Referenzberichte, Herstellerfirmen, Kommentare zum Emissionsverhalten, ...

Datenbank eingetragenen Substanzen abzugleichen und so sukzessive die chemische Komposition des analysierten Materials zu ermitteln.

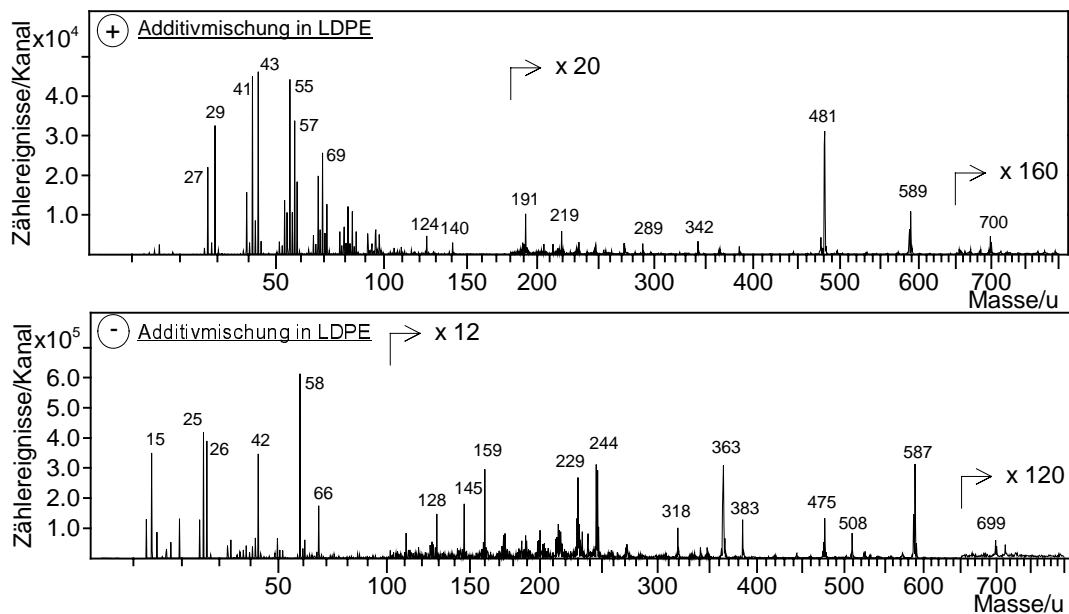


Abbildung 45: Spektren positiver (oben) und negativer (unten) Sekundärionen einer LDPE-Folie mit unbekannter Additivkomposition (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $1,87 \cdot 10^8$).

Um dieses Identifizierungsprinzip zu veranschaulichen, wurden statische TOF-SIMS-Spektren einer LDPE-Folie mit einer unbekannter Additivzusammensetzung akquiriert. Abbildung 45 zeigt diese Spektren positiver und negativer Sekundärionen, wobei die intensivsten Signale mit ihrer jeweiligen Nominalmasse beschriftet wurden. Zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung wurde anschließend eine Nominalmassensuche in der TASCON-Datenbank durchgeführt. Auf der linken Seite der Abbildung 46 ist die für diese Suche verwendete Eingabemaske erkennbar. In die Maske wurde die Nominalmasse 481 u eines positiven Sekundärions aus dem in Abbildung 45 dargestellten Spektrum eingegeben. Wie man anhand der Trefferauflistung erkennen kann, ist in der TASCON-Datenbank die Nominalmasse 481 u für zwei Substanzen als charakteristisches Signal eingetragen. Durch das Markieren des in der Trefferliste aufgeführten Tinuvin 770 wird anschließend das in der rechten Hälfte von Abbildung 46 dargestellte Substanzdatenblatt aktiviert. Mittels eines nachfolgenden manuellen Abgleichs aller in diesem Datenblatt aufgelisteten, charakteristischen Nominalmassen des Stabilisators Tinuvin 770 mit den detektierten Sekundärionenmassen in den Spektren der LDPE-Folie gelingt eine sichere Identifizierung des Additivs. Eine Wiederholung dieser Prozedur mit den auf diese Weise nicht erklärten Nominalmassen führt zudem zum Nachweis der Polymeradditive Irganox 565 und Cyanox 1790. Das Resultat dieser Suchprozedur ist in Abbildung 47 zu erkennen. Wie man sieht, können mit der TASCON-Datenbank nahezu alle intensiven Sekundärionensignale im Massenbereich oberhalb von 100 u einem der drei Polymeradditive zugeordnet werden. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass sich die Suchstrategie der TASCON-Datenbank zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche gut eignet.

The screenshot shows the TASCON software interface. On the left, a search mask window titled 'Suche' is open, displaying search criteria for 'Tinuvin 770' with a mass of 481. The main window shows the substance data sheet for 'Tinuvin 770' with the following details:

- Substanz: Tinuvin 770
- SummenFormel: C₂₈H₅₂N₂O₄
- Masse: 481
- StrukturFormel: (empty)
- Wiederhol-Einheit: (unchecked)
- Molekül: (checked)
- Herkunft: DSM
- Kommentar: LM-HALS (Lichtstabilisator) (Low-molecular weight hindered amine light stabilizer)

Below the substance data, there are two tables of secondary ions:

positiv				negativ	
Masse	Summenformel	Kommentar	Datei	Masse	Summenformel
42	C ₂ H ₄ N			26	CN
58	C ₃ H ₈ N			156	C ₉ H ₁₈ NO
98	C ₆ H ₁₂ N			183	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂
124	C ₈ H ₁₄ N			201	C ₁₀ H ₁₇ O ₄
140	C ₉ H ₁₈ N			340	C ₁₉ H ₃₄ NO ₄
212	C ₁₂ H ₂₂ NO ₂				
342	C ₁₉ H ₃₆ NO ₄				
481	C ₂₈ H ₅₂ N ₂ O ₄	Quasimolekulation			
604	C ₃₇ H ₇₀ N ₃ O ₃	geringe Intensität			
621	C ₃₇ H ₇₀ N ₃ O ₄	geringe Intensität			
776	C ₄₆ H ₈₆ N ₃ O ₆	geringe Intensität			

At the bottom, there are fields for 'Spektrum positiv' (A0984.dat), 'Spektrum negativ' (A0992.dat), and 'Spektrumkommentar' (in LDPE).

Abbildung 46: Maske für die Nominalmassensuche und Substanzdatenblatt der TASCON-Datenbank.

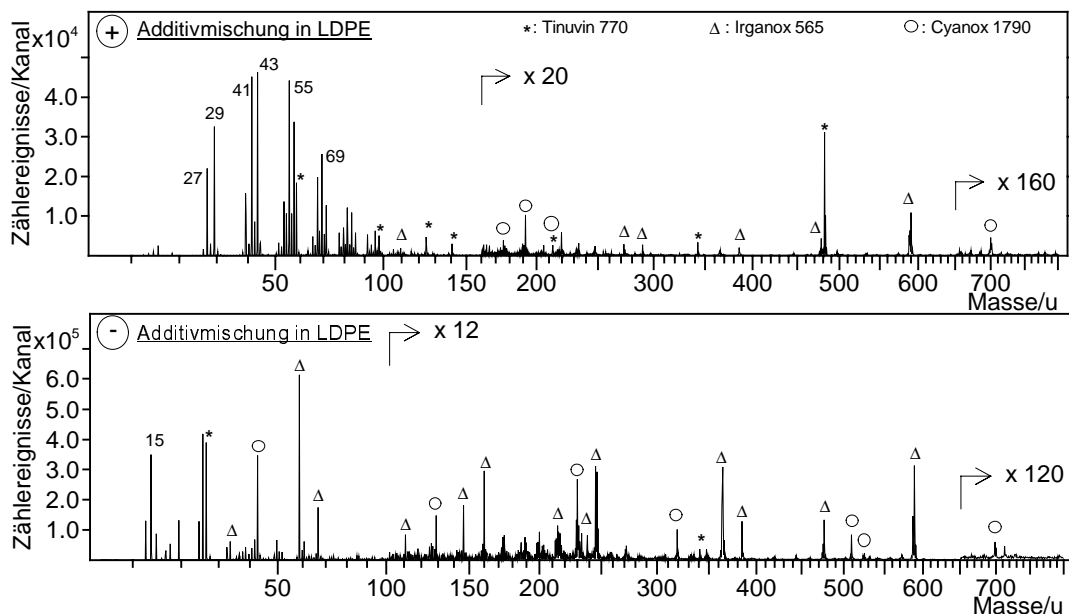


Abbildung 47: Spektren positiver (oben) und negativer (unten) Sekundärionen einer LDPE-Folie (vgl. Abbildung 45) nach erfolgreicher Identifizierung charakteristischer Sekundärionensignale der Polymeradditive Tinuvin 770, Irganox 565 und Cyanox 1790 mit Hilfe der TASCON-Datenbank. Uncharakteristische Sekundärionen sind mit der Nominalmasse gekennzeichnet (PI: SF₅⁺ 9 keV; PID: 1,87·10⁸).

Eine auf dem Identifizierungskonzept der TASCON-Datenbank beruhende Erkennung der chemischen Zusammensetzung scheitert allerdings, falls die analytische Fragestellung zur Identifizierung nicht nur einen Abgleich von Nominalmassen, sondern auch eine Berücksichtigung relativer Sekundärionenintensitäten⁷⁵ erforderlich macht. Als Beispiel hierfür sei die Unterscheidung von chemisch identischen Polymeren mit unterschiedlichen mittleren

⁷⁵ Die relative Intensität eines Sekundärions X_i^q ergibt sich durch die Normierung von $I(X_i^q)$ auf die Intensität eines meist uncharakteristischen Sekundärions.

Molekulargewichten erwähnt. Eine solche Variation des mittleren Molekulargewichts ist mit einer entsprechenden Veränderung der Oligomergewichtsverteilung verbunden. Gleichzeitig resultiert hieraus auch eine Änderung der Intensitätsverhältnisse von Sekundärionensignalen, die aus Wiederholeinheiten und aus Endgruppen gebildet werden [42]. In der Praxis nutzt man häufig diese Variationen der relativen Sekundärionenintensitäten als Indikatoren unterschiedlicher Molekulargewichte, da ein direkter Nachweis von Oligomergewichtsverteilungen auch bei geeigneter Präparation⁷⁶ auf wenige Polymere begrenzt und nur im Massenbereich kleiner 10000 u möglich ist.

Im Gegensatz zur TASCAN-Datenbank gestattet die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eingesetzte ION-TOF-Library neben der Identifizierung auch Rückschlüsse auf das mittlere Molekulargewicht eines Polymers, da der Suchalgorithmus dieser Software sowohl exakte Sekundärionenmassen als auch relative Sekundärionenintensitäten berücksichtigt. Diese Informationen werden in „Peaklisten“ genannten Tabellen der detektierten Sekundärionenmassen und der zugehörigen Intensitäten verwaltet. Der Algorithmus der ION-TOF-Bibliothek vergleicht eingespeicherte Referenzpeaklisten mit entsprechenden Daten, die aus einem auszuwertenden Sekundärionenspektrum gewonnen werden. Übereinstimmungen der Sekundärionenmassen und der auf einen Median aus fünf Referenzsignalen normierten Intensitäten werden nach vorbestimmten Kriterien mit Punkten bewertet. Als Ergebnis eines Suchdurchlaufs wird dann eine Auflistung der Referenzsubstanzen ausgegeben, deren Peaklisten die größten Übereinstimmungen mit der Liste des unbekanntes Spektrums aufweisen [120]. Die Signalmuster dieser Referenzsubstanzen können nachfolgend mit dem unbekanntes Spektrum abgeglichen werden. Eine erfolgreiche Suche mit der ION-TOF-Library erfordert eine möglichst genaue Kalibrierung der Massenskalen unbekannter Spektren. Ferner sollten Spektren unbekannter Oberflächen mit den selben Geräte- und Primärionenparametern wie die Referenzdaten akquiriert werden, um einen Einfluss der im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4) beobachteten, analysebedingten Veränderungen relativer Sekundärionenintensitäten auf das Resultat der Suche auszuschließen. Das Ergebnis der Librarysuche wird zudem auch von der Länge der Referenzpeaklisten und den zur Berechnung relativer Sekundärionenintensitäten verwendeten Normierungssignalen beeinflusst.

Als besonders erfolgreiche Strategie zur Bestimmung unbekannter Additivmischungen mit der ION-TOF-Library hat sich zudem eine vorgeschaltete Einschränkung der zur Suche verwendeten Referenzpeaklisten oder aber eine Reduzierung der zum Abgleich berücksichtigten Sekundärionensignale erwiesen. Diese Einschränkungen können folgendermaßen vorgenommen werden:

1. Die Selektion eines Sekundärionensignals im „Peak Evaluation“-Fenster der IONSPEC-Software erlaubt es, eine nachfolgende Datenbanksuche auf solche Referenzpeaklisten zu beschränken, die das selektierte Signal enthalten. Aus diesen vorgewählten Referenzpeaklisten wird dann für die weitere Bewertung eine Gesamtpeakliste erstellt. Die in dieser Peakliste enthaltenen Intensitäten werden anhand des auszuwertenden Spektrums aktualisiert. Die so gewonnene Peakliste des unbekanntes Spektrums wird nachfolgend zum Abgleich mit den Referenzpeaklisten genutzt.
2. Ferner ist es möglich, eine manuell erstellte Peakliste des zu evaluierenden Spektrums zu generieren und mit den Referenzpeaklisten der Library zu vergleichen. Die bei diesem Vergleich berücksichtigten Sekundärionenmassen und Intensitäten sind bei dieser Vorgehensweise auf die in der Peakliste vorhandenen Signale beschränkt.

Unter Verwendung dieser Einschränkungsmethodik kann mit Hilfe der ION-TOF-Library die Zusammensetzung der in Abbildung 45 dargestellten Additivmischung in LDPE in ähnlicher Weise wie mit der TASCAN-Datenbank identifiziert werden. Da die in der ION-TOF-Library

⁷⁶ In vielen Fällen ist für den Nachweis von Oligomerverteilungen eine Kationisierung der Moleküle notwendig, die meist durch die Herstellung einer (sub)monomolekularen Polymerschicht auf geätzte Ag-Substrate erreicht wird.

verwendeten Referenzpeaklisten im Gegensatz zu den Nominalmassenlisten der TASCAN-Datenbank meist länger sind und auch unspezifische Sekundärionensignale enthalten, ist die durch eine Librarysuche gelieferte Trefferliste häufig deutlich länger. Eine eindeutige Identifizierung einer unbekanntes Additivmischung kann somit einen umfangreichen Abgleich der Peakliste des unbekanntes Spektrums mit den Referenzdaten erforderlich machen.

Zur Veranschaulichung der Stärken des Suchprinzips der ION-TOF-Library im Vergleich zur TASCAN-Datenbank wurde die Software zur Bestimmung der chemischen Additivzusammensetzung zweier Polypropylenoberflächen eingesetzt. Wie man den zugehörigen Spektren negativer Sekundärionen (vgl. Abbildung 48) entnehmen kann, wurde auf beiden Proben Irganox 1010 nachgewiesen. Die Unterschiede in den detektierten Signalmustern sind darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Irganox-Moleküle in einer der beiden Proben durch sukzessive Abspaltungen tertiärer Butylgruppen degradiert wurde. Ein solcher chemischer Zerfall könnte bei einer Identifizierung anhand nur weniger charakteristischer Nominalmassen durchaus übersehen werden. Wie der Abbildung 49 zu entnehmen ist, erkennt die Suchroutine der ION-TOF-Library für den in der oberen Hälfte der Abbildung 48 dargestellten Fall partiell abgebauter Stabilisatormoleküle sowohl degradierte als auch intakte Irganox-Moleküle als mögliche Oberflächenkomponenten. Bei der Bewertung eines negativen Spektrums unbelasteter Irganox 1010-Moleküle in Polypropylen findet sich hingegen kein degradiertes Irganox in der Vorschlagsliste.

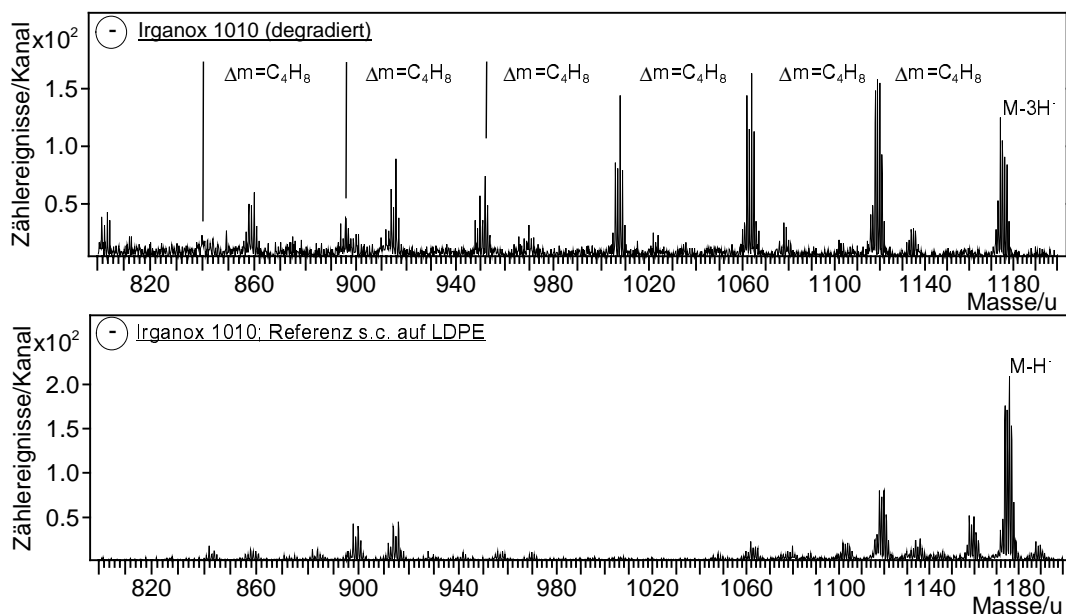


Abbildung 48: Degradation von Irganox 1010 in Polypropylen. Die obere Bildhälfte zeigt das Spektrum degradierteter Irganox 1010-Moleküle. Zum Vergleich ist in der unteren Bildhälfte das Spektrum des intakten Irganox 1010 dargestellt ($PI: SF_5^+ 9 \text{ keV}$; $PID: 1,87 \cdot 10^8$).

Wie die hier angeführten Beispiele verdeutlichen, kann der Einsatz rechnergestützter Datenbanken die Interpretation der in statischen TOF-SIMS-Spektren enthaltenen, oft umfangreichen molekularen Informationen erheblich vereinfachen. Der durch die Bibliotheksprogramme erreichbare Erkennungsgrad organischer Substanzen wird dabei im Wesentlichen von der genutzten Suchstrategie bestimmt.

Match result:	
211 of the 435 active spectra resemble your spectrum.	
Substance	rel. score
Irganox 1010 (degradiert)	6,828
Fomblin Z-Diac	4,645
Irganox 1010	4,091
Silwet Copolymer L7087	3,532
Silwet Copolymer L7230	3,43
Baysilon OL44	3,341
Fomblin Z-Diac	3,119
Silicon oil L75	3,045
Fomblin Y25	3,006
Poly(alpha-methyl styrene)	2,962
Silwet Copolymer L7220	2,812

Match result:	
211 of the 435 active spectra resemble your spectrum.	
Substance	rel. score
Irganox 1010	7,6
Poly(dimethyl siloxane) MW3982	4,641
Poly(dimethyl siloxane)	4,5
Silicon oil AK50	4,442
Silicon oil AL	4,368
Silicon oil AK20	4,333
Poly(dimethyl siloxane) MW5200	4,299
Poly(dimethyl siloxane) MW8500	4,104
Silicon oil AK35	4,104
Silwet Copolymer L7622	3,974
Silwet Copolymer L7087	3,853

Abbildung 49: Suchergebnisse der ION-TOF-Spektrenbibliothek für die in Abbildung 48 gezeigten Spektren von partiell degradiertem (links) und intaktem (rechts) Irganox 1010 in Polypropylen.

5.2 Quantifizierung

Neben der Identifizierung von Additiven in einem Polymer wurden für einige gut vorcharakterisierte Probensysteme auch Ansätze zur Quantifizierung der Zusatzstoffe mit Hilfe der TOF-SIMS geprüft. Die in einem Spektrum detektierten Sekundärionenintensitäten sind nicht inhärent quantitativ, da der grundlegende Prozess der Sekundärionenemission stark von der chemischen Umgebung (Matrix) beeinflusst wird (vgl. Kapitel 2.1). Semi-quantitative Informationen können jedoch gewonnen werden, wenn eine Konstanz der Matrix gewährleistet ist. Ferner können absolute Konzentrationen ermittelt werden, wenn neben der zu untersuchenden Probe auch ein geeigneter Kalibrierstandard vermessen wird. Eine Bestimmung der Oberflächenkonzentration kann dann anhand normierter charakteristischer Sekundärionenintensitäten der zu quantifizierenden Substanz erfolgen. Die Verwendung relativer Intensitäten erlaubt es, den eine Quantifizierung anhand absoluter Intensitäten erschwerenden Einfluss der aufbrachten Primärionendosis zu minimieren. Zur Berechnung der relativen Intensitäten wird zumeist die Intensität eines unspezifischen Kohlenwasserstoff- oder Substratsignals verwendet. Alternativ können die Sekundärionenintensitäten auch auf die detektierte Gesamtintensität normiert werden.

		c(Tinuvin 770) / wt.%	c(Chimassorb 944) / wt.%
Serie A	1	0,01	0
	2	0,09	0,05
	3	0,18	0,1
	4	0,32	0,15
Serie B	1	0,03	-
	2	0,13	-
	3	0,23	-
	4	0,33	-
	5	0,40	-

Tabelle 18: Probenreihen zur Evaluierung der Quantifizierung mit der TOF-SIMS. Bei den Proben handelt es sich um Polypropylenfolien mit unterschiedlichen Volumenkonzentrationen der Additive Tinuvin 770 und Chimassorb 944.

Die Quantifizierungsexperimente wurden an zwei Mischungsserien der Stabilisatoren Chimassorb 944 und Tinuvin 770 in Polypropylen vorgenommen. Die exakten Konzentrationen im Festkörpervolumen (Bulkkonzentration) des Tinuvin 770 wurden durch Infrarotspektroskopie bestimmt und variierten zwischen 100 und 4000 ppm (vgl. Tabelle 18). Die für die Serie A aufgeführten Chimassorb-Konzentrationen wurden hingegen nicht experimentell überprüft, sondern entsprechen den bei der Probenpräparation ursprünglich eingemischten Additivanteilen. Auch die Probenserie B enthielt Chimassorb 944. Allerdings waren die Bulkkonzentrationen des Additivs für diese Proben nicht bekannt. Neben den beiden Photostabilisatoren befanden sich weitere Additive in den untersuchten Polymerproben, wobei die Rezepturen der Probenserien⁷⁷ unterschiedlich waren.

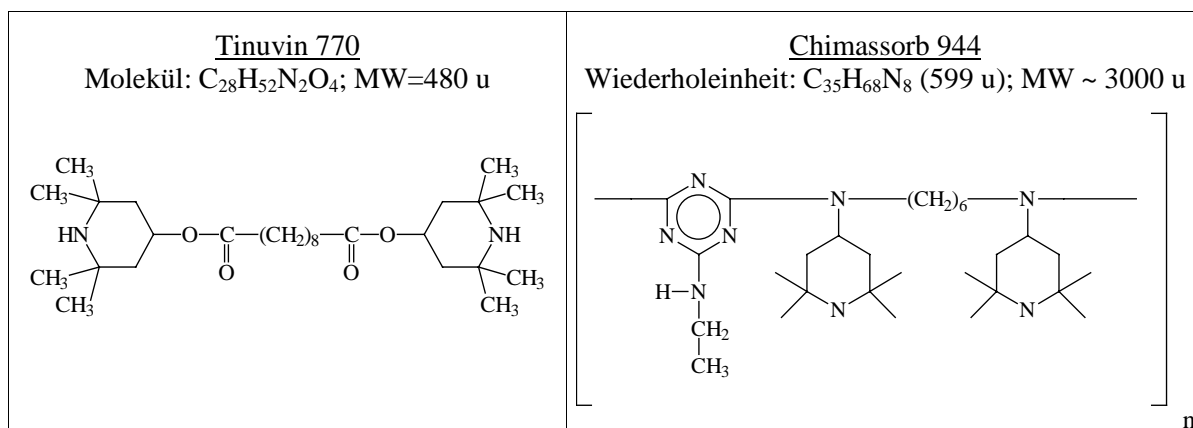


Abbildung 50: Summen- und Strukturformeln der Photoantioxidantien Tinuvin 770 und Chimassorb 944.

Die Probenserien waren in Form von Polymerfolien verfügbar. Vor Beginn der TOF-SIMS-Analysen wurden die obersten Monolagen der Folien mit Hilfe eines Mikrotoms mechanisch entfernt und die Proben anschließend bis zur Messung in flüssigem Stickstoff gelagert, um die Migration einzelner Probenbestandteile (Additive, Oberflächenkontaminationen) zu unterbinden (vgl. Kapitel 3.2.3). Die durch diesen präparativen Schritt erzeugte Oberfläche spiegelt die chemische Zusammensetzung des ursprünglichen Festkörpervolumens wider, so dass ein direkter Vergleich der gewonnenen Daten mit den in Tabelle 18 aufgeführten Volumenkonzentrationen der Additive zulässig ist. Zudem wurden die Polymerfolien mehrfach präpariert und jeweils an mehreren Stellen des mikrotomierten Oberflächenbereichs vermessen, so dass es sich bei den zur Quantifizierung verwendeten relativen Sekundärionenintensitäten um statistisch gemittelte Werte handelt. Alle Analysen wurden in der positiven Spektrenpolarität mit SF_5^+ -Primärionen unter statischen Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

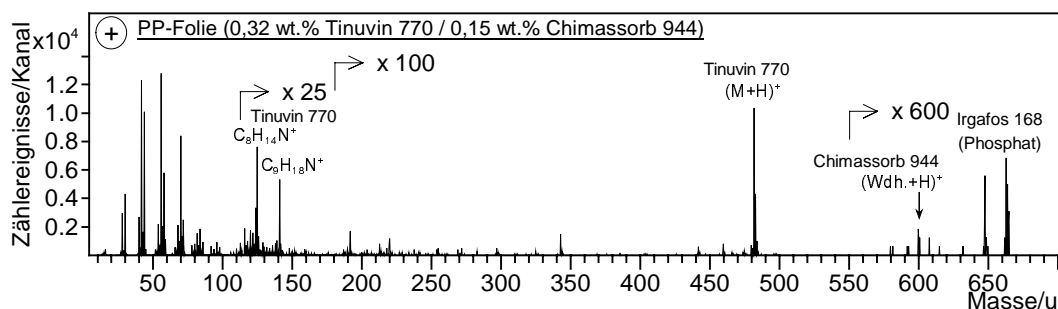


Abbildung 51: Spektrum positiver Sekundärionen einer mikrotomierten PP-Oberfläche (Serie A4). Im Spektrum wurden die zur Quantifizierung verwendeten Tinuvin 770- und Chimassorb 944-Signale sowie das Molekülion des zusätzlich an der Probenoberfläche nachweisbaren Irgafos 168 gekennzeichnet (PI: SF_5^+ 9 keV; PIDD: $4,12 \cdot 10^{11}$).

⁷⁷ Folgende Additive wurden anhand der TOF-SIMS Spektren in den Probenserien nachgewiesen:

Serie A: Tinuvin 770, Chimassorb 944, Irgafos 168

Serie B: Tinuvin 770, Chimassorb 944, Irgafos 168, Irganox 1076, Irganox 1010

Abbildung 51 zeigt ein typisches Spektrum einer mikrotomierten Polypropylenoberfläche der Serie A. Neben charakteristischen Fragmentationen und dem Quasimolekülion des Tinuvin 770 kann in dem Spektrum auch ein aus der Wiederholeinheit des Chimassorb 944 gebildetes

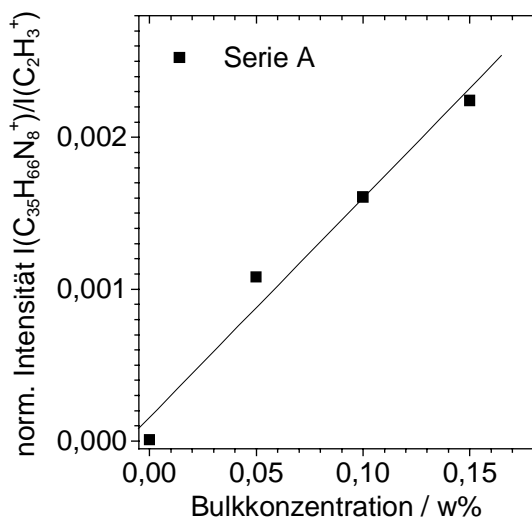


Abbildung 52: Relative Sekundärionenintensität der Wiederholeinheit des Chimassorb 944 als Funktion der Additivkonzentration in Polypropylen (Details siehe Text).

Sekundärion detektiert werden. Zudem gelingt der Nachweis von Irgafos 168 in seiner Phosphatform [121]. Zur Evaluierung der erreichbaren Genauigkeiten bei der Quantifizierung mit der TOF-SIMS wurden anhand der Spektren die Intensitäten einiger charakteristischer Sekundärionen beider Photoantioxidantien bestimmt und auf ein unspezifisches Sekundärionensignal des Polypropylens ($C_2H_3^+$) normiert. Die so gewonnenen relativen Intensitäten wurden anschließend gegen die bekannten Volumenkonzentrationen der Additive aufgetragen. Abbildung 52 zeigt eine solche Auftragung für das aus der Wiederholeinheit des Chimassorb 944 ($C_{35}H_{69}N_8^+$; 600 u) gebildete Fragmention. Wie man der Darstellung entnehmen kann, besteht zwischen der Konzentration und der normierten Sekundärionenintensität ein näherungsweise linearer Zusammenhang. Basierend auf dieser Kalibrierkurve wurden für zwei Proben der Serie B anhand relativer

Sekundärionenintensitäten die Konzentrationen des Chimassorb 944 bestimmt und mit Volumenkonzentrationen, die durch HPLC-UV/Vis⁷⁸-Untersuchungen ermittelt wurden, abgeglichen. Das Ergebnis dieser Experimente ist in Tabelle 19 dargestellt. Wie man den tabellierten Werten entnehmen kann, stimmen die durch TOF-SIMS-Analysen bestimmten Volumenkonzentrationen des Chimassorb 944 im Rahmen der Messgenauigkeit mit den durch HPLC-Untersuchungen ermittelten Werten überein. Die Unsicherheiten der Konzentrationsangaben wurden aus den Standardabweichungen der linearen Näherung der Kalibriergeraden berechnet. Die Genauigkeit der aus HPLC-Analysen abgeleiteten Konzentrationen war nicht bekannt.

Probe	rel. SI-Intensität $I(C_{35}H_{69}N_8^+) / I(C_2H_3^+)$	c(Chimassorb 944) (TOF-SIMS)	c(Chimassorb 944) (HPLC-UV/VIS)
Serie B3	0,00128	0,078 wt. % \pm 23,6 %	0,063 wt. %
Serie B4	0,00134	0,082 wt. % \pm 22,1 %	0,089 wt. %

Tabelle 19: Vergleich der mittels TOF-SIMS und HPLC bestimmten Chimassorb-Volumenkonzentrationen in Proben der Serie B.

In Analogie zur Bestimmung der Kalibrierkurve von Chimassorb 944 in Polypropylen wurden auch für die Fragmentionen $C_8H_{14}N^+$, $C_9H_{18}N^+$ sowie das Quasimolekülion des Tinuvin 770 relative Sekundärionenintensitäten gegen die Volumenkonzentration aufgetragen. Abbildung 54 zeigt zunächst den Verlauf der relativen Fragmentionenintensitäten der beiden Probenreihen. Wie man erkennt, steigen die relativen Fragmentionenintensitäten mit zunehmender Konzentration des Tinuvin 770, so dass sich durch einen linearen Näherung über alle Datenpunkte eine Kalibrierkurve bestimmen lässt.

⁷⁸ HPLC: High-Pressure Liquid Chromatography; Der Nachweis der einzelnen Fraktionen erfolgte durch die Messung der Absorption im UV- und sichtbaren Frequenzbereich.

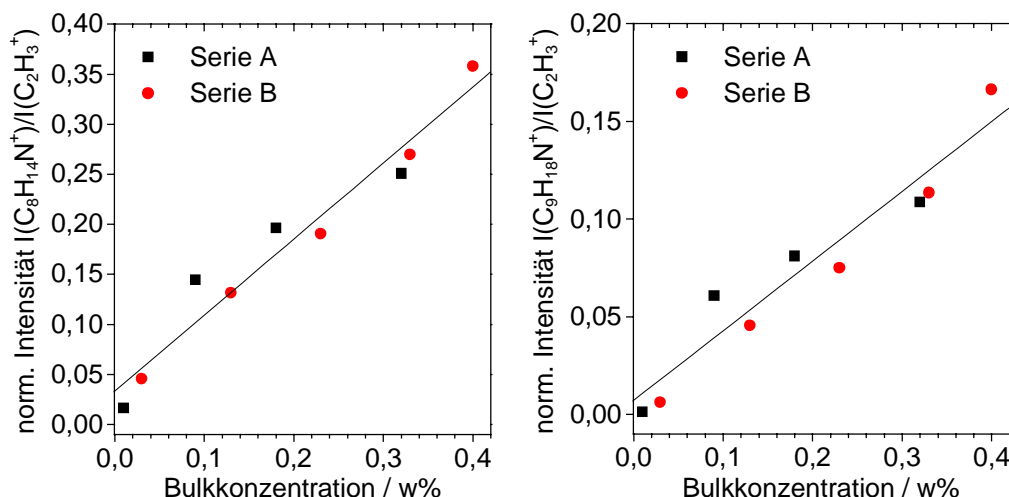


Abbildung 54: Relative Sekundärionenintensitäten der Fragmentionen $C_8H_{14}N^+$ (links) und $C_9H_{18}N^+$ (rechts) des Tinuvin 770 als Funktion der Volumenkonzentration in Polypropylen.

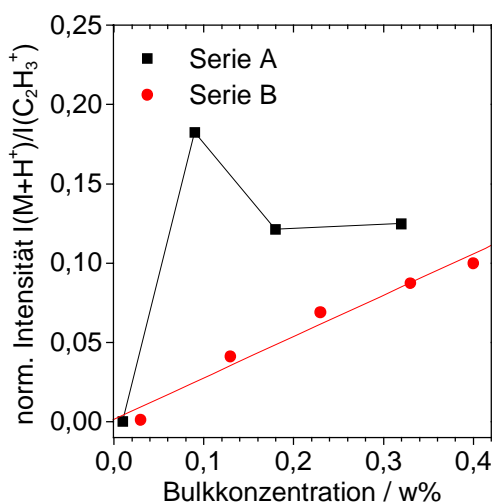


Abbildung 53: Relative Sekundärionenintensitäten des Quasimoleküls des Tinuvin 770 als Funktion der Volumenkonzentration in Polypropylen.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist auch für den Verlauf der relativen Molekülonenintensitäten $I(M+H^+)/I(C_2H_3^+)$ des Tinuvin 770 ein nahezu lineares Anwachsen mit einer zunehmenden Additivkonzentration zu erwarten. Wie man der entsprechenden Abbildung 53 jedoch entnehmen kann, ist dieser lineare Zusammenhang nur für die Serie B, nicht aber für die Proben der Serie A festzustellen.

Zur Ermittlung der Ursache dieser unterschiedlichen Kurvenverläufe wurden die relativen Intensitäten der Spektrenserien, die zur Berechnung der in Abbildung 53 gezeigten Mittelwerte dienten, näher untersucht. Bei der Evaluierung dieser Daten wurden zwei Unterschiede offenbar:

1. Die relativen Sekundärionenintensitäten steigen mit der Zeit nach der Entnahme der jeweiligen Probe aus dem flüssigen Stickstoffreservoir an. Eine solche Intensitätszunahme deutet auf eine Anreicherung des Stabilisators an der Probenoberfläche hin. Wie die in Abbildung 55 dargestellten Daten relativer Intensitäten des Fragmentions $C_8H_{14}N^+$ und des Quasimoleküls allerdings belegen, ist der Gradient der Migration des Tinuvin 770 in den Probenreihen A und B trotz ähnlicher Bulkonzentrationen deutlich unterschiedlich.
2. Die in Abbildung 55 aufgeführten relativen Intensitäten indizieren zudem ein unterschiedliches Emissionsverhalten des Tinuvin 770 in den Probenreihen A und B. Während für beide Probenreihen vergleichbare relative Fragmentionenintensitäten bestimmt werden, können auf den Oberflächen der Probenreihe B deutlich geringere relative Molekülonenintensitäten als auf Serie A nachgewiesen werden.

Aufgrund der Differenzen im Emissions- und Migrationsverhalten des Tinuvin 770 ergeben sich für die Probenreihen A und B deutlich verschiedene Mittelwerte der relativen Molekülonenintensitäten. Hingegen sind die Mittelwerte der relativen Fragmentionenintensitäten für beide Probenreihen annähernd gleich.

Die möglichen Ursachen des unterschiedlichen Migrations- und Emissionsverhalten des Tinuvin 770 in den beiden Probenreihen sind vielfältig und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden. Neben einem Einfluss der unterschiedlichen Additivmischungen in den Probenreihen A und B ist auch eine partielle Umsetzung der Stabilisatormoleküle zu Salzen als Ursache in Erwägung zu ziehen. Auch ein unterschiedlicher Kristallinitätsgrad der Polypropylensubstrate könnte eine Variationen des Migrations- und Emissionsverhalten auslösen. Allerdings konnten durch DSC-Messungen⁷⁹ keine Hinweise auf Unterschiede in der kristallinen Zusammensetzung der Substratmaterialien nachgewiesen werden.

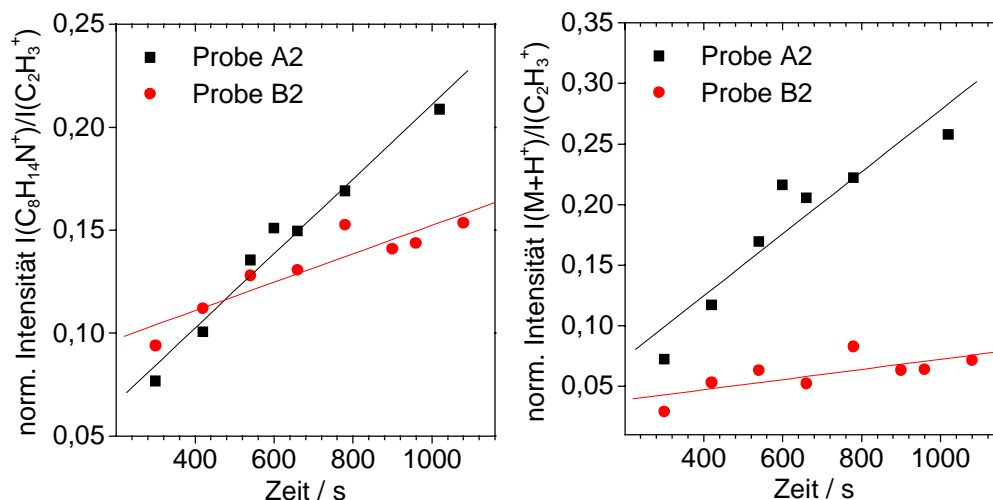


Abbildung 55: Migrationsverhalten von Tinuvin 770 in Polypropylen (Details siehe Text).

Wie die hier gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, ist eine Quantifizierung von Polymeradditiven mit der TOF-SIMS grundsätzlich möglich.

Zur Bestimmung einer Volumenkonzentration ist es erforderlich, dass die analysierte Oberfläche die Komposition des Polymerfestkörpers möglichst realistisch widerspiegelt und ein störender Einfluss durch Matrix- oder Migrationseffekte von Additiven oder Oberflächenkontaminationen vernachlässigt werden kann. Für den hierfür notwendigen Aufschluss des Polymerfestkörpers hat sich der in Kapitel 3.2.3 beschriebene Abtrag der obersten Polymerschichten mit einem Mikrotom bewährt. Zur Vermeidung der für das Tinuvin 770 beobachteten Anreicherung an der Probenoberfläche sollte allerdings eine Unterbrechung der Kühlkette während und nach der Präparation vermieden werden. Somit sollten auch die zur Quantifizierung der Additivkonzentration im Festkörper notwendigen Messungen an gekühlten Polymerproben durchgeführt werden. Für eine routinemäßige Evaluierung von Additivkonzentrationen mit Hilfe der TOF-SIMS empfiehlt es sich, die Präparation der Proben direkt in der Vorkammer des TOF-SIMS IV vorzunehmen. Neben der Erzeugung frischer Polymeroberflächen durch Kryoschnitte wären auch Kryobrüche in der Präparationskammer denkbar.

Der erfolgreiche Nachweis von Volumenkonzentrationen durch TOF-SIMS-Untersuchungen lässt den Schluss zu, dass mit diesem Verfahren auch eine verlässliche Quantifizierung von Additivkonzentrationen an unbehandelten Polymeroberflächen möglich ist. Mit Hilfe von TOF-SIMS-Experimenten können ferner auch durch Segregations- und Diffusionseffekte hervorgerufene, zeitabhängige Änderungen der Additivzusammensetzung einer Probenoberfläche untersucht werden [121].

⁷⁹ DSC: Differential Scanning Calometry; dieses Verfahren dient zur Bestimmung des kristallinen Anteils am Gesamtvolumen eines Polymers. Nähere Informationen finden sich in [83].

5.3 Lokalisierung

Neben der Identifizierung und Quantifizierung von Polymeradditiven ist für analytische Anwendungen auch deren Lokalisierung an der Oberfläche oder im Volumen eines Polymers von Interesse. Die Lokalisierung von Oberflächenkomponenten erfolgt üblicherweise durch die Akquisition von Bildern, die die Lateralverteilung möglichst charakteristischer Sekundärionen zeigen [121]. Von analytischem Interesse sind dabei oftmals auch kleine Gesichtsfelder, die eine Anregung mit einem gut fokussierten Primärionenstrahl erfordern. Wird die Akquisition der chemischen „Landkarten“ mit einer raschen Zerstäubung der Oberfläche kombiniert, sind auch Analysen der dreidimensionalen Verteilung von Substanzen im Probenvolumen möglich (3-D-Analyse, vgl. Kapitel 2.1).

Bei der Anfertigung von Sekundärionenbildern organischer Spezies ist zu beachten, dass die erreichbare laterale Auflösung nicht nur durch den minimalen Primärionenstrahldurchmesser, sondern auch durch die Zahl der von einem kleinen Oberflächenareal zerstäubten Sekundärionenspezies begrenzt werden kann. Die durch den Zerstäubungsprozess bestimmte minimale Pixelfläche wird auch als analytisch sinnvolle Lateralauflösung $\Delta l \propto (E(X_i^q))^{-1/2}$ bezeichnet (vgl. Kapitel 2.1.5). Wie die in Kapitel 4.1.3.3 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, ist die Effizienz der Bildung molekularer Sekundärionen stark von den gewählten Primärionenparametern abhängig. Oftmals sind die durch monoatomare Primärionen (Ga^+ , In^+) erreichbaren Effizienzwerte für die Abbildung der Lateralverteilung großer molekularer Sekundärionen unzureichend. In solchen Fällen werden statt dessen kleine, wenig spezifische Fragmentationen zur Lokalisierung organischer Substanzen verwendet [2,122,123,124]. Durch den Einsatz schwerer, monoatomarer oder polyatomarer Projektile (z.B. SF_5^+ , Cs^+) kann die Effizienz der Bildung charakteristischer Fragment- oder Molekülionen erheblich gesteigert werden. In diesem Fall scheidet die Anfertigung von Sekundärionenbildern auf kleinen Gesichtsfeldern allerdings an der unzureichenden Fokussierbarkeit der Cs^+ - und SF_5^+ -Primärionenstrahlen.

Daher wurden mit einer neu entwickelten Au_x^+ -Clusterquelle⁸⁰ ergänzende Untersuchungen an Irganox 1010 auf LDPE durchgeführt. Die Au_x^+ -Clusterquelle liefert wahlweise neben monoatomaren Au^+ - auch polyatomare Au_2^+ - oder Au_3^+ -Primärionenstrahlen, die aufgrund des Quellendesigns auf Strahldurchmesser kleiner 500 nm fokussiert werden können (weitere Details zur Au_x^+ -Clusterquelle siehe Kapitel 3.1).

Abbildung 56 zeigt den bereits in Abbildung 29 (Kapitel 4.1.3.3; S. 47) dargestellten Verlauf der Effizienz E des Irganox 1010-Quasimolekülions und des Fragmentions $\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+$ als Funktion der Primärionenenergie. Die bekannten Daten der 1. Messserie wurden hier um Messpunkte ergänzt, die an einer Monolage des Additivs auf LDPE für Au^+ -, Au_2^+ - und Au_3^+ -Primärbeschuss ermittelt wurden (2. Messserie). Um einen direkten Vergleich der 2. Messserie mit den bereits vorhandenen Daten zu ermöglichen, wurde ferner jeweils ein Effizienzwert für Ga^+ - und SF_5^+ -Beschuss erneut bestimmt. Der Abgleich dieser Daten mit den Resultaten der 1. Messserie ergab, dass die für Ga^+ - und SF_5^+ -Beschuss bestimmten Ausbeuten⁸¹ und Effizienzwerte der 1. Messserie etwa um einen Faktor 3 größer als bei der 2. Messserie waren. Als Ursache hierfür wird eine entsprechende Abweichung der Ausgangskonzentration der Irganox 1010-Lösung vermutet, die für die 1. bzw. 2. Messserie angesetzt worden war. Um dennoch einen direkten Vergleich der Daten in Abbildung 56 zu ermöglichen, wurden die Ausbeuten Y und somit auch die Effizienzwerte E der 2. Messserie um einen Faktor 3 nach oben skaliert.

⁸⁰ Die Primärionenquelle stand erst im Endstadium dieser Arbeit zur Verfügung.

⁸¹ Der bereits in Abbildung 25 dargestellte Verlauf charakteristischer Sekundärionenausbeuten als Funktion der Primärionenenergie wurde um die für Au_x^+ -Beschuss ermittelten Daten ergänzt und findet sich im Anhang dieser Arbeit.

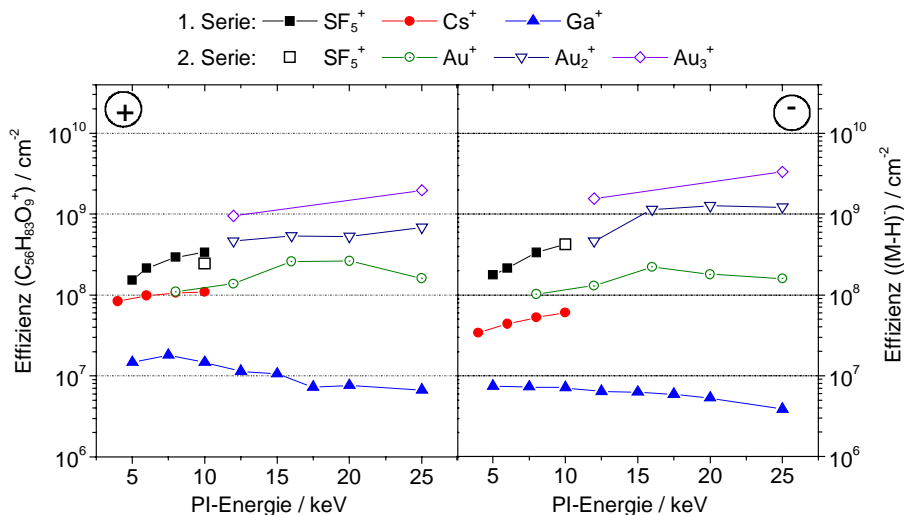


Abbildung 56: Effizienz E des Irganox 1010-Quasimoleküls $(M-H)^-$ (1175 u) und des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u) als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen; (1. Messserie: Daten aus Abbildung 29; 2. Messerie: Nachmessungen; die Daten wurden mit einem Faktor 3 skaliert (Details siehe Text))

			Effizienz $E(X_i^q) / \text{cm}^{-2}$				Relative Effizienz $E_r = E(X_i^q) / E(X_i^q)_{Ga}$			
	Energie / keV	Summenformel	Au_3^+	Au_2^+	Au^+	Ga^+	Au_3^+	Au_2^+	Au^+	Ga^+
pos. SI	12 (Au_x) 12,5 (Ga)	$C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u)	$9,5 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^7$	86,4	42,7	12,7	1,0
	25		$2,0 \cdot 10^9$	$6,8 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^6$	298,5	101,5	23,9	1,0
neg. SI	12 (Au_x) 12,5 (Ga)	$M-H^-$ ($C_{73}H_{107}O_{12}^-$, 1175 u)	$1,6 \cdot 10^9$	$4,6 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^6$	250,0	71,9	20,3	1,0
	25		$3,3 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^6$	846,1	307,7	41,0	1,0

Tabelle 20: Vergleich des Au_x^- und Ga -Beschusses: Absolute und relative Effizienz E ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

Wie man der Abbildung 56 entnehmen kann, liefert der Beschuss mit monoatomaren 8 keV Au^+ -Ionen vergleichbare oder leicht höhere Effizienzwerte als Anregungen mit etwas leichteren Cs^+ -Projektilen. Eine Steigerung der Au^+ -Energie von 8 keV auf 15 bis 20 keV führt zu einem Anstieg der Effizienz um das 2 bis 3-fache. Mit weiter zunehmender Anregungsenergie sinken die Effizienzwerte allerdings wieder leicht. Beim Übergang von Au^+ - zu molekularen Au_2^+ -Ionen kann abhängig von der Anregungsenergie ein Anstieg der Effizienz um einen Faktor 3 bis 7 beobachtet werden (vgl. auch Tabelle 20). Die Effizienzwerte zeigen zudem eine mit der Primärionenenergie steigende Tendenz. Die bei 12 keV Beschussenergie erreichten Effizienzwerte sind mit den 10 keV SF_5^+ -Daten vergleichbar und für das Molekülion des Irganox 1010 um mehr als das 70-fache höher als bei 12,5 keV Ga^+ -Beschuss. Bei einer Primärionenenergie auf 25 keV kann für den Au_2^+ -Beschuss sogar ein Effizienzgewinn E_r von 308 gegenüber der Ga^+ -Anregung festgestellt werden. Der Einsatz von Au_3^+ -Ionen erhöht die Effizienz nochmals um einen Faktor 2 bis 3 im Vergleich zum Au_2^+ -Beschuss. Auch im Falle der Au_3^+ -Anregung ist ein Anstieg der Effizienz mit der Beschussenergie festzustellen.

Die in Relation zum Ga^+ -Beschuss durch die Au^+ -, Au_2^+ - und Au_3^+ -Primärionen erreichten Effizienzsteigerungen E_r sind wie die in Kapitel 4.1.3.3 beschriebenen E_r -Werte bei Cs^+ - oder SF_5^+ -Beschuss im Wesentlichen auf einen Anstieg der Sekundärionenausbeuten $Y(X_i^q)$ zurückzuführen. In Relation zur Ga^+ -Anregung führt der Einsatz von Au_x^+ -Primärionen bei einer Anregungsenergie von 12 keV zu einem maximalen Anstieg der Wirkungsquerschnitte $\sigma(X_i^q)$ ⁸² um einen Faktor 5.

Die in Tabelle 20 und Abbildung 56 aufgeführten Daten belegen, dass der Beschuss mit polyatomaren 25 keV Au_3^+ -Clusterionen die höchsten im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Effizienzwerte liefert. Bei dieser Energie können gleichzeitig die kleinsten Strahldurchmesser (< 500 nm) verwirklicht werden. Ein Beschuss mit Au_3^+ -Clusterionen ist somit ideal für die Abbildung der Lateralverteilung organischer Substanzen anhand charakteristischer Molekülionen. Um diesen Umstand zu verdeutlichen, wurden auf der Basis der in Tabelle 20 aufgelisteten Effizienzwerte zunächst die für 25 keV Au_x^+ - sowie Ga^+ -Beschuss analytisch sinnvollen Lateralauflösungen bestimmt und in Tabelle 21 zusammengefasst. Aus diesen Daten ergibt sich, dass durch eine polyatomare Au_3^+ - und Au_2^+ -Anregung Pixelgrößen von weniger als 1 μm erreichbar sind. Für monoatomare Projektile werden hingegen sinnvolle Pixelgrößen im Bereich von 1 bis 10 μm festgestellt, so dass insbesondere für die Anregung mit Ga^+ -Ionen eine Akquisition kleinflächiger Sekundärionenbilder analytisch nicht sinnvoll ist.

		Analytisch sinnvolle Lateralauflösung $\Delta l / \mu\text{m}$			
Summenformel		Au_3^+	Au_2^+	Au^+	Ga^+
pos. SI	$\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{O}_9^+$ (899 u)	0,45	0,77	1,58	3,86
neg. SI	M-H ⁻ ($\text{C}_{73}\text{H}_{107}\text{O}_{12}^-$, 1175 u)	0,35	0,58	1,58	10,13

Tabelle 21: Analytisch sinnvolle Lateralauflösung Δl von Irganox 1010-Schichten auf LDPE für verschiedene fokussierbare Primärionenstrahlen (PI-Energie: 25 keV; $\Delta l = (N/E)^{1/2}$ mit $N=4$).

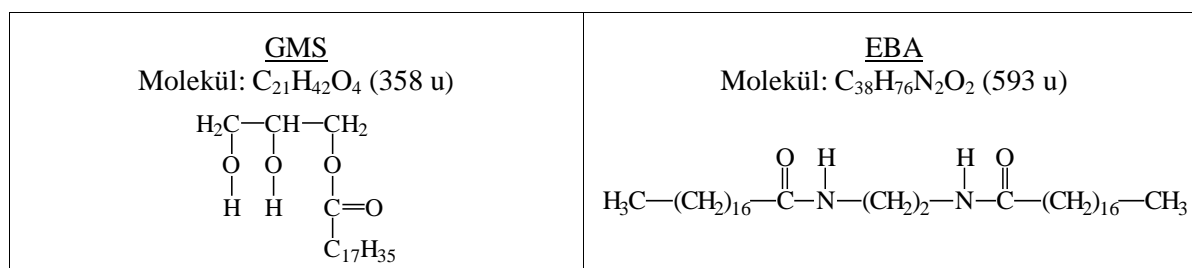


Abbildung 57: Summen- und Strukturformeln des Gleitmittels Glycerolmonostearat (GMS) und des Enthftungsmittels EBA.

Zur Verdeutlichung dieses Resultats wurden mit Au_x^+ - und Ga^+ -Primärionen vergleichende Abbildungen der Additivverteilung an einer realen Polymeroberfläche akquiriert. Bei der Probe handelt es sich um eine PP-Folie, an deren Oberfläche die beiden Additive Glycerolmonostearat⁸³ (GMS, Gleitmittel/Weichmacher) und Ethylen-bis-stearamid (EBA, Enthftungsmittel) vorliegen. Die Strukturformeln der beiden Additive sind in Abbildung 57 dargestellt. Ein Spektrum positiver Sekundärionen der Additivmischung findet sich in Abbildung 58. Wie man erkennt, werden eine Vielzahl von Fragment- sowie die Quasimolekülionen der Zusatzstoffe detektiert. Im Massbereich zwischen 500 und 600 u werden neben dem markierten EBA-

⁸² Der bereits in Abbildung 27 dargestellte Verlauf von Abbauwirkungsquerschnitten als Funktion der Primärionenenergie wurde um die für Au_x^+ -Beschuss ermittelten Daten ergänzt und findet sich im Anhang dieser Arbeit. Ferner findet sich dort auch der um Au_x^+ -Daten erweiterte Gang der mittleren Fragmentierung.

⁸³ Dem GMS war zu einem geringen Teil auch Glycerolmonopalmitat (GMP) zugesetzt.

Molekülionensignal auch eine Reihe interferierender GMS-Linien nachgewiesen. Die Abbildungen der Additivverteilungen wurden bei einer Energie von 25 keV im so genannten Cross-over Modus durchgeführt. In diesem Betriebsmodus liegen die Fokusbereiche des Ga^+ - und Au_x^+ -Primärionenstrahls unterhalb von 500 nm. Der analysierte Oberflächenbereich von $103 \times 103 \mu\text{m}^2$ wurde für jedes Bild neu gewählt, um Einflüsse eines vorherigen Primärionenbeschusses zu vermeiden. Die Primärpulslänge betrug rund 120 ns, so dass eine eindeutige Trennung der interferierenden EBA- und GMS-Signale im Massenbereich zwischen 500 und 600 u nicht mehr möglich war.

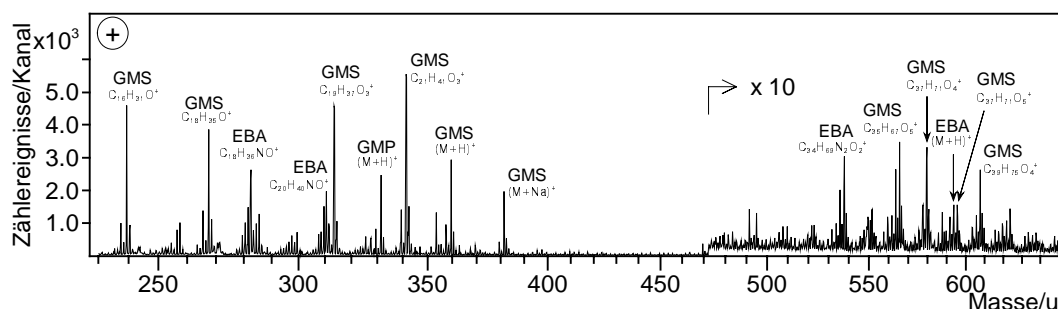
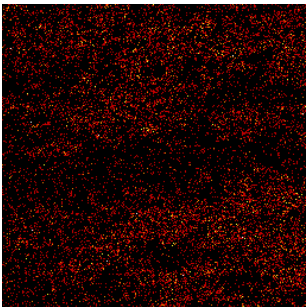
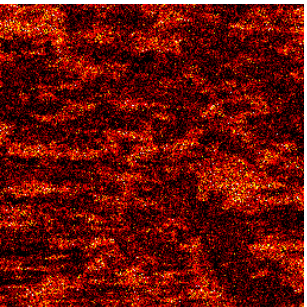
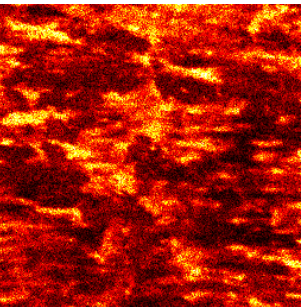
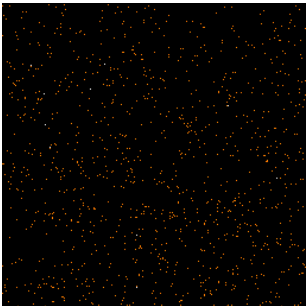
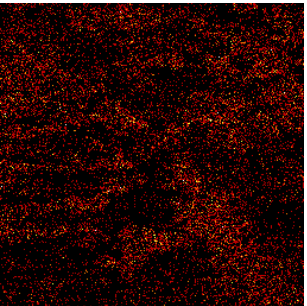
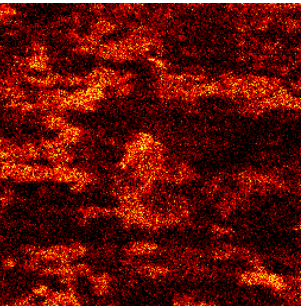


Abbildung 58: Spektrum positiv geladener Sekundärionen einer Additivmischung aus Glycerolmonostearat (GMS) und EBA auf Polypropylen. (PI: Au^+ 25 keV; PID: $7,49 \cdot 10^7$)

Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse dieser Experimente für den Beschuss mit Ga^+ -, Au^+ - und Au_3^+ -Primärionen. In der Abbildung sind die Lateralverteilungen der Polymeradditive anhand der Sekundärionenbilder des EBA-Fragmentions ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}^+$) und des GMS-Molekülions ($\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{O}_4^+$) erkennbar. Zudem wurden die aus der Interferenz charakteristischer EBA- und GMS-Sekundärionen bei Masse 594 u resultierenden Sekundärionenbilder dargestellt. Zur Erstellung der Bilder wurde stets die gleiche Primärionendosis von $2,4 \cdot 10^8$ verwendet. Wie man erkennen kann, führt lediglich der Beschuss mit Au_3^+ -Ionen bei allen berücksichtigten Primärionenmassen zu zufriedenstellenden Resultaten.

Substanz	Ga^+	Au^+	Au_3^+
<u>EBA</u> ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}^+$, 310 u)	 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}^+$ max.cts.: 4 tot.cts.: 12451	 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}^+$ max.cts.: 9 tot.cts.: 90709	 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}^+$ max.cts.: 45 tot.cts.: 751513
<u>EBA</u> ($(\text{M}+\text{H})^+$, $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_2^+$, 594 u) und <u>GMS</u> ($\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{O}_5^+$, 594 u)	 $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_2^+ / \text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{O}_5^+$ max.cts.: 2 tot.cts.: 1114	 $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_2^+ / \text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{O}_5^+$ max.cts.: 4 tot.cts.: 14401	 $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_2^+ / \text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{O}_5^+$ max.cts.: 11 tot.cts.: 102312

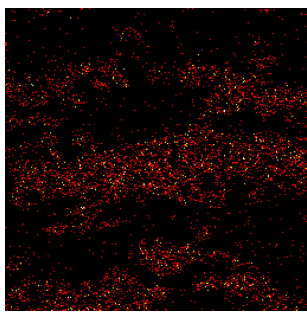
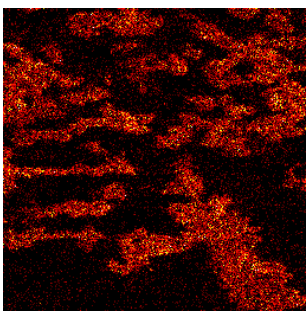
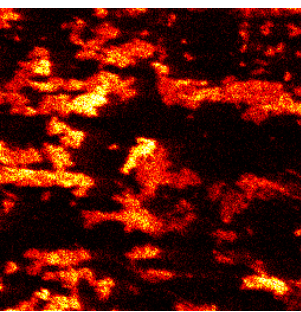
Substanz	Ga ⁺	Au ⁺	Au ₃ ⁺
GMS ((M+H) ⁺ , C ₂₁ H ₄₃ O ₄ ⁺ , 359 u)			
	C ₂₁ H ₄₃ O ₄ ⁺	C ₂₁ H ₄₃ O ₄ ⁺	C ₂₁ H ₄₃ O ₄ ⁺
	max.cts.: 3 tot.cts.: 5273	max.cts.: 7 tot.cts.: 45846	max.cts.: 47 tot.cts.: 438323

Abbildung 59: Vergleichende Darstellung der durch Ga⁺-, Au⁺- und Au₃⁺-Primärionen erreichten Bildqualitäten bei der Analyse von GMS und EBA auf Polypropylen. Die aufgebrachte Primärionendosis betrug in allen Fällen 2,4·10⁸ bei einem Gesichtsfeld von 103 x 103 μm². Zur Darstellung wurde eine lineare, thermische Skala verwendet (max. cts.: maximale Intensität im hellsten Pixel; tot. cts.: Gesamtintensität).

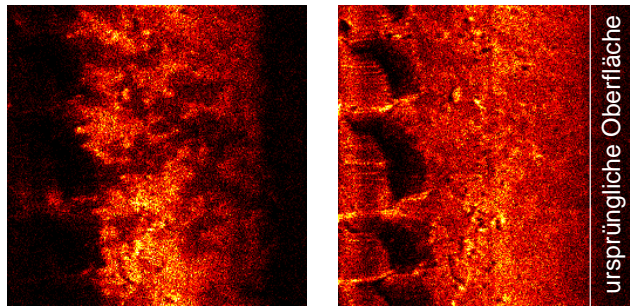
Anhand der in Abbildung 59 aufgeführten Gesamtintensitäten und der aufgebrachten Primärionendosis wurden die Ausbeuten Y der beiden betrachteten Sekundärionen berechnet. Bei dem Vergleich der in Tabelle 22 aufgeführten Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die inhomogene Additivverteilung die Ausbeutewerte beeinflusst. Trotz dieser Unsicherheit können deutliche Ausbeutesteigerungen durch den Übergang von Ga⁺- zu Au⁺- und Au₃⁺-Beschuss festgestellt werden. Die relativen Ausbeuten Y_r sind allerdings kleiner als die für den Beschuss von Irganox 1010 auf LDPE ermittelten Ausbeutesteigerungen (vgl. Anhang).

Summenformel	SI-Masse	Absolute SI-Ausbeute Y(X _i ^q)			Relative SI-Ausbeute Y _r = Y(X _i ^q) _{PI} / Y(X _i ^q) _{Ga}		
		Au ₃ ⁺	Au ⁺	Ga ⁺	Au ₃ ⁺	Au ⁺	Ga ⁺
EBA; C ₂₀ H ₄₀ NO ⁺	310 u	3,2·10 ⁻³	3,8·10 ⁻⁴	5,3·10 ⁻⁵	60,4	7,2	1,0
EBA; C ₃₈ H ₇₇ N ₂ O ₂ ⁺ GMS; C ₃₇ H ₆₉ O ₅ ⁺	595 u	4,3·10 ⁻⁴	6,1·10 ⁻⁵	4,7·10 ⁻⁶	91,5	13,0	1,0
GMS; C ₂₁ H ₄₃ O ₄ ⁺	359 u	1,8·10 ⁻³	1,9·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁵	81,8	8,6	1,0

Tabelle 22: Absolute und relative Ausbeuten Y ausgewählter Sekundärionen von EBA und GMS auf Polypropylen für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 25 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10⁻² m).

Die Akquisition von Sekundärionenbildern erlaubt auch die Lokalisierung von Additiven im Polymerfestkörper. Hierzu ist es jedoch zunächst erforderlich, durch eine geeignete Präparation (Schrägschnitte mit dem Mikrotom, Kryobrüche) eine für die Volumenverteilung repräsentative Oberfläche zu erzeugen. Nach einem derartigen Aufschluss kann die Tiefenverteilung organischer Substanzen anhand von Bildern charakteristischer Sekundärionen beurteilt werden. Abbildung 60 verdeutlicht dies am Beispiel einer Oberfläche, die durch einen Kryobruch einer Tinuvin 770-haltigen LDPE-Probe erzeugt wurde. Ein Vergleich der Abbildungen zeigt, dass das Tinuvin nicht homogen im Polymerfestkörper verteilt ist. Ferner wird deutlich, dass die beim Bruch der Probe entstandene Topographie eine Abbildung der Additivverteilung erschweren kann. Eine Erfassung der 3-dimensionalen Verteilung des Additivs ist durch die hier beschriebene Vorgehensweise zudem nur mit großem Aufwand durch die Akquisition mehrerer Bilder aufeinanderfolgender Schrägschnitte möglich.

Ein weiterer Ansatz, die Verteilung interessierender Substanzen in einem Festkörpervolumen zu lokalisieren, ergibt sich aus der Akquisition von Sekundärionenbildern in Kombination mit einer kontinuierlichen Zerstäubung der Probenoberfläche. Diese auch als 3-D-Analyse



Tinuvin 770

max.cts.: 25 tot.cts.: 221418

LDPE ($C_xH_y^+$)

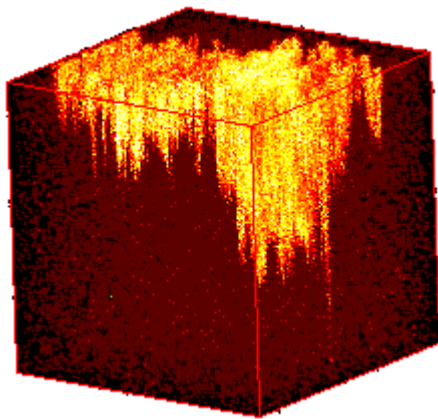
max.cts.: 31 tot.cts.: 429652

Abbildung 60: Lokalisierung von Tinuvin 770 auf einer durch einen Kryobruch erzeugten LDPE-Oberfläche. Für die Abbildungen wurden charakteristische Sekundärionen des Tinuvin sowie Kohlenwasserstoffsignale des LDPE aufaddiert. Die Bruchkante zur originalen Oberfläche wurde in einem Bild markiert. Zur Darstellung wurde eine thermische Farbskala verwendet. (PI: Ga^+ 25 keV; PID: $2,0 \cdot 10^0$; Gesichtsfeld: $102 \times 102 \mu m^2$).

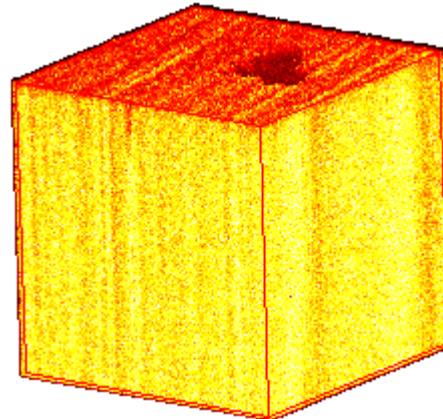
bezeichnete Methode liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung des zerstäubten Probenvolumens. Allerdings führen die zum Abtrag der Probenoberfläche eingesetzten Sputterströme in der Regel zu einer vollständigen Zerstörung organischer Strukturen. Eine Identifizierung der Volumenverteilung molekularer Komponenten ist daher oft nur noch anhand kleiner, oft unspezifischer Fragmenten oder durch die Abbildung von Heteroatomen des ursprünglichen Moleküls möglich. Das Ergebnis einer 3D-Analyse des

Flammschutzmittels Decabrombiphenyloxid ($C_{12}Br_{10}O$) in LDPE ist in Abbildung 61 dargestellt. Zur Akquisition der Bilddaten wurde die Ga^+ -Quelle verwendet. Die kontinuierliche Zerstäubung des Probenvolumens erfolgte durch den

Beschuss der Probenoberfläche mit einem Cs^+ -Strahl (Energie: 2 keV; PI-Strom: 130 nA). Als Marker der Additivverteilung wurden bromhaltige Sekundärionen (Br^- , Br_2^- , $CsBr_2^-$, ...) untersucht. Ferner wurden Kohlenstoffclusterionen (C_x^-) detektiert, die durch den massiven Beschuss des LDPE-Substrats gebildet werden.



3D-Verteilung: $CsBr_2^-$ (293 u)



3D-Verteilung: C_3^- (36 u)

Abbildung 61: 3-dimensionale Verteilung des Flammschutzmittels Decabrombiphenyloxid in LDPE. Zum Vergleich wurde die Verteilung des LDPE-Fragmentions C_3^- eingefügt. Zur Erosion der Oberfläche wurde die Cs^+ -Quelle eingesetzt. Zur Analyse wurde die Ga^+ -Quelle im Cross-over-Modus verwendet. Zur Darstellung wurde eine thermische Farbskala verwendet. (Analysierte Fläche: $100 \times 100 \mu m^2$; Analysetiefe: $\sim 3 \mu m$).

Aus den Bilddaten des $CsBr_2^-$ -Signals wurde eine 3-dimensionale Darstellung der Volumenverteilung des Flammschutzmittels errechnet (vgl. Abbildung 61). Zusätzlich ist die Verteilung des aus dem LDPE-Substrat gebildeten C_3^- -Clusterions dargestellt. Ein Vergleich dieser Bilder zeigt eine sehr inhomogene Verteilung des Decabrombiphenyloxids im

Polymermaterial. Die Konzentration des Additivs ist in einem Teilbereich der Probenoberfläche sogar so hoch, dass dort keine Sekundärionen des Polymersubstrats nachgewiesen werden können. Die durch die 3D-Analyse festgestellte ungleichmäßige Verteilung des Additivs ist sehr wahrscheinlich auf eine unvollständige Vermischung des Flammschutzmittels und des LDPE-Pulvers bei der Probenherstellung zurückzuführen.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, durch eine systematische Studie die Einflüsse der Primärionenspezies und -energie auf die Sekundärionenemission von organischen Substraten zu untersuchen. Hierauf aufbauend werden in einem zweiten, mehr anwendungsorientierten Teil der Arbeit die analytischen Möglichkeiten und Grenzen des TOF-SIMS-Verfahrens im Bereich der Polymeranalytik bestimmt.

Die systematische Variation von Primärionenparametern wurde an Modellsystemen durchgeführt. Sie bestanden aus additivfreien Low-Density-Polyethylenfolien (LDPE-Folien), die durch Spin-Coating mit einer dünnen Schicht (Monolagenbereich) des Antioxidants Irganox 1010 ($M = 1176$ u) bedeckt wurden. Solche Modellsysteme sind einerseits einfach und reproduzierbar herzustellen und erlauben andererseits den Transfer der gewonnenen Erkenntnisse auf die Analytik realer Polymere. Die Monolagenpräparation des Irganox 1010 verhindert zudem, dass die systematischen Untersuchungen der Sekundärionenemission durch Einflüsse aus tieferen Schichten beeinträchtigt werden.

Um sicherzustellen, dass die experimentellen Ergebnisse ausschließlich auf die Variation der Primärionenparameter zurückzuführen sind, wurde zunächst der Einfluss der Ladungskompensation mit niederenergetischen Elektronen sowie des Detektorsystems auf die Emission bzw. den Nachweis molekularer Sekundärionen überprüft.

Bereits ein Elektronenbeschuss mit Energien von wenigen eV führt zu einer messbaren Schädigung organischer Oberflächenstrukturen. Die Schädigungsquerschnitte σ_e sind abhängig von der Elektronenenergie. Ab einer Energie von 30 eV steigen sie linear von etwa 10^{-17} cm² um zwei Zehnerpotenzen auf etwa 10^{-15} cm² bei 80 eV an. Als Konsequenz ergibt sich, dass TOF-SIMS-Analysen einer auf diese Weise ladungskompensierten Polymeroberfläche nur in einem eng begrenzten „Arbeitsbereich“ möglich sind. Dieser Arbeitsbereich wird durch die Minimalzahl der zur Kompensation von Aufladungen benötigten Elektronen sowie durch die Oberflächenschädigungen (statische Grenzwerte) definiert, die auf den gleichzeitigen Elektronen- und Ionenbeschuss zurückzuführen sind. Überschreitet die aufgebrachte Elektronenzahl bei zeitintensiven Messungen den zulässigen Grenzwert, werden nicht mehr zu vernachlässigende, großflächige Schädigungen beobachtet.

Variationen der Detektorparameter zeigen, dass die Wahl der Betriebsspannungen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Nachweiswahrscheinlichkeit molekularer Sekundärionen hat. Insbesondere die Höhe der verwendeten Nachbeschleunigungsspannung ist für einen empfindlichen Nachweis schwerer Sekundärionen von Bedeutung. Beschleunigungsspannungen von 10 kV, wie sie bei den meisten TOF-SIMS-Untersuchungen von molekularen Proben verwendet werden, sind für einen effizienten Nachweis von Sekundärionen oberhalb einer Masse von 300 u nicht ausreichend.

Die Untersuchung des Einflusses der Primärionenparameter auf die Ausbeute Y , den Abbauwirkungsquerschnitt σ , die Effizienz E zur Bildung einer Sekundärionenspezies X_i^q sowie das Fragmentierungsverhalten des Irganox 1010 auf LDPE bilden den eigentlichen Schwerpunkt des ersten Teils der Arbeit.

Die Sekundärionenausbeuten Y für das untersuchte Additiv variiert in Abhängigkeit von den gewählten Beschussparametern um bis zu 3 Dekaden (z.B. $Y((M-H)^+) \sim 10^{-6}$ bis 10^{-3}). Bei gegebener Primärionenenergie kann eine Steigerung der Ausbeuten um mehr als eine Größenordnung durch die Erhöhung der Primärionenmasse erreicht werden. Ein weiterer Anstieg der Ausbeuten um eine Dekade wird bei fester Primärionenmasse bei einer Erhöhung der Anzahl der Atome pro Primärion beobachtet. Für nahezu alle untersuchten Projektile (Cs^+ , SF_5^+ , Au^+ , Au_2^+ , Au_3^+) steigen die Ausbeuten mit zunehmender Primärionenenergie an. Lediglich für die Anregung mit Ga^+ -Ionen ist oberhalb eines Maximums von etwa 10 keV ein Absinken der Sekundärionenausbeuten festzustellen. Im Vergleich zur Wirkung der Primärionenspezies ist der Einfluss der Primärionenenergie (Variationsbereich: 4 bis 25 keV) auf die Höhe der Sekundärionenausbeute mit Variationen von einem Faktor 3 jedoch relativ gering.

Die Abbauwirkungsquerschnitte σ zeigen als Funktion der Primärionenparameter ein tendenziell ähnliches Verhalten wie die Sekundärionenausbeuten. Typische Abbauwirkungsquerschnitte charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 liegen im Bereich von einigen 10^{-13} cm². Die bei einem Wechsel der Primärionenspezies oder -energie beobachteten Änderungen der Wirkungsquerschnitte sind allerdings mit maximal 1/2 Dekade deutlich kleiner als die für die Sekundärionenausbeute festgestellten Änderungen.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Abhängigkeiten beeinflussen Variationen der Primärionenparameter die als Quotient der Sekundärionenausbeute und des Abbauwirkungsquerschnitts definierte Effizienz E besonders über die jeweiligen Ausbeuteänderungen. Die durch eine Variation der Primärionenparameter verursachten Änderungen der Effizienz können daher mehr als 2 Größenordnungen betragen. Da die Effizienz der aus einer Flächeneinheit beim Abbau einer Monolage detektierten Anzahl an Sekundärionen X_i^q entspricht, sind durch eine geeignete Wahl der Primärionenparameter (hohe Masse, polyatomare Projektile, hohe Energie) beträchtliche Empfindlichkeitssteigerungen möglich.

Anhand der experimentell ermittelten Sekundärionenausbeuten wurde die mittlere Fragmentierung F bestimmt. Diese Größe wurde als der Quotient der Summe aller Sekundärionenausbeuten von Fragmentationen und der Ausbeute des Quasimolekülionensignals definiert. Sie zeigt ein im Verhältnis zur Effizienz E gegenläufiges Verhalten. Der polyatomare Beschuss erhöht somit die Effizienz E für alle Sekundärionen und verschiebt gleichzeitig die Emission in Richtung der Desorption intakter Molekülonen.

Zur Erklärung der Abhängigkeiten der Effizienz und der mittleren Fragmentierung von den Primärionenparametern wird ein einfaches Modell entwickelt. Da das beobachtete Emissionsverhalten durch die Annahme linearer Stoßkaskaden nicht zufriedenstellend erklärt werden kann, wird eine durch einen „molekularen Substrateffekt“ verstärkte kollektive Schwingung vieler Substratome angenommen. Die aus der kollektiven Bewegung des angeregten Substratvolumens abgeleiteten Folgerungen erlauben eine qualitative Einordnung des beobachteten Effizienz- und Fragmentierungsverhaltens.

Basierend auf den Ergebnissen der systematischen Untersuchungen an dem Modellsystem wurden im zweiten Teil der Arbeit an verschiedenen realen Additiv-Polymer-Mischungen die Möglichkeiten und Grenzen des TOF-SIMS-Verfahrens hinsichtlich der Identifizierung, Quantifizierung und Lokalisierung von Additiven untersucht.

Für die Identifizierung wurden zwei Spektrenbibliotheken, ein kommerzielles und ein selbst entwickeltes Datenbankprogramm, eingesetzt. Beide Programme ermöglichen eine rechnergestützte Verwaltung von substanzspezifischen Sekundärionenemissionsmustern, verfolgen jedoch unterschiedliche Ansätze zur Identifizierung unbekannter Oberflächensamensetzungen. Die Erprobung der mit mehr als 50 Additivspektren gefüllten Bibliotheksprogramme an unbekanntem Polymeroberflächen zeigte, dass beide Identifizierungsstrategien eine Bestimmung unbekannter Substanzen erheblich erleichtern.

Die Möglichkeiten der Quantifizierung von TOF-SIMS-Daten wurde an ausgewählten Probensystemen mit bekannten mittleren Volumenkonzentrationen des Additivs im Polymerfestkörper untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass an frisch erzeugten Polymeroberflächen (Mikrotomschnitte) eine quantitative Bestimmung dieser mittleren Additivkonzentrationen möglich ist. Aufgrund dieser Resultate ist zu erwarten, dass auch an realen Polymeroberflächen eine quantitative Bestimmung von Additivkonzentrationen mit der TOF-SIMS erfolgen kann.

Abschließend werden die Möglichkeiten der Lokalisierung von Additiven auf Polymeroberflächen untersucht. Die erreichbare Ortsauflösung ist nicht nur abhängig von den Fokuseigenschaften des Primärionenstrahls, sondern wird vor allem auch von der bei gegebenen Primärionenparametern erreichten Effizienz E der Sekundärionenbildung bestimmt. Die aus analytischer Sicht bestmögliche Lateralaufklärung Δl ist proportional zu $(E(X_i^q))^{-1/2}$. Aus den oben dargestellten systematischen Untersuchungen ergibt sich somit, dass zur optimalen

Abbildung molekularer Oberflächenkomponenten im sub- μm -Bereich eine Anregung mit fokussierten, polyatomaren Primärionenstrahlen sinnvoll ist. Derartige Primärionenstrahlen können z.B. durch eine Au_x -Clusterquelle erzeugt werden. Die im Vergleich zum Ga^+ -Beschuss durch den Einsatz dieser Au_x^+ -Primärionen erreichbaren Empfindlichkeitssteigerungen und die grundsätzlich erreichbare Lateralauflösung Δl werden anhand einer vergleichenden Analyse der Verteilung zweier Additive (GMS, EBA) auf einer realen Polymeroberfläche gezeigt. Zudem werden Strategien vorgestellt, die durch präparative Methoden oder durch die Verwendung von Heteroatomen eine Lokalisierung der Volumenverteilung von Additiven ermöglichen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die TOF-SIMS unter optimierten Beschussbedingungen die Bestimmung der Zusammensetzung und Lateralverteilung organischer Moleküle auf der Oberfläche realer Polymere mit Nachweisempfindlichkeiten im ppm- und Lateralauflösungen im sub- μm -Bereich erlaubt. Der Einsatz fokussierbarer, polyatomarer schwerer Primärionenstrahlen (Au_x^+ -Flüssigmetall-Clusterquelle) ermöglicht eine Lokalisierung von molekularen Komponenten auf Gesichtsfeldern von wenigen μm^2 . Liegen entsprechende Referenzmessungen oder Standards vor, können anhand von TOF-SIMS-Spektren auch quantitative Informationen über die an einer Probenoberfläche vorliegenden Additivkonzentrationen gewonnen werden. Diese Möglichkeit des empfindlichen, lokalisierten Nachweises komplexer molekularer Oberflächenkomponenten macht die TOF-SIMS zu einem einzigartigen analytischen Werkzeug.

7. Literaturverzeichnis

- [1] D. van Leyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis, A. Benninghoven, I.V. Blestos, D.M. Hercules;
J. Vac. Sci. Technol., A7, (1989), 1790.
- [2] S.D. Hanton;
Chem. Rev. 101, (2001), 527-569.
- [3] A. Benninghoven;
Ion Formation from Organic Solids (IFOS II); Hrsg. A. Benninghoven,
Springer Series in Chemical Physics 25, SpringerVerlag, Berlin, (1983), 87.
- [4] D. Stapel, O. Brox, A. Benninghoven;
Appl. Surf. Sci. 140, (1998), 156-167.
- [5] A. Benninghoven, F.G. Rüdener und H.W. Werner;
Secondary Ion Mass Spectrometry; Wiley, Chichester, (1987).
- [6] B. Hagenhoff, R. Kock, E. Niehuis, A. Benninghoven, C. Wünsche, H. Musche;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS VII; Wiley, Chichester, (1990), 371.
- [7] M. Nickolas, R.W. Linton, R.M. Friedman, D. Rading, A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS X; Wiley, Chichester, (1997), 317-320.
- [8] B. Hagenhoff;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS X; Wiley, Chichester, (1997), 81-88.
- [9] A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol. A 3, (1985), 451-460.
- [10] A. Benninghoven;
Z. Naturforsch., 24a, (1969), 859.
- [11] A. Benninghoven;
Chem. Phys. Lett., 6, (1970), 616.
- [12] J. Schwieters, H.G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, J.F. Zehnpfenning,
A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol., A9, (1991), 2864.
- [13] E. Niehuis;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS VIII; Wiley, Chichester, (1992), 269.
- [14] A. Zehnpfenning;
Dissertation, WWU Münster, (1994).
- [15] E. Niehuis, T. Grehl;
TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry;
ISBN 1901019039, IM Publications, Chichester, (2001).
- [16] G. Gillen, S. Roberson;
Rapid Commun. Mass Spectrom. 12, (1998), 1303-1312.
- [17] O. Brox, S. Hellweg, A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XII; Elsevier, Amsterdam, (2000), 777-780.
- [18] P. Sigmund;
Phys. Rev., 184, (1969), 384.
- [19] P. Sigmund;
Phys. Rev., 187, (1969), 768.
- [20] P. Sigmund;
Sputtering by Particle Bombardment I; Hrsg. R. Behrisch, Springer Verlag, Berlin, (1981), 8.
- [21] P. Sigmund;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS IV; Springer Series in Chemical Physics 36,
Springer Verlag, Berlin, (1984), 2.
- [22] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack;
Phys. Rev. B 15, (1977), 2458-2468.
- [23] P. Sigmund;
Rev. Roum. Phys., 17, (1972), 823.
- [24] P. Sigmund;
J. Mat. Sci., 8, (1973), 1545.
- [25] H. J. Whitlow, M. Hautula;
Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc., 78, (1987), 329.
- [26] A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS II; Springer Verlag, Berlin, (1979), 116-121.
- [27] A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS III; Springer Verlag, Berlin, (1982), 438.

-
- [28] A. Benninghoven;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 53, (1983), 85.
- [29] A. Benninghoven;
Ion Formation from Organic Solids (IFOS II); Hrsg. A. Benninghoven,
Springer Series in Chemical Physics 25, SpringerVerlag, Berlin, (1983), 64.
- [30] D. Greifendorf, P. Beckmann, M. Schemmer, A. Benninghoven;
Ion Formation from Organic Solids (IFOS II); Hrsg. A. Benninghoven,
Springer Series in Chemical Physics 25, SpringerVerlag, Berlin, (1983), 118.
- [31] M.W. Thompson;
Phil. Mag., 18, (1968), 377.
- [32] B.J. Garrison;
J. Am. Chem. Soc., 102, (1980), 6553-6555.
- [33] B.J. Garrison;
J. Am. Chem. Soc., 104, (1982), 6211-6217.
- [34] B.J. Garrison;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 53, (1983), 243-254.
- [35] B.J. Garrison;
Nucl. Instr. and Math., B40/41, (1989), 311.
- [36] A. Delcorte, B.J. Garrison;
J. Phys. Chem. B 104, (2000), 6785-6800.
- [37] K.D. Krantzman, Z. Postawa, B.J. Garrison, N. Winograd, S.J. Stuart, J.A. Harrison;
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 180, (2001), 159-163.
- [38] R. Žarić, B. Pearson, K.D. Krantzman, B.J. Garrison;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 174, (1998), 155-166.
- [39] J.A. Townes, A.K. White, E.N. Wiggins, K.D. Krantzman, B.J. Garrison, N. Winograd;
J. Phys. Chem. A 103, (1999), 4588-4589.
- [40] B. Hagenhoff;
Dissertation, WWU Münster, (1994).
- [41] R. Collins;
Radiat. Eff., 98, (1986), 1-20.
- [42] D. van Leyen;
Dissertation, WWU Münster, (1993).
- [43] M. Deimel;
Dissertation, WWU Münster, (1995).
- [44] A. Schnieders, R. Möllers, A. Benninghoven;
Surface Science 471, (2001), 170-184.
- [45] H. Rulle;
Dissertation, WWU Münster, (1996).
- [46] H. Feld;
Dissertation, WWU Münster, (1991).
- [47] B. Hagenhoff;
Diplomarbeit, WWU Münster, (1988).
- [48] B. Hagenhoff, D. van Leyen, E. Niehuis, A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol., A7, (1989), 3056.
- [49] R. Jede;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS VII; Wiley, Chichester, (1989), 169-177.
- [50] C. H. Becker;
Ion Spectroscopies for Surface Analysis; Hrsg. A. W. Czanderna und D. M. Hercules.
Plenum Press, New York, (1991), 273-310.
- [51] F. Bröcker;
Diplomarbeit, WWU Münster, (1994).
- [52] E. Niehuis;
Dissertation, WWU Münster, (1988).
- [53] T. Stephan, J. Zehnpfenning, A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol. A12, (1994), 412.
- [54] H. Greupner, K.H. Krebs;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 13, (1974), 81.
- [55] I.S. Gilmore, M.P. Seah;
Int. J. Mass Spectrom. 202, (2000), 217.

- [56] J.L. Wiza;
Nucl. Instr. Meth. 162, (1979), 587.
- [57] Plano-Katalog Nr. 7, (2001), 185.
- [58] K.H. Krebs;
Fortschritte der Physik 16, (1968), 419.
- [59] H.D. Hagstrum;
Phys. Rev. 96, (1954), 336.
- [60] R.A. Baragiola, E.V. Alonso, J. Ferron, A. Oliva-Florio;
Surface Sci. 90, (1979), 240.
- [61] M. Barat, W. Lichten;
Phys. Rev. A6, (1972), 211.
- [62] J Lindhard, M. Scharff;
Phys. Rev. 124, (1962), 128.
- [63] R.J Beuhler, L. Friedman;
J. Appl. Phys. 48, (1977), 3928.
- [64] E.S. Parilis, L.M. Kishinevskii;
Sov. Phys. Solid State 3, (1960), 885.
- [65] U.A. Arimof, R. Rakhimov;
Izv. Akad. Nauk. (USSR) Phys. Ser. 26, (1962), 1432.
- [66] N.N. Petrov;
Sov. Phys. Solid State 2, (1960), 857.
- [67] U. Fehn;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 21, (1976), 1.
- [68] L.A. Dietz, J.L. Sheffield;
J. Appl. Phys. 46, (1975), 4361.
- [69] E.J. Sternglass;
Phys. Rev. 108, (1957), 1.
- [70] R.J Beuhler, L. Friedman;
Nucl. Instr. Meth. 170, (1980), 309.
- [71] P. Mehadevan, G.D. Magnuson, J.K Layton, C.E. Carlston;
Phys. Rev. 140, (1965), 1407.
- [72] Y. Le Beyec;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 174, (1998), 101.
- [73] E.V. Alonso, R.A. Baragiola, J. Ferrón, M.M. Jakas, A. Oliva-Florio;
Phys. Rev. B22, (1980), 80.
- [74] D. Briggs;
Surf. Interf. Anal. 4, (1982), 151.
- [75] D. Briggs, A.B. Wootton;
Surf. Interf. Anal. 4, (1982), 109.
- [76] K. Seshadri, K. Froyd, A.N. Parikh, D.L. Allara, M.J. Lercel, H.G. Craighead;
J. Phys. Chem. 100, (1996), 1590.
- [77] D. Rading, V. Liebing, G. Becker, H. Fuchs, A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol. A16, (1998), 3449.
- [78] D.A. Hutt, G.J. Leggett;
J. Mater. Chem. 99, (1999), 923.
- [79] D. van Leyen;
Dissertation, WWU Münster, (1993), 29.
- [80] H.U. Müller, M. Zharnikov, B. Völkel, A. Schertel, P. Harder, M. Grunze;
J. Phys. Chem. B 102, (1998), 7949.
- [81] L. Reimer;
Transmission Electron Microscopy; Springer Series in Optical Sciences,
Springer Verlag, (1984), 421.
- [82] H.R. Christen;
Grundlagen der organischen Chemie; Sauerländer Verlag, Aarau, (1977).
- [83] J. R. Fried;
Polymer Science and Technology; Prentice Hall PTR, New Jersey,
ISBN 0-13-685561-X, (1995), 291.
- [84] J. Brandrup; E.H. Immergut
Polymer Handbook; Third Edition 1989, Wiley, ISBN 0-471-81244-7, S. V/22-V/23
- [85] G. Pritchard;

-
- Plastics Additives An A-Z Reference; Hrsg. G. Pritchard, Chapman & Hall, (1998).
- [86] R. Gächter, H. Müller;
Plastics Additives Handbook; Hanser Publishers, München, 4. Edition, (1993).
- [87] S. Al-Malaika;
in Plastics Additives An A-Z Reference; Hrsg. G. Pritchard, Chapman & Hall, (1998), 56.
- [88] R. Möllers, A. Schnieders, G. Kortenbruck, A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS X, Wiley, Chichester, (1997), 943.
- [89] O.W. Hand, T.K. Majumdar, R.G. Cooks;
Int. J. of Mass Spectrom. Ion Proc. 97, (1990), 35-45.
- [90] C.W. Diehnelt, M.J. Van Stipdonk, E.A. Schweikert;
Int. J. of Mass Spectrometry 207, (2001), 111-122.
- [91] I.S. Gilmore, M.P. Seah;
Appl. Surf. Sci. 7547, (2001), 1-12.
- [92] M. Hearn, D. Briggs, I.S. Gilmore, M.P. Seah;
NPL Report DMM(D) No. 185, (1993).
- [93] D. Rading, V. Liebing, G. Becker, H. Fuchs, A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol. A16, (1998), 3449.
- [94] M. Deimel;
Diplomarbeit, WWU Münster, (1989).
- [95] F. Kötter, A. Benninghoven;
Appl. Surf. Sci. 133, (1998), 47-57.
- [96] D. Stapel, A. Benninghoven;
Appl. Surf. Sci. 174, (2001), 261-270.
- [97] W. Szymczak, K. Witmaack;
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 88, (1994), 149.
- [98] W. Szymczak, K. Witmaack;
Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules;
Hrsg. K.G. Standing und W. Ens; Plenum Press, New York, (1991), 123-127.
- [99] E.T. Ada, L. Hanley;
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 174, (1998), 231.
- [100] H.H. Andersen, H.L. Bay;
J. Appl. Phys. 46, (1975), 2416-2422.
- [101] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M.G. Blain,
E.A. Schweikert, G. Ben Assayag, P. Sudraud;
Nucl. Instrum. Methods B 62, (1991), 8.
- [102] A.D. Appelhans, J.E. Delmore;
Anal. Chem. 61, (1989), 1087-1093.
- [103] B. Hagenhoff, P.L. Cobben, C. Bendel, E. Niehuis, A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XI, Wiley, Chichester, (1998), 585-588.
- [104] D. Stapel;
Dissertation, WWU Münster, (2000).
- [105] I.S. Gilmore, M.P. Seah;
Appl. Surf. Sci. 161, (2000), 465-480.
- [106] R.D. Harris, C.W. Diehnelt, M.J. Van Stipdonk, E.A. Schweikert;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XI, Wiley, Chichester, (1998), 463-466.
- [107] C.W. Diehnelt, M.J. Van Stipdonk, R.D. Harris, E.A. Schweikert;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XI, Wiley, Chichester, (1998), 593-596.
- [108] A.D. Appelhans, J.E. Delmore, D.A. Dahl;
Anal. Chem. 59, (1987), 1685-1691.
- [109] M. Schröder;
Diplomarbeit, WWU Münster, (2000).
- [110] E.R. Fuoco, G. Gillen, M.B.J. Wijesundara, W.E. Wallace, L. Hanley;
J. Phys. Chem. B 105, (2001), 3950-3056.
- [111] T.C. Nguyen, D.W. Ward, J.A. Townes, A.K. White. K.D. Krantzman, B.J. Garrison;
J. Phys. Chem. B 104, (2000), 8221-8228.
- [112] J.P. Biersack, L. Haggmark;
Nucl. Instrum. Methods, 174, (1980), 257.
- [113] J.F. Ziegler;
The Stopping Range of Ions in Matter; Vol. 2-6, Pergamon Press, New York, (1977-1985).

- [114] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark;
The Stopping and Range of Ions in Solids; Pergamon Press, New York, (1985).
- [115] C.E. Mortimer;
Basiswissen der Chemie; 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1987).
- [116] D. Rading, R. Kersting, A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol. A 18, (2000), 312-319.
- [117] M.P. Mawn, R.W. Linton, H.G. Cramer, A. Benninghoven;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS VIII; Wiley, Chichester, (1992), 285-288.
- [118] M.P. Mawn, R.W. Linton, S.R. Bryan, B. Hagenhoff, U. Jürgens, A. Benninghoven;
J. Vac. Sci. Technol. A9, (1991), 1307-1311.
- [119] R. Dietrich;
Fresenius J. Anal. Chem. 361, (1998), 692-694.
- [120] B.C. Schwede;
Dissertation, WWU Münster, (2000).
- [121] R. Kersting, A.P. Pijpers, B. Hagenhoff, R. Verlaek, D. Stapel, A. Benninghoven, B.C. Schwede;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XII; Elsevier, Chichester, (2000), 825-828.
- [122] M.J. Walzak, N.S. McIntyre, T. Prater, S. Kaberline, B.A. Graham;
B. A. Anal. Chem. 71, (1999), 1428-1430.
- [123] L. Lianos, Tran Minh Duc, S. Reichmaier, J. Hammond;
Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS IX; Wiley, Chichester, (1994), 468-471.
- [124] A.M. Belu, J. McGinness;
J. Polym. Mater. Sci. Eng. 78, (1998), 80-81.

8. Anhang

8.1 Liste aller untersuchten Polymeradditive

Substanzklasse	Substanz	Substanzklasse	Substanz
Anti-Block Agent	Sipernat	Phenol. Antioxidant	Irganox 1010
Antistatikum	Atmer 129 (=GMS)		Irganox 1019
	Atmer 163		Irganox 1076
Aromatische Amin	Naugard 445		Irganox 1098
	Permanax DPPD		Irganox 1300
Bifunkt. Stabilisator	Irganox 1035		Irganox 1330
	Tinuvin 144		Irganox 245
Flammschutzmittel	2,4,6 Tribromphenol		Irganox 259
	Armostat 2000F		Plastonox 2246
	Decabrombiphenyl		Plastonox 425
	Decabrombiphenyloxid		Santowhite
	Firemaster 680		Sumilizer GA80
	Melaminecyanurat		Tinuvin 120
	Tetrabrombisphenol		Tinuvin 1577
HALS	Chimassorb 944		Tinuvin 234
	Goodrite 3034		Tinuvin 312
	HALS 57		Tinuvin 315
	HMBTAD		Tinuvin 320
	HMBTAD-4 HCL		Tinuvin 326
	HMBTAD-4 Stearat		Tinuvin 327
	Nylostab S-EED		Tinuvin 328
	Tinuvin 622		Tinuvin 350
	Tinuvin 770		Tinuvin P
	Tinuvin 770-2 Butyrat		Topanol CA
	Tinuvin 770-2 HCl	Phosphite	Doverphos S9228
	Uvinul FK4145		Ethanox 398
Lubricant	EBA (=Acrawax)		Irgafos 168 (Phosphat)
	Erucamid		Irgafos 168 (Phosphit)
	Kemamid B		Irgafos PEPQ
	Kemamid E		Triphenylphosphat
	Kemamid P		Ultranox 626
	Kemamid S (=Stearamid)		Ultranox 641
	Kemamid U (=Oleamid)	Enthftungsmittel	AC 316
	Methyl-Stearat		AC 540-A
	N-Stearylerucamid		E-Wachs
Metaldeaktivator	Irganox MD 1024		K-Stearat
	Naugard XL1		Mg-Stearat
Phenol. Antioxidant	Cyanox 1790		Palmitinsäure
	Cyasorb UV 531		Stearinsäure
	Cyasorb UV 5411		Zn-Stearat
	DBPC		Ca-Stearat
	Goodrite 3114	Sulphite	DLTDP
	Hostanox 03		DMTDP
	Ionox 330 chinon		DSTDP

Substanzklasse	Substanz	Substanzklasse	Substanz
Sulphite	Hostanox SE-10	Weitere Additive	Fumarsäure
	Irganox 565		Hydrochinon
	Irganox PS 801		Isophthalsäure
Weitere Additive	4-Aminophenol		Loxiol EP 32
	1,4 Benzochinon		Perkadox 14
	Benzoessäure		Stearylalkohol
	Benzhydrol		Uvitex OB
	DHAZ		ZDEDC
	Diphenylcarbonat		ZDMDC
	Epicote 1007		

8.2 Einfluss von Au_x-Primärionen auf die Sekundärionenausbeute

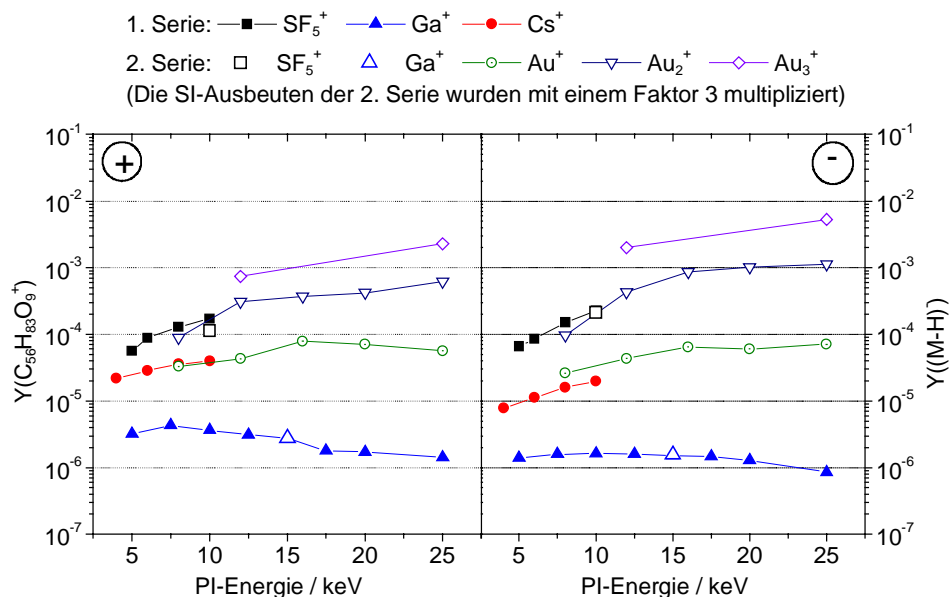


Abbildung 62: Sekundärionenausbeute des Quasimolekülsions (M-H⁻) (1175 u) und des Fragmentions C₅₆H₈₃O₉⁺ (899 u) des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.

		Absolute SI-Ausbeute $Y(X_i^q)$				Relative SI-Ausbeute $Y_r = Y(X_i^q)_{PI} / Y(X_i^q)_{Ga}$				
	Energie / keV	Summenformel	Au ₃ ⁺	Au ₂ ⁺	Au ⁺	Ga ⁺	Au ₃ ⁺	Au ₂ ⁺	Au ⁺	Ga ⁺
pos. SI	12 (Au _x) 12,5 (Ga)	C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺ (899 u)	7,4·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	4,3·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁶	238,7	100,0	13,9	1,0
	25		2,3·10 ⁻³	6,2·10 ⁻⁴	5,7·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1642,8	442,9	40,7	1,0
neg. SI	12 (Au _x) 12,5 (Ga)	M-H ⁻ (C ₇₃ H ₁₀₇ O ₁₂ ⁻ , 1175 u)	2,0·10 ⁻³	4,3·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁶	1250,0	268,8	27,5	1,0
	25		5,3·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	7,1·10 ⁻⁵	8,5·10 ⁻⁷	6235,3	1294,1	83,5	1,0

Tabelle 23: Vergleich des Au_x- und Ga-Beschusses: Absolute und relative Ausbeute Y ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10⁻² m).

8.3 Einfluss von Au_x-Primärionen auf den Abbauwirkungsquerschnitt

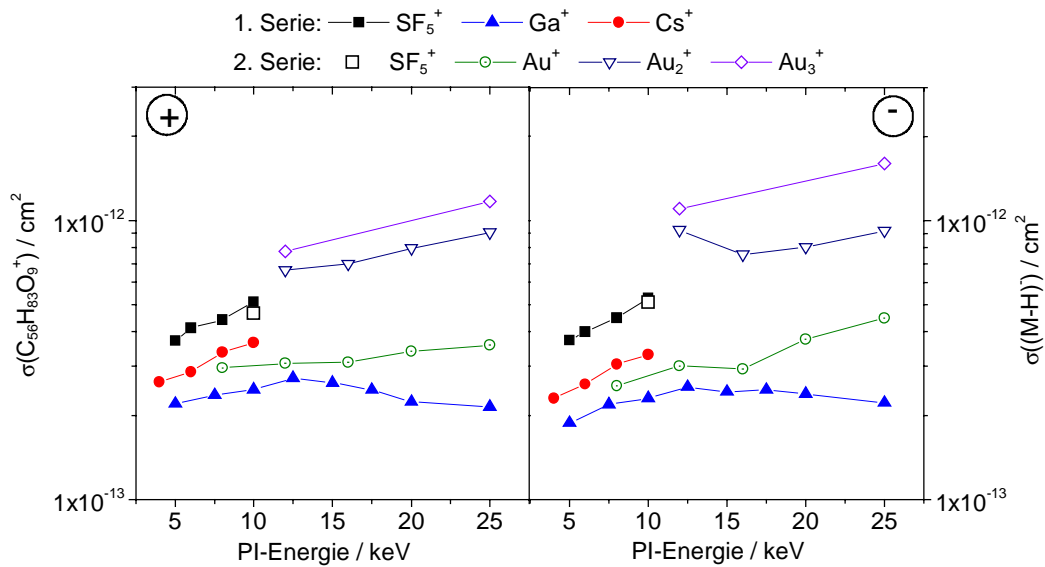


Abbildung 63: Abbauwirkungsquerschnitt σ des Quasimoleküls (M-H) (1175 u) und des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u) des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.

	Energie / keV	Summenformel	Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(X_i^q) / \text{cm}^2$				Relativer Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma_r = \sigma(X_i^q) / \sigma(X_i^q)_{Ga}$			
			Au ₃ ⁺	Au ₂ ⁺	Au ⁺	Ga ⁺	Au ₃ ⁺	Au ₂ ⁺	Au ⁺	Ga ⁺
pos. SI	12 (Au _x) 12,5 (Ga)	C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺ (899 u)	7,8·10 ⁻¹³	6,6·10 ⁻¹³	3,1·10 ⁻¹³	2,7·10 ⁻¹³	2,9	2,4	1,1	1,0
	25		1,2·10 ⁻¹²	9,0·10 ⁻¹³	3,6·10 ⁻¹³	2,2·10 ⁻¹³	5,5	4,1	1,6	1,0
neg. SI	12 (Au _x) 12,5 (Ga)	M-H ⁻ (C ₇₃ H ₁₀₇ O ₁₂ ⁻ , 1175 u)	1,1·10 ⁻¹²	9,2·10 ⁻¹³	3,0·10 ⁻¹³	2,5·10 ⁻¹³	4,4	3,7	1,2	1,0
	25		1,6·10 ⁻¹²	9,2·10 ⁻¹³	4,5·10 ⁻¹³	2,2·10 ⁻¹³	7,3	4,2	2,0	1,0

Tabelle 24: Vergleich des Au_x- und Ga-Beschusses: Absolute und relative Abbauwirkungsquerschnitte σ ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10⁻² m).

8.4 Einfluss von Au_x -Primärionen auf das Fragmentierungsverhalten

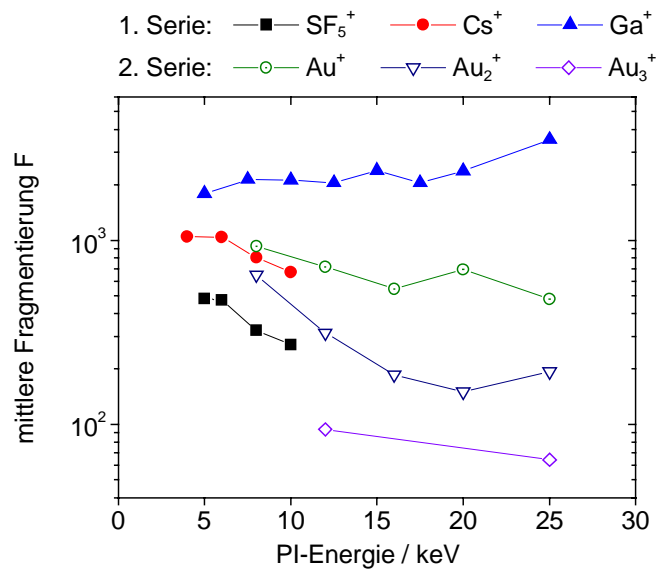


Abbildung 64: Mittlere Fragmentierung F des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.

Energie / keV	Mittlere Fragmentierung F				Relativer Fragmentierung F_r $F_r = F_{PI} / F_{Ga}$			
	Au_3^+	Au_2^+	Au^+	Ga^+	Au_3^+	Au_2^+	Au^+	Ga^+
12 (Au_x) 12,5 (Ga)	94	313	717	2052	0,05	0,15	0,35	1,0
25	64	193	479	3514	0,02	0,05	0,14	1,0

Tabelle 25: Vergleich des Au_x - und Ga-Beschusses: Absolute und relative Fragmentierung F ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Stoßkaskade. Die fett gezeichnete Linie repräsentiert die Primärionenbahn, dünne Linien die Pfade der primären und sekundären Recoil-Atome.	4
Abbildung 2: Energiedeposition durch die SP_n bei senkrechtem Beschuß einer organischen Oberfläche mit 10 keV $^{129}\text{Xe}^+$. r ist der Radius um den PI-Auftreffpunkt, z die Tiefe. Die Zahlenangaben an den Kurven bezeichnen die pro PI deponierte Energiedichte in eV/nm^3	6
Abbildung 3: Darstellung einer statistisch gemittelten Energieverteilung $E(r)$ an der Oberfläche eines molekularen Festkörpers und Verdeutlichung der hieraus resultierenden Zerstäubung. E_B : Bindungsenergie eines Moleküls; E_F : Energie, oberhalb der eine Fragmentierung des Moleküls auftreten kann.....	6
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Sekundärionendetektors nach Niehuis und Abfolge der Wandlungs- und Verstärkungsprozesse.	12
Abbildung 5: Nachweiswahrscheinlichkeit D als Funktion der Elektronenausbeute γ nach Gleichung (15).....	13
Abbildung 6: Pulshöhenverteilung des Photomultiplierausgangssignals (A) und normierte Sekundärionenintensität als Funktion der Diskriminatorschwelle (B) für das Quasimolekülion (M-H) des Irganox 1010 (Verwendete Detektoreinstellungen: Nachbeschleunigung 10 kV; Channelplatespannung: 900 V; Photomultiplierspannung: 1600 V).....	15
Abbildung 7: Elektronenausbeuten atomarer Ionen auf Aluminium als Funktion der Geschwindigkeit.....	16
Abbildung 8: Prinzip der Polymerisation von Polyethylen aus Ethen.	18
Abbildung 9: Strukturformel des Antioxidants Irganox 1010 ($\text{C}_{73}\text{H}_{108}\text{O}_{12}$; 1176 u).	23
Abbildung 10: Prinzip des Spin-Coating.	23
Abbildung 11: Reproduzierbarkeit der Spin-Coating-Präparation auf LDPE. Die Standardabweichungen der normierten Sekundärionenausbeuten einzelner Proben wurde als Fehlerbalken, der Fehler der mittleren SI-Ausbeute aller 3 Proben als grauer unterlegter Vertrauensbereich eingezeichnet.	23
Abbildung 12: Herstellungsprinzip der Additiv-Referenzproben.....	24
Abbildung 13: Mikrotomie dünner Polymerfolien.	25
Abbildung 14: Abbauverhalten charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE (PI: Cs^+ , 4 keV; 0,63 pA).....	26
Abbildung 15: Bestimmung der Rasterfläche nach einer 4 keV Cs^+ -Abbaumessung; gewählte Rasterfläche: $187 \times 187 \mu\text{m}^2$; korrigierte Rasterfläche: $262 \times 219 \mu\text{m}^2$	27
Abbildung 16: Spektrum positiver Sekundärionen einer mikrotomierten additivfreien LDPE-Oberfläche (oben) und einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE (unten) (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $1,25 \cdot 10^8$)....	30
Abbildung 17: Spektrum negativer Sekundärionen einer mikrotomierten additivfreien LDPE-Oberfläche (oben) und einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE (unten) (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $1,25 \cdot 10^8$).	31
Abbildung 18: Abbauverhalten des Irganox 1010-Fragmentions $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$ unter Elektronenbeschuss.	35
Abbildung 19: Elektronenschädigungsquerschnitte σ_e des Irganox 1010-Fragmentions $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+$ als Funktion der Primärelektronenenergie.....	36
Abbildung 20: Verteilung des Elektronenstroms relativ zum Analysezentrum (0,0).	37
Abbildung 21: Räumliche Verteilung des unter realen Analysebedingungen aufgebrauchten Primärelektronenstroms (Die Darstellungen wurden aus den in Abbildung 20 gezeigten Messdaten interpoliert).	37
Abbildung 22: Abbildung einer Irganox 1010-Schicht auf Silizium vor (A) und nach (B) 900 s Elektronenbeschuss (Energie: 30 eV; gepulster Betriebsmodus der Elektronenquelle; Extraction Bias: -20 V; Gesichtsfeld: $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$).	38
Abbildung 23: Einfluss von Sekundärionengeschwindigkeit (A), Microchannelplate-Szintillator-Spannung (B), Photomultiplierspannung (C) und Triggerschwellwert (D) auf den Nachweis charakteristischer Sekundärionen.....	40
Abbildung 24: Absolute (A) und relative (B) Ausbeute charakteristischer Sekundärionen einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).	43

Abbildung 25: Sekundärionenausbeute des Quasimoleküliions (M-H) ⁻ (1175 u) und des Fragmentions C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺ (899 u) des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen. ...	44
Abbildung 26: Absolute (A) und relative (B) Abbauwirkungsquerschnitte charakteristischer Sekundärionen einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10 ⁻² m).....	45
Abbildung 27: Abbauwirkungsquerschnitte σ des Irganox 1010-Quasimoleküliions (M-H) ⁻ (1175 u) und des Fragmentions C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺ (899 u) als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.	46
Abbildung 28: Absolute (A) und relative (B) Effizienz charakteristischer Sekundärionen einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10 ⁻² m).	46
Abbildung 29: Effizienz E des Irganox 1010-Quasimoleküliions (M-H) ⁻ (1175 u) und des Fragmentions C ₅₆ H ₈₃ O ₉ ⁺ (899 u) als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen.	47
Abbildung 30: Relative Sekundärionenausbeuten Y _r positiver Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10 ⁻² m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für verschiedene Primärionentypen (E = 10 keV); (Offene Symbole: Y _r (C _x H _y ⁺); Geschlossene Symbole: Y _r (C _x H _y O _z ⁺); — Fragmentkaskaden Y _r (C _x H _y O _z ⁺) mit x, z: fest).	48
Abbildung 31: Relative Sekundärionenausbeuten Y _r negativer Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10 ⁻² m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für verschiedene Primärionentypen (E = 10 keV); (Offene Symbole: Y _r (C _x H _y ⁻); Geschlossene Symbole: Y _r (C _x H _y O _z ⁻)).	49
Abbildung 32: Relative Sekundärionenausbeuten \check{Y}_r positiver Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10 ⁻² m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für Ga ⁺ -Beschuss energien von 5 keV (Quadrate) und 25 keV (Dreiecke); (Offene Symbole: \check{Y}_r (C _x H _y ⁺); Geschlossene Symbole: \check{Y}_r (C _x H _y O _z ⁺); — Fragmentkaskaden \check{Y}_r (C _x H _y O _z ⁺) mit x, z: fest; --- Trendlinie aller Datenpunkte).	50
Abbildung 33: Relative Sekundärionenausbeuten \check{Y}_r positiver Sekundärionen des Spektrums von Irganox 1010 (10 ⁻² m) auf LDPE als Funktion der Sekundärionenmasse für 4 keV und 10 keV Cs ⁺ - (oben) und 5 keV sowie 10 keV SF ₅ ⁺ -Beschuss (unten); (Offene Symbole: \check{Y}_r (C _x H _y ⁺); Geschlossene Symbole: \check{Y}_r (C _x H _y O _z ⁺); — Fragmentkaskaden \check{Y}_r (C _x H _y O _z ⁺) mit x, z: fest; --- Trendlinie aller Datenpunkte).	51
Abbildung 34: Absolute (A) und relative (B) Fragmentierung einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE in Abhängigkeit vom gewählten Primärion (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10 ⁻² m).....	52
Abbildung 35: Mittlere Fragmentierung F einer Irganox 1010-Schicht auf LDPE als Funktion der Primärionenenergie für verschiedene Primärionentypen und Oberflächenkonzentrationen (Ausgangskonzentrationen der Irganox 1010-Lösung: A: 10 ⁻² m; B: 10 ⁻³ m).....	52
Abbildung 36: Darstellung der minimal benötigten (PEDD _{min}) und maximal zulässigen (PEDD _{max}) Primärelektronendosidichte als Funktion der Primärionendosidichte. Zudem ist das statische SIMS-Limit für den Beschuss mit 10 keV Ga ⁺ und SF ₅ ⁺ (PIDD _{max,PI}) eingezeichnet. Die Schnittpunkte der Geraden definieren den „Arbeitsbereich“, der eine statische Analyse ohne Aufladungsprobleme ermöglicht. Die Stromdichten wurden für eine Analysezeit von 60 s bestimmt.	56
Abbildung 37: Massenabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit von Cr-Clustern für verschiedene Ionenenergien.....	58
Abbildung 38: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y(M-H) des Irganox 1010-Quasimoleküliions und der Nuclear-Stopping-Power SP _n als Funktion der Ga ⁺ -Primärionenenergie. Zusätzlich wurde an die Daten eine Gauss-Kurve angepasst.	66
Abbildung 39: Schematischer Vergleich des mittleren Energieübertrags E _D auf Oberflächenspezies durch den Zerstäubungsprozess in Abhängigkeit vom Abstand r zum Auftreffpunkt des Primärions. Die skizzierten Energieverteilungen gelten für Proben geringer Dichte und berücksichtigen die Eigenarten der atomaren und molekularen Anregung (nähere Informationen finden sich im Text).	69
Abbildung 40: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zerstäubung von Quasimoleküliionen (W _M) und Fragmentionen (W _F) als Funktion der durch den Primärionenbeschuss auf Oberflächenspezies übertragenen Energie E _D (weitere Details siehe Text).	72

Abbildung 41: Schematische Darstellung des beschussinduzierten Energieübertrags E_D auf Spezies an der Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Abstand r zum Primärioneneinschlagpunkt (links) und Wahrscheinlichkeit W_M der Zerstäubung von Quasimolekülonen als Funktion der Energie E_D (rechts).	73
Abbildung 42: Wahrscheinlichkeitsverhältnis W_F/W_M als Maß für die in Abhängigkeit von der Energie E_D zu erwartende mittlere Fragmentierung für den Beschuss mit verschiedenen Primärionen.....	75
Abbildung 43: Spektren positiver Sekundärionen eines Gut-Schlecht-Vergleichs von PVC-Kunststoffteilen (Details siehe Text).	76
Abbildung 44: Spektren negativer Sekundärionen eines Gut-Schlecht-Vergleichs von PVC-Kunststoffteilen (Details siehe Text).	77
Abbildung 45: Spektren positiver (oben) und negativer (unten) Sekundärionen einer LDPE-Folie mit unbekannter Additivkomposition (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $1,87 \cdot 10^8$).	78
Abbildung 46: Maske für die Nominalmassensuche und Substanzdatenblatt der TASCAN-Datenbank.	79
Abbildung 47: Spektren positiver (oben) und negativer (unten) Sekundärionen einer LDPE-Folie (vgl. Abbildung 45) nach erfolgreicher Identifizierung charakteristischer Sekundärionensignale der Polymeradditive Tinuvin 770, Irganox 565 und Cyanox 1790 mit Hilfe der TASCAN-Datenbank. Uncharakteristische Sekundärionen sind mit der Nominalmasse gekennzeichnet (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $1,87 \cdot 10^8$).	79
Abbildung 48: Degradation von Irganox 1010 in Polypropylen. Die obere Bildhälfte zeigt das Spektrum degradiertes Irganox 1010-Moleküle. Zum Vergleich ist in der unteren Bildhälfte das Spektrum des intakten Irganox 1010 dargestellt (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $1,87 \cdot 10^8$).	81
Abbildung 49: Suchergebnisse der ION-TOF-Spektrenbibliothek für die in Abbildung 48 gezeigten Spektren von partiell degradiertem (links) und intaktem (rechts) Irganox 1010 in Polypropylen.	82
Abbildung 50: Summen- und Strukturformeln der Photoantioxidantien Tinuvin 770 und Chimassorb 944.	83
Abbildung 51: Spektrum positiver Sekundärionen einer mikrotomierten PP-Oberfläche (Serie A4). Im Spektrum wurden die zur Quantifizierung verwendeten Tinuvin 770- und Chimassorb 944-Signale sowie das Molekülion des zusätzlich an der Probenoberfläche nachweisbaren Irgafos 168 gekennzeichnet (PI: SF_5^+ 9 keV; PID: $4,12 \cdot 10^{11}$).	83
Abbildung 52: Relative Sekundärionenintensität der Wiederholeinheit des Chimassorb 944 als Funktion der Additivkonzentration in Polypropylen (Details siehe Text).....	84
Abbildung 53: Relative Sekundärionenintensitäten des Quasimolekülions des Tinuvin 770 als Funktion der Volumenkonzentration in Polypropylen.	85
Abbildung 54: Relative Sekundärionenintensitäten der Fragmentionen $C_8H_{14}N^+$ (links) und $C_9H_{18}N^+$ (rechts) des Tinuvin 770 als Funktion der Volumenkonzentration in Polypropylen.....	85
Abbildung 55: Migrationsverhalten von Tinuvin 770 in Polypropylen (Details siehe Text).....	86
Abbildung 56: Effizienz E des Irganox 1010-Quasimolekülions ($M-H^-$) (1175 u) und des Fragmentions $C_{56}H_{83}O_9^+$ (899 u) als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen; (1. Messserie: Daten aus Abbildung 29; 2. Messserie: Nachmessungen; die Daten wurden mit einem Faktor 3 skaliert (Details siehe Text)).....	88
Abbildung 57: Summen- und Strukturformeln des Gleitmittels Glycerolmonostearat (GMS) und des Enthftungsmittels EBA.	89
Abbildung 58: Spektrum positiv geladener Sekundärionen einer Additivmischung aus Glycerolmonostearat (GMS) und EBA auf Polypropylen. (PI: Au^+ 25 keV; PID: $7,49 \cdot 10^7$)... ..	90
Abbildung 59: Vergleichende Darstellung der durch Ga^+ -, Au^+ - und Au_3^+ -Primärionen erreichten Bildqualitäten bei der Analyse von GMS und EBA auf Polypropylen. Die aufgebrachte Primärionendosis betrug in allen Fällen $2,4 \cdot 10^8$ bei einem Gesichtsfeld von $103 \times 103 \mu m^2$. Zur Darstellung wurde eine lineare, thermische Skala verwendet (max. cts.: maximale Intensität im hellsten Pixel; tot. cts.: Gesamtintensität).	91
Abbildung 60: Lokalisierung von Tinuvin 770 auf einer durch einen Kryobrush erzeugten LDPE-Oberfläche. Für die Abbildungen wurden charakteristische Sekundärionen des Tinuvin sowie Kohlenwasserstoffsignale des LDPE aufaddiert. Die Bruchkante zur originalen	

Oberfläche wurde in einem Bild markiert. Zur Darstellung wurde eine thermische Farbskala verwendet (PI: Ga⁺ 25 keV; PID: 2,0·10⁹; Gesichtsfeld: 102 x 102 μm²). 92

Abbildung 61: 3-dimensionale Verteilung des Flammenschutzmittels Decabrombiphenyloxid in LDPE. Zum Vergleich wurde die Verteilung des LDPE-Fragmentions C₃⁻ eingefügt. Zur Erosion der Oberfläche wurde die Cs⁺-Quelle eingesetzt. Zur Analyse wurde die Ga⁺-Quelle im Cross-over-Modus verwendet. Zur Darstellung wurde eine thermische Farbskala verwendet (Analysierte Fläche: 100 x 100 μm²; Analysetiefe: ~3 μm). 92

Abbildung 62: Sekundärionenausbeute des Quasimolekülions (M-H)⁻ (1175 u) und des Fragmentions C₅₆H₈₃O₉⁺ (899 u) des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen. . 104

Abbildung 63: Abbauwirkungsquerschnitt σ des Quasimolekülions (M-H)⁻ (1175 u) und des Fragmentions C₅₆H₈₃O₉⁺ (899 u) des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen. 105

Abbildung 64: Mittlere Fragmentierung F des Irganox 1010 als Funktion der PI-Energie verschiedener PI-Typen. 106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von HDPE und LDPE.....	18
Tabelle 2: Gebräuchliche Additive mit Beispielen.....	20
Tabelle 3: Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysequellen des TOF-SIMS IV.	21
Tabelle 4: Massen, Summenformeln und Strukturvorschläge positiv geladener Sekundärionen des Irganox 1010.....	32
Tabelle 5: Massen, Summenformeln und Strukturvorschläge negativ geladener Sekundärionen des Irganox 1010.....	33
Tabelle 6: Elektronenschädigungsquerschnitte $\sigma_e(X_i^q)$ ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf Silizium für verschiedene Primärelektronenenergien E_{PE}	35
Tabelle 7: Standardeinstellungen des TOF-SIMS IV Flugzeitmassenspektrometers.....	39
Tabelle 8: Eingesetzte Primärionen und ihre relevanten Parameter.....	42
Tabelle 9: Absolute und relative Ausbeuten ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).....	43
Tabelle 10: Absolute und relative Abbauwirkungsquerschnitte σ ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).....	45
Tabelle 11: Absolute und relative Effizienz E ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionen (Primärionenenergie: 10 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).....	47
Tabelle 12: Vergleich der festgestellten Wirkungsquerschnitte für den Beschuss mit Elektronen (20 eV) und monoatomaren Primärionen (10 keV).....	53
Tabelle 13: Zusammenhang von Gesamtelektronenstrom $I_{PE \text{ Gesamt}}$, Elektronenstrom im Sondenbereich $I_{PE \text{ Sonde}}$, Elektronenstromdichte j_e und Halbwertszeiten $T_{1/2}$ im maximalen Analysebereich ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) für die Irganox 1010-Fragmentionen $C_{15}H_{23}O^+$ und $C_{56}H_{83}O_9^+$. (weitere Details siehe Text).....	54
Tabelle 14: Auswirkung der gewählten Detektorparameter auf die Intensität charakteristischer Sekundärionen des Irganox 1010.....	60
Tabelle 15: Fragmentierungsverhalten von Irganox 1010 auf LDPE in Abhängigkeit von der Primärionen-spezies und -energie. Aufgelistet sind: die mittlere Fragmentkaskadensteigung β für $C_xH_yO_z$ mit x, z: konstant; das tendenzielle Verhalten der relativen Sekundärionenausbeuten Y_r mit steigender Sekundärionenmasse (auf- bzw. absteigender Trend: \uparrow bzw. \downarrow); die mittleren Fragmentierungen F und die daraus abgeleiteten relativen Fragmentierungen F_r (nähere Informationen siehe Text).....	62
Tabelle 16: Zusammenfassende Darstellung von Untersuchungen der Fragmentierung organischer Molekülschichten als Funktion der Primärionenparameter (mit steigender PI-Energie zunehmende (abnehmende) Fragmentierungswerte sind mit \uparrow (\downarrow) gekennzeichnet).....	64
Tabelle 17: Nuclear-Stopping-Power SP_n verschiedener Primärionen in Polyethylen ($\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$) für eine Anregungsenergie von 10 keV und Ionenradius R_I	67
Tabelle 18: Probenserien zur Evaluierung der Quantifizierung mit der TOF-SIMS. Bei den Proben handelt es sich um Polypropylenfolien mit unterschiedlichen Volumenkonzentrationen der Additive Tinuvin 770 und Chimassorb 944.....	82
Tabelle 19: Vergleich der mittels TOF-SIMS und HPLC ermittelten Chimassorb-Volumenkonzentrationen in Proben der Serie B.....	84
Tabelle 20: Vergleich des Au_x - und Ga-Beschusses: Absolute und relative Effizienz E ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).....	88
Tabelle 21: Analytisch sinnvolle Lateralauflösung Δl von Irganox 1010-Schichten auf LDPE für verschiedene fokussierbare Primärionenstrahlen (PI-Energie: 25 keV; $\Delta l=(N/E)^{1/2}$ mit $N=4$). ...	89
Tabelle 22: Absolute und relative Ausbeuten Y ausgewählter Sekundärionen von EBA und GMS auf Polypropylen für verschiedene Primärionen. (Primärionenenergie: 25 keV; Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10^{-2} m).....	91

Tabelle 23: Vergleich des Au_x- und Ga-Beschusses: Absolute und relative Ausbeute Y ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10⁻² m)..... 104

Tabelle 24: Vergleich des Au_x- und Ga-Beschusses: Absolute und relative Abbauwirkungsquerschnitte σ ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10⁻² m). 105

Tabelle 25: Vergleich des Au_x- und Ga-Beschusses: Absolute und relative Fragmentierung F ausgewählter Sekundärionen des Irganox 1010 auf LDPE für verschiedene Primärionenenergien (Ausgangskonzentration der Additivlösung: 10⁻² m). 106

Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. Benninghoven, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, gilt mein besonderer Dank. Er hat mir durch seine Unterstützung, durch zahlreiche Diskussionen und wichtige Ratschläge hilfreich zur Seite gestanden.

Frau Dr. Birgit Hagenhoff danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit im Rahmen meiner Tätigkeit in der TASCON GmbH anfertigen zu können. Ferner danke ich Ihr für die vielen engagierten Diskussionen sowie für die Stunden, die sie mit der Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit zugebracht hat.

Herrn A.P. Pijpers, Herrn R. Verlaek, Frau P. Knape, Herrn H. Nelissen und Herrn B. Kip von DSM Research in Geleen, NL danke ich für die Einführung in die „Welt“ der Polymere, die kooperative Zusammenarbeit und vor allem für die Bereitstellung zahlloser Polymerproben, deren Analyse die Grundlage dieser Arbeit bildet. Paul Pijpers danke ich darüber hinaus für seinen engagierten Einsatz und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Frau Elke Tallarek und Frau Renate Kock danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der vielen Messungen. Zudem bin ich ihnen und meinen Kollegen Katharina Schmid und Dr. Derk Rading für ihre Hilfe bei experimentellen Problemen und ihre Diskussionsbereitschaft zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Andreas Schäfer von der NanoAnalytics GmbH danke ich für die vielen Stunden, die er mit mir bei der Präparation verschiedener Polymerfolien zugebracht hat.

Herrn Dr. Ewald Niehuis von der ION-TOF GmbH möchte ich für die Möglichkeit zur Nutzung des ION-TOF TOF-SIMS IV Demonstrationsgerätes danken. Herrn Dr. Felix Kollmer und Herrn Dr. Rudolf Möllers danke ich für die Unterstützung bei der Anfertigung ergänzender Messungen mit der Goldquelle.

Herrn Dr. Thorsten Fladung vom Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung in Bremen gilt mein besonderer Dank für die Endkorrektur dieser Arbeit.

Gabriele danke ich für ihre geduldige Unterstützung.

Abschließend möchte ich mich bei allen nicht genannten Mitarbeitern der ION-TOF GmbH bedanken, die verschiedentlich wertvolle Ratschläge und wichtige Hinweise gaben und nicht zuletzt durch eine freundschaftliche Atmosphäre zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und verwendete Hilfsmittel durch Literaturzitate kenntlich gemacht habe.

Münster, den 08.12.2000
